

Les filières photo- voltaïques

en couches minces et leurs perspectives d'application à l'habitat

Directeur de l'Institut de recherche et de développement sur l'énergie photovoltaïque (CNRS-EDF-Chimie ParisTech), Daniel Lincot est l'initiateur, en 2008, de l'« appel international de scientifiques pour l'accélération du développement de l'énergie photovoltaïque ».

1 Le soleil : sa place dans les sources d'énergie renouvelable

Source de l'énergie photovoltaïque, le soleil est aussi à l'origine de l'énergie hydraulique et de la biomasse (voir le **Chapitre de D. Plée**). Pour comparer la ressource hydraulique, la ressource de biomasse et la ressource solaire proprement dite, il est intéressant de les comparer sur une année et par mètre carré. On passe de 1 kilowatt-heure (kWh) pour l'hydraulique (par m² en considérant que toute cette eau a été utilisée sur 400 mètres de dénivelé) à environ 2 à 5 kWh pour la biomasse, en considérant de 2 à 10 tonnes de matière sèche produite par hectare.

Lorsque l'on regarde l'énergie qui nous arrive directement du soleil par m², c'est 1 000 à 2 000 fois plus, c'est-à-dire 1 à 2 MWh par mètre carré et par an ! On peut récupérer 70 % de cette énergie sous forme de chaleur grâce au solaire thermique : cela représente donc pratiquement une ressource de 1 MWh/m²/an. Dans le cadre du solaire photovoltaïque, avec des rendements de conversion de 10 à 20 %, ce sont 100 à 200 kWh/m²/an que l'on peut récupérer directement sous forme électrique... Il est donc intéressant de méditer et de discuter sur la comparaison de ces ressources énergétiques que la nature peut nous offrir en une année, montrant

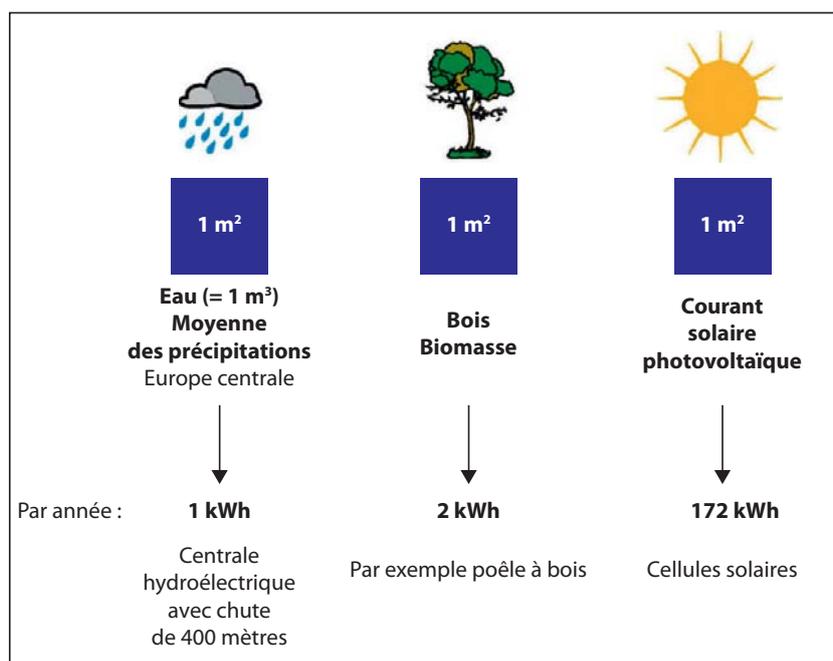


Figure 1

Que nous offre la nature en une année ?

de façon claire l'intérêt de la conversion directe de l'énergie solaire, en particulier photovoltaïque (Figure 1).

Un autre point souvent négligé, et qui fausse la plupart du temps la perception de l'intérêt du solaire, est la difficulté de se rendre compte de ce que représentent des puissances exprimées en kilowatt ou des énergies exprimées en kilowatt-heure. L'éclairement solaire de référence, celui qui arrive sur terre en plein midi en plein soleil, est de 1 000 W/m²... Cela représente l'équivalent de quelques lampes halogènes de forte puissance. Sur un an, chaque m² reçoit environ 1,3 MWh à Paris par an, soit l'équivalent d'un baril de pétrole (159 litres) ; cela représente des quantités d'énergie énormes. Même en France, pour un rendement photovoltaïque classique de 10 % (voir le Chapitre de D. Plée), la production électrique actuelle de 550 térawatt-heure¹ peut

1. 1 térawatt-heure (TWh) = 1 000 GWh = 1 000 000 000 kWh.

être produite avec une surface de 5 000 km², alors que la surface des infrastructures (toits, routes...) en France potentiellement équipables en panneaux solaires est évaluée à 30 000 km².

Ces éléments quantitatifs de discussion montrent donc, comme il est souligné dans le *Chapitre de D. Quénard*, qu'une politique volontariste de génération d'électricité, sous forme notamment d'équipements de toitures ou/et de façades, pourrait contribuer à une part importante de l'électricité européenne

2 Les filières photovoltaïques

2.1. Les principes théoriques

La Figure 2 rappelle le processus d'absorption de la lumière par un matériau. Quand un photon interagit avec un électron impliqué dans les liaisons chimiques entre les atomes, il le fait passer de son niveau d'équilibre (niveau occupé de la bande de valence) à un niveau excité d'énergie supérieure (niveau inoccupé de la bande de conduction). L'électron revient ensuite à l'équilibre sur son niveau initial en réémettant l'énergie absorbée, qui peut être sous forme de chaleur, de lumière, d'énergie chimique – comme dans le cas de la photosynthèse (voir le paragraphe 5, *Encart « La photosynthèse : des cellules végétales aux cellules photovoltaïques »*) –, ou d'énergie électrique si l'on arrive à la récupérer. Dans ce dernier cas, on parle d'énergie photovoltaïque.

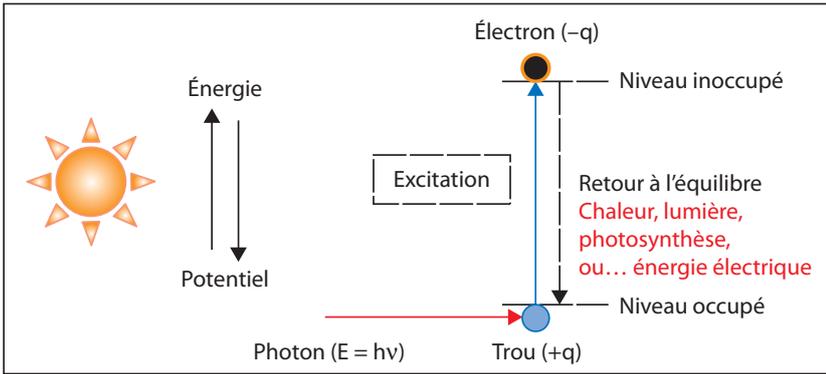


Figure 2

Processus d'absorption de la lumière dans un matériau. Quand un photon lumineux interagit avec un électron sur son niveau occupé de la bande de valence, il le fait passer sur un niveau inoccupé de la bande de conduction, en laissant une place vide dans la bande de valence (appelée trou). L'électron revient à son état d'équilibre en réémettant l'énergie absorbée sous diverses formes possibles. L'énergie est souvent indiquée en électron-volt (eV), 1 eV représentant 1 électron excité sous 1 volt, soit $1,6/10^{-19}$ joules.

Comme expliqué dans le **Chapitre de D. Plée** (dans l'**Encart : « Les panneaux photovoltaïques, ou comment transformer la lumière en électricité ? »**), dans le cas d'une jonction p-n d'un semi-conducteur, il y a création

d'une paire électron-trou sous l'action d'un photon, le trou étant l'équivalent d'une charge positive. Sous l'action du champ électrique ainsi créé à l'interface n-p, il y a séparation des charges et création d'un photo-courant (**Figure 3**).

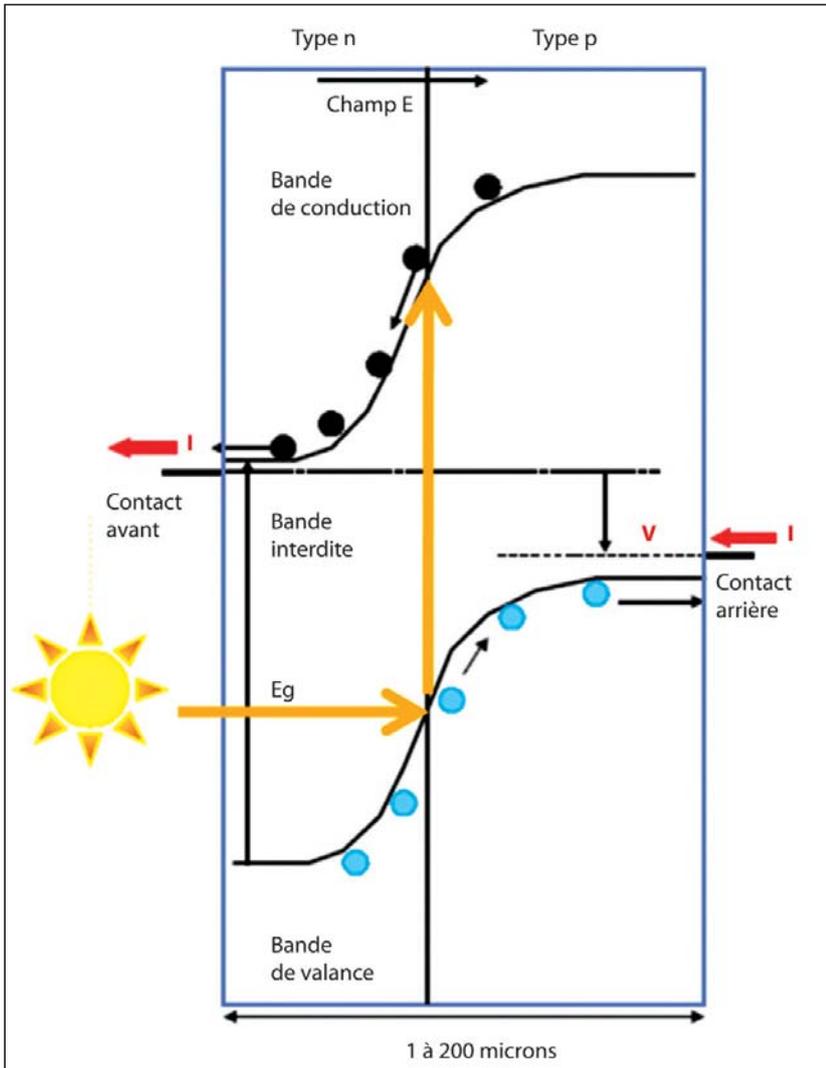


Figure 3

Comment le soleil génère-t-il un photo-courant dans un semi-conducteur ? Quand le photon lumineux percute le matériau, il se crée une paire électron-trou. Cette paire électron-trou (également appelés excitons) peut ensuite se séparer grâce au champ électrique, ce qui va générer un photo-courant dans le matériau. Grâce au potentiel électrique également créé, on peut recueillir la puissance électrique : c'est la conversion photovoltaïque.

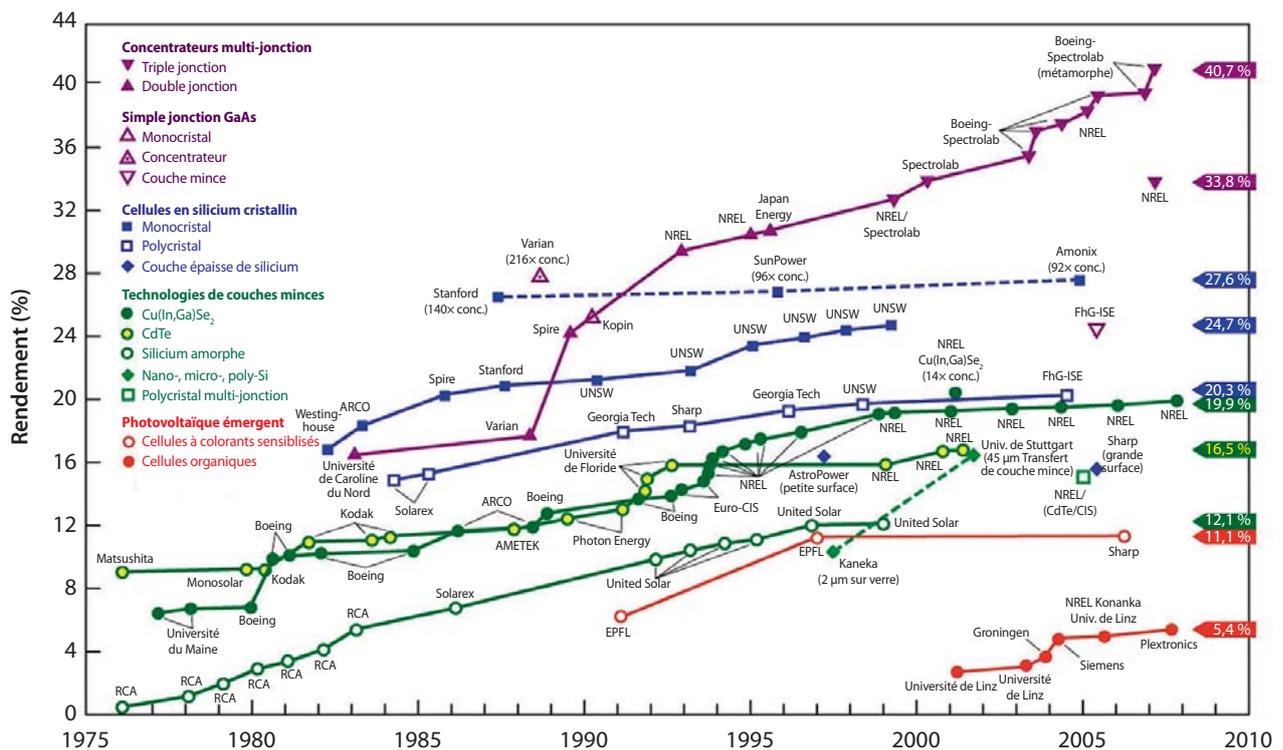


Figure 4

Les filières photovoltaïques les plus efficaces.

2.2. Les filières photovoltaïques

La **Figure 4** résume l'évolution des différentes filières photovoltaïques depuis le démarrage il y a bientôt soixante ans. Les principales filières actuellement commercialisées, détaillées dans le **Chapitre de D. Plée**, sont basées sur le silicium, celles au silicium cristallin pouvant atteindre des rendements de 25 % (en bleu sur la **Figure 4**) ; elles représentent 80 % du marché.

Ce chapitre sera plus spécifiquement consacré aux filières couches minces, actuellement en plein développement, dont les rendements peuvent aller de 11 à 20 % (**Figure 4**).

Les structures de base des principales filières photovoltaïques actuelles et leurs parts du marché en 2009 sont résumées dans la **Figure 5**. Les autres filières en cours de développement seront dé-

crites en fin de chapitre : les cellules à colorant, dites « de Grätzel » et les cellules organiques.

Les filières couches minces représentent 17 % du marché et sont issues des technologies du revêtement de différents supports : revêtements sur du verre, sur des métaux, sur des plastiques ; ce sont des accumulations de couches minces de quelques microns d'épaisseur que l'on peut classer en trois grandes catégories : les cellules basées sur le silicium amorphe – ce sont les cellules utilisées dans les calculatrices –, les cellules basées sur du tellure de cadmium (TeCd), et enfin celles basées sur un alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (Cu(In,Ga)Se₂, noté CIGS). Il faut souligner qu'en quelques années, cette dernière filière a beaucoup progressé pour atteindre des rendements de 20 % en laboratoire.

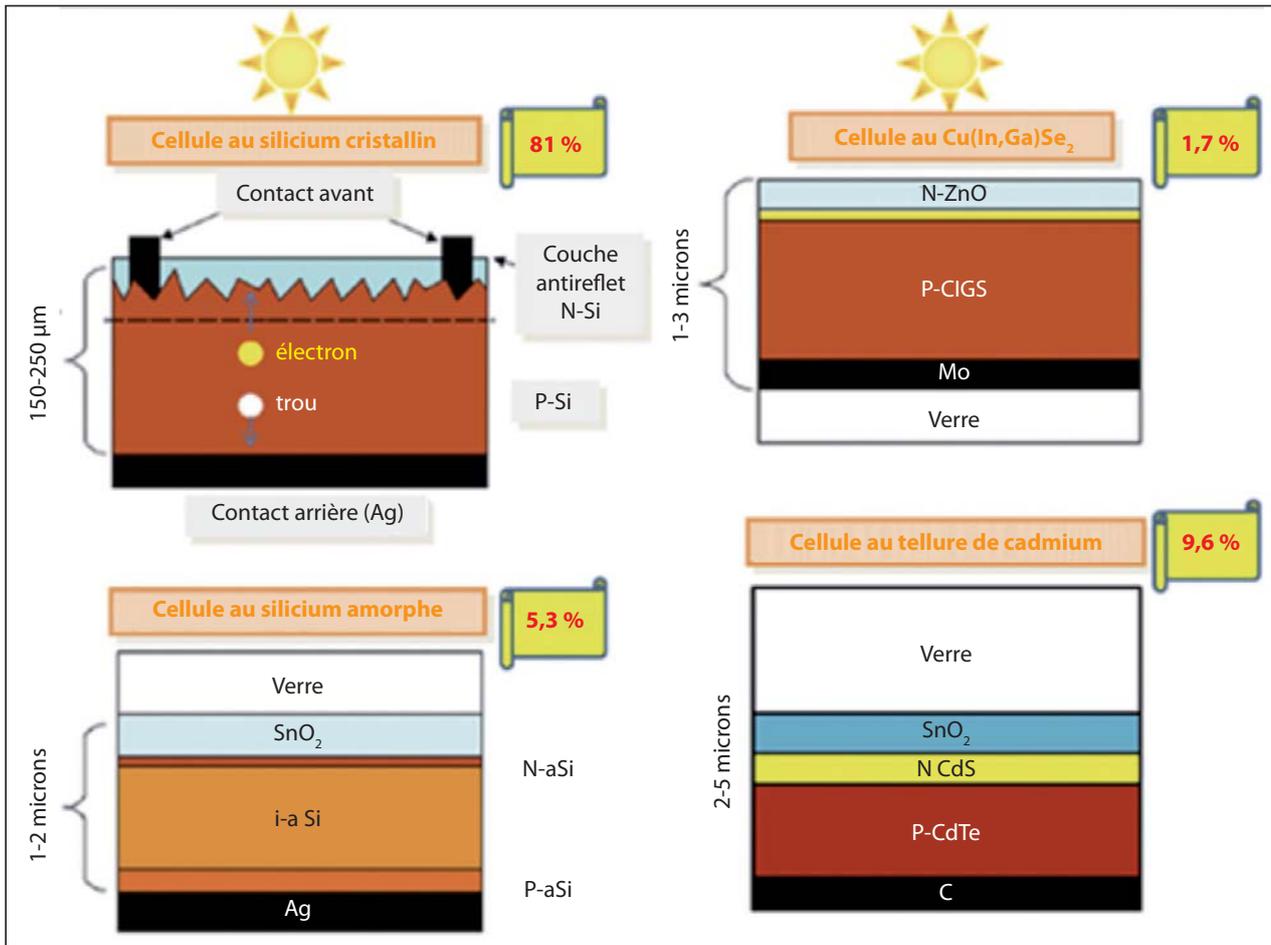


Figure 5

Structure de base des principales filières photovoltaïques actuelles et leurs parts du marché.

3 La filière photovoltaïque au silicium en couches minces

La première basée sur le silicium amorphe (a-Si) fut découverte dans les années 1970 et développée en France par Lionel Solomon, académicien et directeur de recherche émérite au Centre national de la recherche scientifique (CNRS), dans son laboratoire de l'École polytechnique. Cette filière représente actuellement 5 % de la production et produit des cellules dont le rendement est de

l'ordre de 6 à 8 %. Elle a longtemps servi des « niches » d'applications comme les calculatrices (Figure 6).

3.1. Les technologies de dépôt des couches minces de silicium

Il existe deux versions de cellules couches minces au silicium : la version simple, dite monojonction, et la version dite multijonctions où l'on superpose deux jonctions simples pour augmenter le rendement, l'une qui fonctionne bien aux courtes longueurs d'onde et l'autre aux

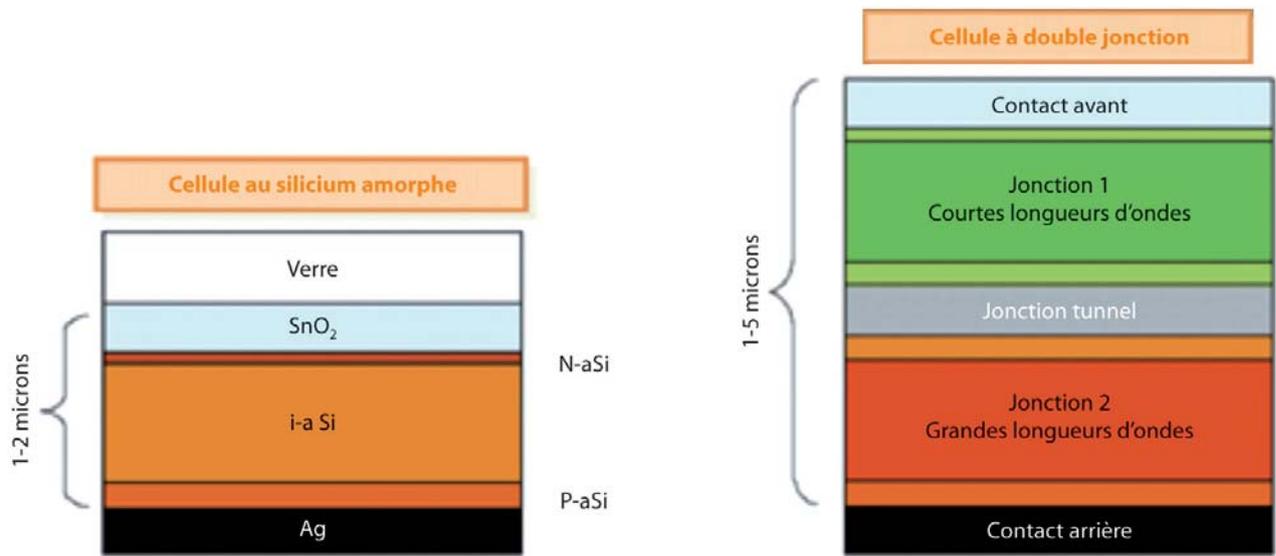


Figure 6

La filière silicium couches minces : la filière « historique ». Les cellules sont obtenues par dépôt des couches par plasma à partir de silane et d'hydrogène.

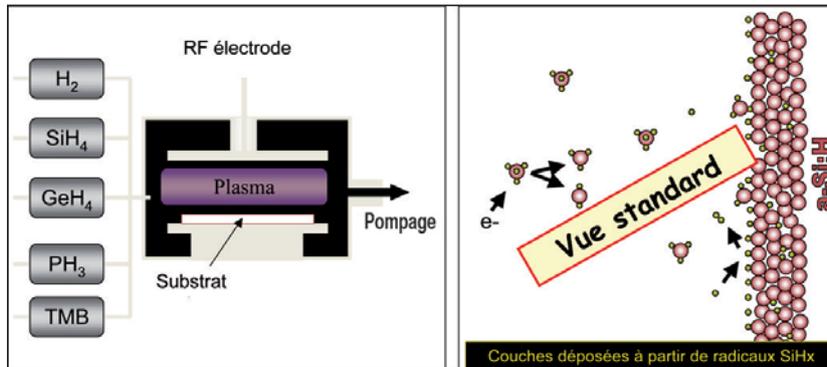


Figure 7

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (« plasma enhanced chemical vapor deposition », PECVD) est la méthode de dépôt des cellules photovoltaïques la plus courante. Ici, est représenté le dépôt de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

grandes longueurs d'onde. Cela permet d'atteindre des rendements plus élevés (environ 10 %). Il existe même des versions triple jonctions.

La chimie intervient au niveau des technologies des dépôts. Ces dépôts sont réalisés en phase vapeur par plasma², technologie utilisée aussi pour la fabrication des écrans

2. Le plasma est un état de la matière constitué partiellement ou totalement de particules ionisées mais globalement neutre, issues de l'excitation en radiofréquence d'un gaz (souvent de l'argon).

plats. Ce dépôt chimique part d'hydrures (molécules représentées à gauche sur la **Figure 7**), qui, après décomposition sous l'action du plasma, permettent de déposer sélectivement du silicium dopé n ou p (grâce à l'introduction d'un peu de phosphore ou de bore respectivement) sur des substrats supports (à droite de la **Figure 7**) à très basse température. Cette technologie de revêtement est très utilisée dans l'industrie électronique.

Le Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM) de l'École Polytechnique, qui vient de créer le groupe « nano-PV » en partenariat avec la société Total, développe des recherches sur des cellules basées sur des polymorphes³ de silicium amorphe, qui, comme on le voit sur la **Figure 8**, atteignent

3. Le polymorphisme est la faculté d'une substance à cristalliser dans plusieurs structures différentes dans les conditions ambiantes. Dans le cas du silicium, c'est un mélange de silicium amorphe et de nanoparticules de silicium cristallin.

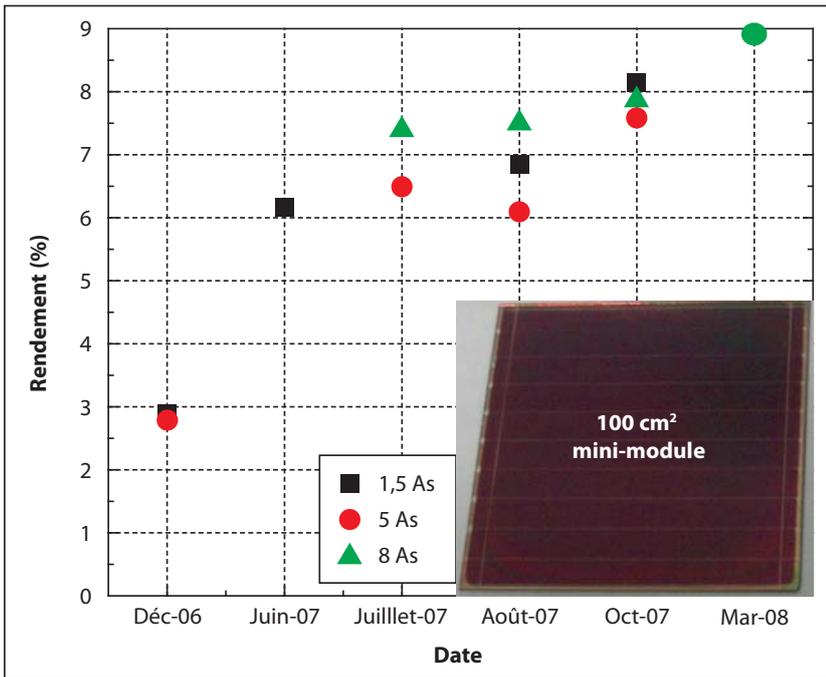


Figure 8

De récents progrès ont été réalisés sur des mini-modules photovoltaïques en silicium en couches minces hydrogéné. Ce graphe montre la progression des résultats obtenus au Laboratoire de physique des interfaces et couches minces (LPICM) de l'École polytechnique, en fonction de la vitesse de dépôt que l'on cherche à augmenter au maximum.

8 à 9 % de rendement en fonction de la vitesse de dépôt (en Angström par seconde).

Au commencement des études sur la chimie des dépôts assistés par plasma, la croissance du dépôt s'effectuait atome par atome. L'une des découvertes majeures a été d'augmenter la vitesse de croissance du dépôt en générant en phase vapeur de petits « clusters » (paquets de molécules représentés en bleu à gauche dans la Figure 9), avant de les déposer ensuite sur la surface. On obtient dans ce cas des nanocristaux de silicium au sein d'une matrice

amorphe. Cette technologie est actuellement en pleine extension et correspond à des perspectives d'augmentation de rendement importantes (Figure 9).

3.2. L'intégration des cellules couches minces dans l'habitat

3.2.1. La moquette photovoltaïque

Les moquettes photovoltaïques sont des modules photovoltaïques flexibles et légers, réalisés à partir de revêtements déposés comme nous l'avons vu précédem-

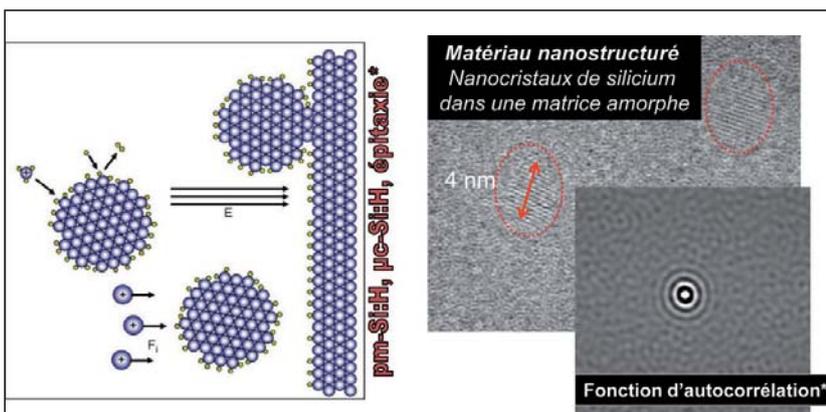


Figure 9

Dépôt par plasma de silicium hydrogéné polymorphe (pm-Si:H) par formation de nanocristaux/ clusters. À gauche : principe du dépôt. À droite : vue au microscope électronique à transmission d'un grain de silicium cristallin dans une matrice de silicium amorphe.

* L'épitaxie (« épi » = sur ; « taxis » = arrangement) est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant des éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins.

** L'autocorrélation est un outil mathématique permettant de détecter des régularités dans des signaux périodiques perturbés par beaucoup de bruit.

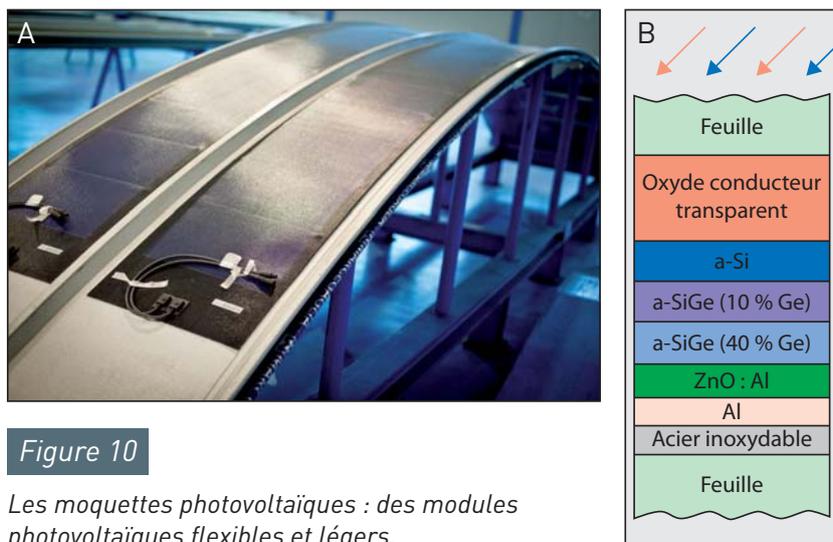


Figure 10

Les moquettes photovoltaïques : des modules photovoltaïques flexibles et légers.

ment, à basse température, avec des méthodes dites « rouleau sur rouleau », qui permettent de couvrir des kilomètres carré de toiture.

La technique est assez complexe ; on voit sur la **Figure 10A** que l'on part d'un rouleau de feuille d'inox à la surface de laquelle sont déposées plusieurs couches successives (**Figure 10B**). Bien que le dépôt de chaque couche nécessite la maîtrise de problèmes chimiques délicats, on sait maintenant produire et commercialiser ce type de produit à grande échelle.

Un exemple de l'application datant de dix ans (pionnière à son époque) de ces « moquettes solaires » est repré-

senté sur la **Figure 11** ; elle permet d'avoir un retour d'expérience intéressant de cette technologie implantée dans des conditions climatiques pourtant assez rigoureuses.

3.2.2. Les panneaux photovoltaïques en verre

Comme il est montré dans le **Chapitre de J. Ruchmann**, le développement de l'utilisation du verre en architecture explique sans doute le développement actuel des technologies couches minces sur verre. Sur la **Figure 12**, on peut voir un exemple d'assemblage de modules de silicium amorphe qui possèdent un rendement de 6 %. Ce type de module est le résultat de la collaboration des spécialistes du photovoltaïque avec l'industrie du verre et les industriels du bâtiment. Récemment des modules de très grande taille, de près de 6 m², ont été faits d'un seul tenant !

4 Les nouvelles filières couches minces

4.1. La filière au tellurure de cadmium

Cette filière est en plein développement : d'abord négligeable en 2005, elle a pris une

Figure 11

Maison de Jacques Dupin (Les Houches), utilisant des panneaux solaires en silicium amorphe.





Figure 12

Intégration de cellules photovoltaïques au silicium en couches minces dans un vitrage.

part importante du marché en 2009. L'entreprise qui l'a développée (First Solar⁴) est devenue leader mondial. Ces cellules couches minces atteignent déjà des rendements de 11 % en production industrielle et de 16,5 % en laboratoire.

Ces cellules sont constituées d'un empilement de couches minces sur un substrat de verre (Figure 13). L'intérêt dans cette technologie – et ce qui explique son succès – est que les procédés de dépôts sont extrêmement rapides (de quelques secondes à quelques minutes), ce qui permet d'atteindre des débits de production importants et donc de diminuer les coûts de production (moins de 1 dollar par watt). L'arrivée de cette technologie a marqué une véritable rupture dans la compétitivité du photovoltaïque.

Il existe de nombreux exemples d'intégration de ces cellules couches minces sur verre à grande échelle sur des bâtiments (usines, stade

de football...). Beaucoup de fermes solaires sont aussi basées sur cette technologie, dont une à Perpignan en France (Figure 14).

4.2. La filière au diséléniure de cuivre et d'indium (filière CIS)

Cette filière devrait beaucoup se développer car les cellules basées sur le même système de couches minces atteignent en laboratoire des rendements de plus de 20 %. Les modules de production industrielle ont des rendements pouvant atteindre 13 %, mais cette production encore

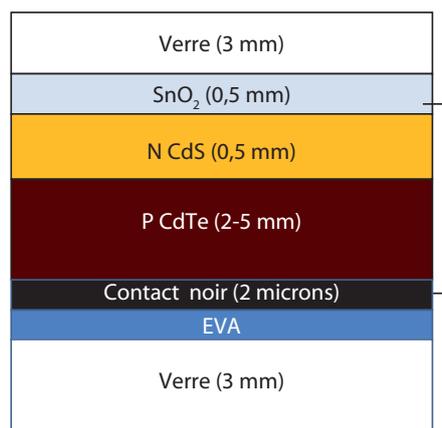


Figure 13

La filière tellure de cadmium : la filière « star ». EVA : plaque d'acétate de vinyle.

4. www.firstsolar.com



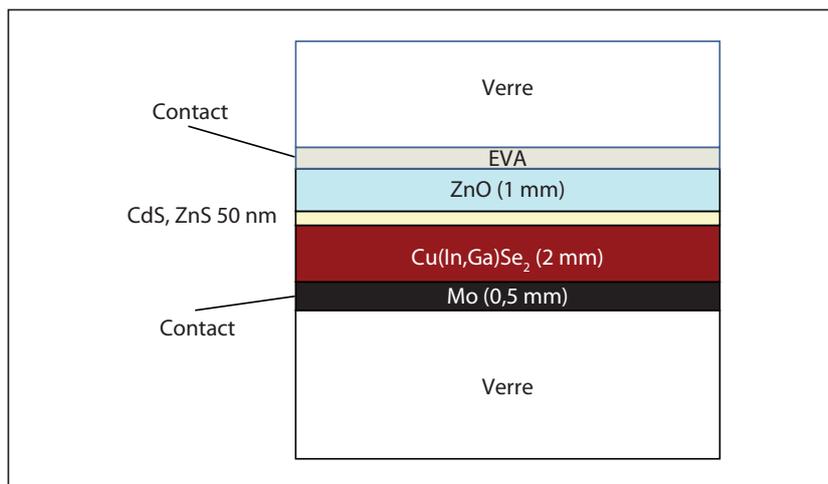
Figure 14

Intégration de cellules photovoltaïques couches minces sur verre dans un stade de football (A : Stade Marcantonio-Bentegodi à Vérone, Italie), des toits d'usines aux États-Unis (B : Fontana, Californie et C : Perrysburg, Ohio), et dans des fermes solaires (D : Sarnia en Ontario, Canada et E : Karlstadt-Laudenbach, Allemagne).

naissante (1,7 % du marché) est en plein développement.

Ces cellules utilisent des matériaux polycristallins, remplis de défauts, de joints de grains, des matériaux auxquels les spécialistes du photovoltaïque n'auraient pas accordé le moindre intérêt quelques années auparavant. Pourtant, par le miracle de la compréhension de la chimie de ces matériaux et de leurs interfaces très complexes, cela fonctionne et même très bien ! La **Figure 15** montre la composition des diverses couches d'une cellule de ce type.

Il est intéressant de regarder les progrès apportés par la recherche à la progression des rendements de cette filière depuis son démarrage dans les années 1976 aux États-Unis, à l'Université du Maine. À cette époque, seuls les scientifiques du domaine spatial s'y intéressaient (Boeing en particulier). La **Figure 16** montre que le gain de rendement se fait par sauts de 1 à 2 %, suivis d'un pallier pendant parfois deux à cinq ans : chaque rupture correspond à un changement dans la composition du matériau semi-conducteur, cœur du système (par exemple, on ajoute du gallium), ou un changement du système (procédés de dépôts), lui-même suivi par quelques années de consolidation de la découverte. Le groupe européen EuroCIS, auquel a participé notre laboratoire, est associé à la rupture majeure effectuée dans les procédés de dépôts à partir des années 1995. Aujourd'hui, nous obtenons des rendements de 20,3 %, c'est-



à-dire équivalents à ceux du silicium polycristallin.

Figure 15

La filière au diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), la « future championne » ?

4.3. Le rôle de la chimie dans le développement des nouvelles filières CIS

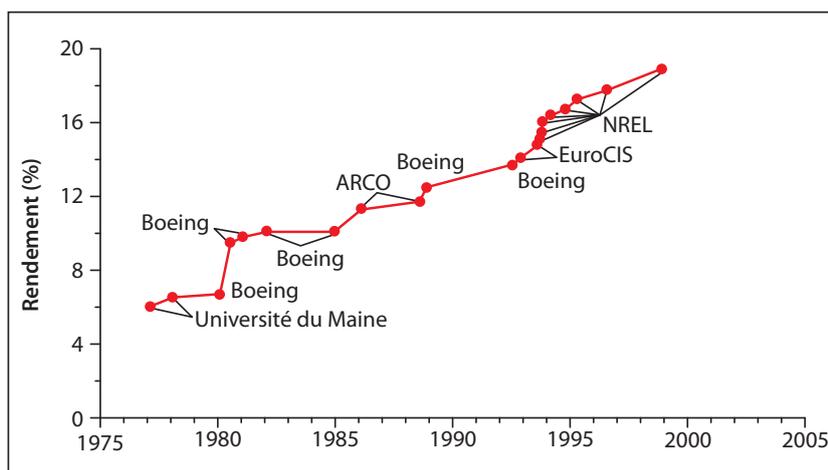
La chimie a joué un rôle particulièrement important dans les progrès de la filière CIS au niveau des matériaux semi-conducteurs, de la métallurgie et des technologies couches minces.

4.3.1. Mise au point du matériau semi-conducteur

C'est « une affaire de famille », dans le sens où la mise au point a été réalisée grâce à la collaboration de nombreux chercheurs spécialistes d'une famille de matériaux que l'on appelle les chalcopyrites (par

Figure 16

Un long chemin vers les sommets !



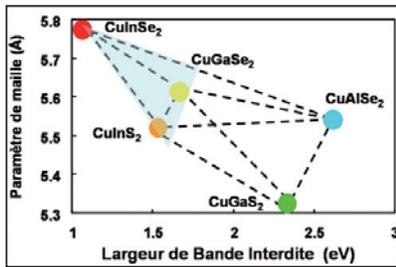


Figure 17

La famille des matériaux chalcopyrites : une affaire de famille. Cette figure montre en abscisse la largeur de bande interdite, c'est-à-dire la distance entre la bande de valence et la bande de conduction (voir la Figure 3). Les couches les plus efficaces sont : $Cu(In,Ga)Se_2$ et $CuIn(S,Se)_2$.

référence au minéral $CuFeS_2$). Les chercheurs de ce domaine ont trouvé des compositions qui donnaient de meilleurs résultats que d'autres et ont peu à peu mis au point les couches de compositions les plus efficaces ($Cu(In,Ga)Se_2$ et $CuIn(S,Se)_2$), notamment quand on ajoute un peu de gallium à la place de l'indium (Figure 17).

Par ailleurs, la mise en module des technologies couches minces n'est pas basée sur la mise en série de « galettes » collées les unes à côté des autres, comme c'est le cas dans les technologies silicium classique (décrites dans le Chapitre de D. Plée). Dans le cas des modules couches minces, tout cela est fait directement sur le panneau en isolant de fines bandes, souvent grâce à des lasers, qui sont ensuite connectées en série les unes aux autres, comme le montre la Figure 18. On appelle cela la connexion « monolytique ». La connexion

série permet d'augmenter la tension délivrée par le module en additionnant les tensions élémentaire produites par chaque cellule (ici par chaque bande) (Figure 18).

Cette spécificité dans la technique de production des cellules couches minces permet une grande flexibilité dans les modèles de cellules produites et une grande adaptabilité aux besoins selon le domaine d'application, à l'image du sur mesure dans la grande couture !

4.3.2. Revêtements pour une meilleure intégration esthétique dans l'habitat

Les applications dans le domaine de l'habitat sont très intéressantes. La Figure 19 montre un exemple d'intégration architecturale réussie avec des modules d'aspect très homogène du type velours noir. L'innovation ici vient également de la toiture concave.

Les exemples de façades sont également intéressants avec une combinaison de panneaux de type velours noir avec un fond bleu vif (Figure 20). On voit également de plus en plus de toitures entières réalisées sur des maisons individuelles avec ce type de panneaux en couches minces comme le montre le modèle de la Figure 21.

L'un des points clés pour améliorer la palette des possibilités esthétiques de l'intégration architecturale est de s'affranchir de la couleur sombre des panneaux et de disposer d'une palette de couleurs plus larges : de premières réalisations concrètes commencent à apparaître, qui

Figure 18

La connectique « monolytique » des panneaux en couches minces.

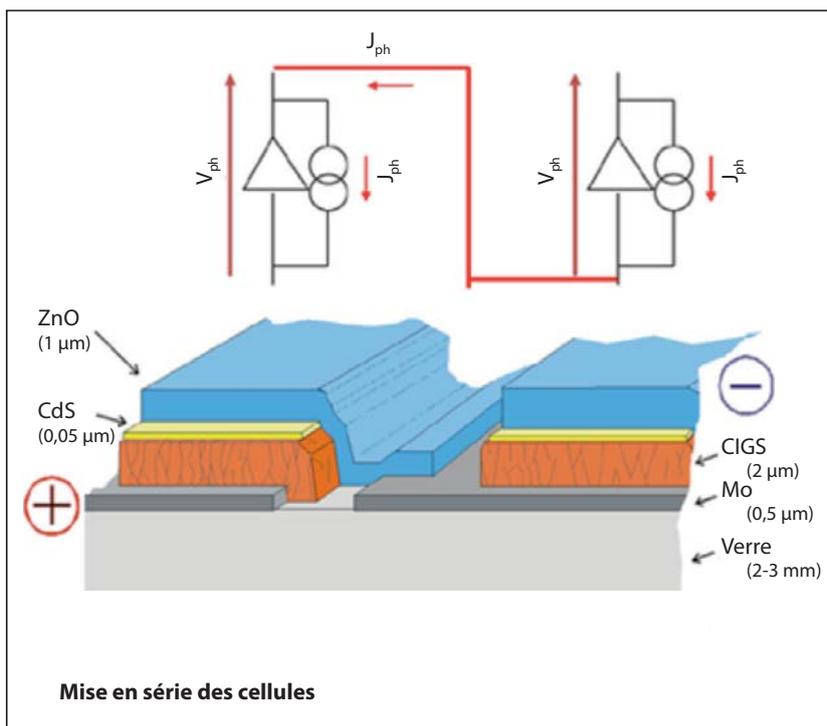




Figure 19

Intégration de cellules photovoltaïques dans l'architecture. Façade de l'Institut Ferdinand Braun à Berlin (Allemagne).

utilisent l'effet optique d'interférences lumineuses dans des couches supplémentaires déposées sur le module. Cela permet de changer la couleur du panneau et de mieux l'harmoniser à l'ensemble extérieur comme le montrent de premiers tests (**Figure 22**).

4.3.3. Procédés d'élaboration

Les chimistes ont non seulement travaillé à la recherche de matériaux CIGS performants, mais aussi à la mise au point de procédés d'élaboration moins coûteux et mieux adaptés à la réalisation de grandes surfaces. En quelques années, on est passé des méthodes physiques de dépôt sous ultraviolette (PVD) à des méthodes chimiques comme la sérigraphie ou l'électrodépôt. Ces procédés de dépôt à la pression atmosphérique sont non seulement moins coûteux à mettre en œuvre, mais permettent de préparer de plus grandes surfaces : le film de précurseur est déposé puis recuit pour obtenir le film fonctionnel (**Figure 23**).

Cette chimie est très proche de la chimie des encres : la rhéologie, l'encrage puis la sérigraphie sont les étapes successives à optimiser pour réaliser les nouveaux panneaux photovoltaïques, qui peuvent alors atteindre, suivant le substrat, des rendements très intéressants (**Tableau 1**).

Tableau 1

Rendements des panneaux photovoltaïques au CIGS préparés par sérigraphie en fonction des substrats utilisés. Source : ISET.

Substrat	Rendement
Verre	13,6 %
Feuille de molybdène	13,0 %
Feuille de titane	9,5 %
Film en polyimide	9,3 %



Figure 20

Façade avec panneaux solaires en CIGS à Widderstall (Allemagne).

Figure 21

Intégration de cellules CIGS à un toit près d'Osnabrück (Allemagne).



Figure 22

Cellules photovoltaïques couches minces colorées sur la façade de démonstration à Widderstall (Allemagne).



Figure 23

Principe des méthodes atmosphériques (sérigraphie et électrodépôt) en deux étapes pour l'élaboration de cellules photovoltaïques CIGS (gauche). Exemple de préparation par sérigraphie

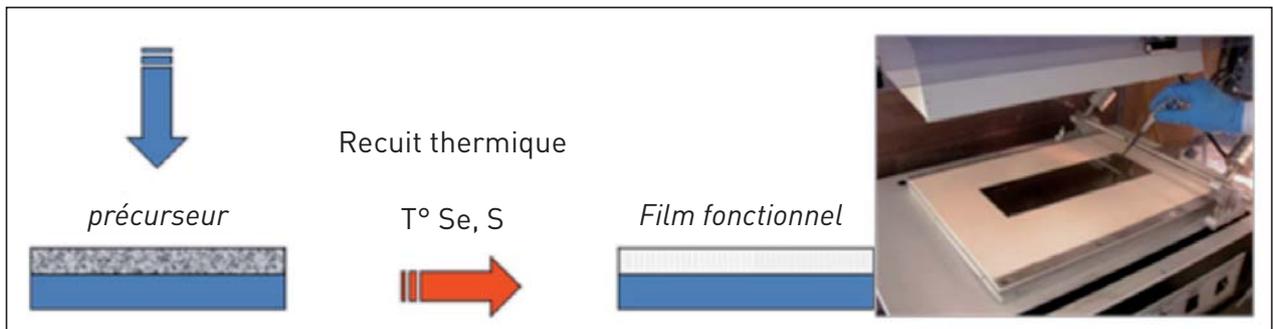
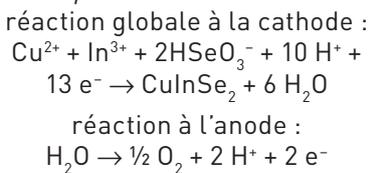


Figure 24

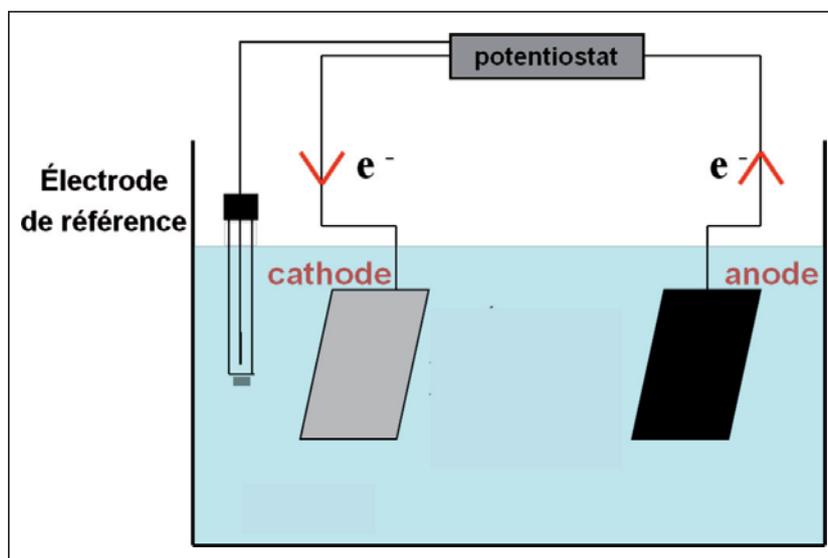
Électrodépôt de CuInS_2 par galvanoplastie :



La galvanoplastie est un autre procédé de dépôt dont l'adaptation s'est révélée intéressante : l'Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP), en collaboration avec EDF, a réalisé un électrodépôt de CuInS_2 (Figure 24), qui a conduit en

2005 à des cellules dont le rendement était de 11,5 %. Ce procédé est actuellement en phase de développement à grande échelle par la société française Nexcis, créée à partir de l'IRDEP. La Figure 25 montre un exemple de revêtements électrochimique de modules par des couches de cuivre et d'indium réalisés à Nexcis.

On peut également noter la fabrication de panneaux souples au CIGS de type moquette solaire par électrodépôt à l'aide de la méthode des rubans dite « roll to roll » (Figure 26).



4.4. Les nouveaux matériaux semi-conducteurs performants sans éléments rares

Les semi-conducteurs de la filière CIS utilisent de l'indium,



Figure 25

Préparation de couches minces de grande surface par électrodépôt à l'échelle pré-pilote pour la réalisation de modules CIGS.

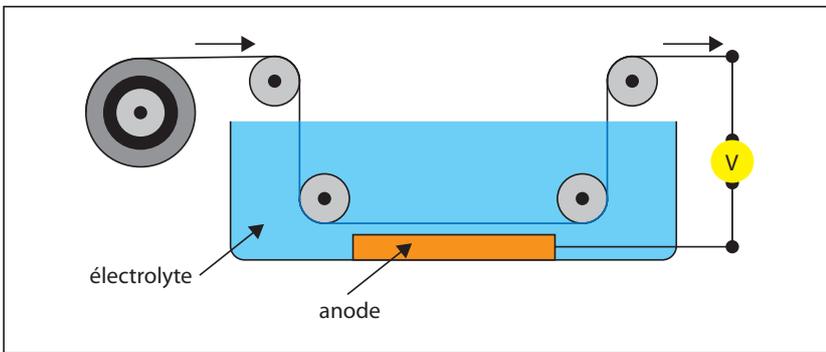


Figure 26

Méthode d'électrolyse sur rubans souples dite « Roll to Roll ».

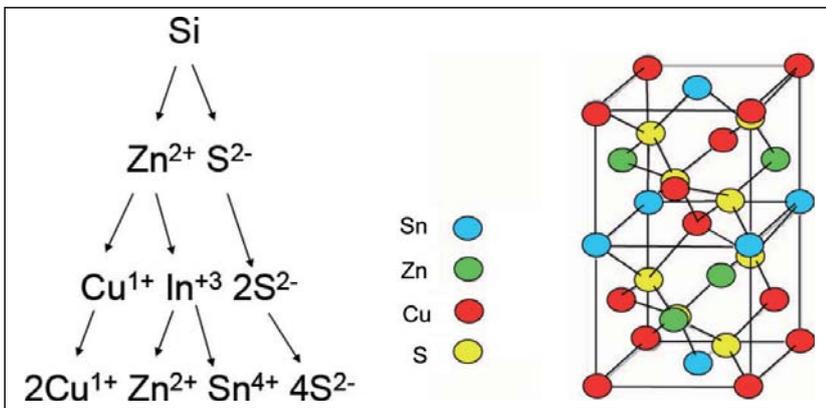


Figure 27

Durabilité : la question de l'indium avec $CuInSe_2$. Une voie de recherche consiste à substituer l'indium par du zinc et de l'étain.

qui est un élément rare ; les chimistes ont donc imaginé de considérer une maille double (Figure 27) et d'y remplacer deux In^{3+} par un Zn^{2+} et un Sn^{4+} (ensemble hexavalent de zinc et d'étain). Ce nouveau matériau, Cu_2ZnSnS_4 , appelé kesterite (encore par analogie avec le minéral Cu_2FeSnS_4), auquel on a donné le nom CZTS, ne contient plus d'élé-

ments rares et possède potentiellement les mêmes propriétés semi-conductrices que $CuInSe_2$. Il est possible qu'ils deviennent dans les années à venir un matériau phare du photovoltaïque en couches minces à grande échelle.

La synthèse chimique de ce composé a récemment été réalisée à partir des précurseurs

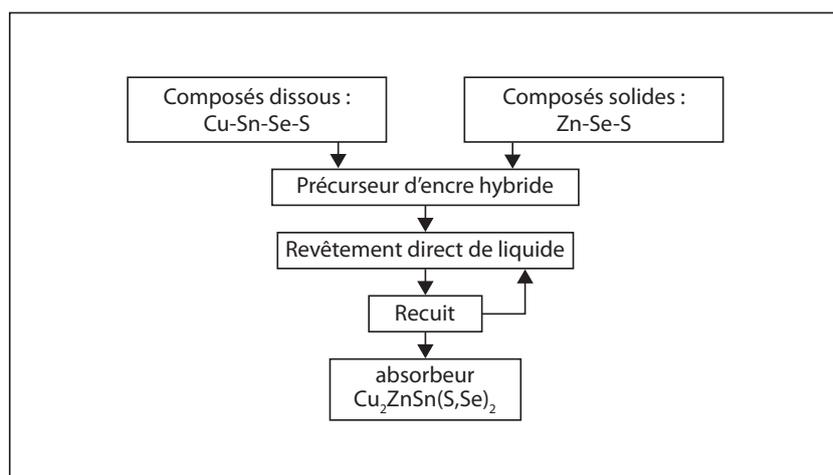


Figure 28

Méthode de fabrication du nouveau matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces à partir de procédés chimiques sol gel (IBM 2010).

décrits sur la **Figure 27**, et les cellules couches minces obtenues ont un rendement de 9 %⁵ (**Figure 28**).

5 Les cellules photovoltaïques à colorants

Ces cellules représentent l'apothéose de l'apport de la chimie dans le domaine du photovoltaïque, non seulement au niveau des matériaux et des procédés de fabrication, mais au niveau même du nouveau concept qui est ici la « photosynthèse » (**Figures 30 et 31**) (**Encart : « La photosynthèse : des cellules végétales aux cellules photovoltaïques »**).

Le matériau de base est ici une molécule de colorant, et la difficulté est de réaliser les contacts pour récupérer les électrons et les trous. L'idée originale – et géniale – a été d'utiliser des matériaux d'électrodes poreux (l'oxyde de titane TiO_2 sur l'exemple

5. Todorov T.K., Reuter K.B., Mitzi D.B. (2010). High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Adv. Mater.*, **22** : 1-4.

choisi), à partir desquels on peut réaliser des interfaces de très grandes surfaces sur lesquelles on fixera une petite pellicule de molécule photo-active (ici un complexe de ruthénium) ; et de faire baigner le tout dans un électrolyte (**Figure 30B**).

À partir de ce concept, on peut concevoir des cellules de couleurs et de propriétés totalement différentes. Ce type de cellule a été mis au point au début des années 1990 par le professeur Michael Grätzel, à l'École polytechnique de Lausanne en Suisse (**Figure 30**). Les **Figures 31D et 31E** montrent des exemples d'intégration en milieu urbain.

6 Les cellules photovoltaïques « plastiques » : cellules à polymères organiques

Ces cellules fonctionnent sur le même principe que les cellules à colorant (**Encart : « L'essor des cellules photovoltaïques à polymères organiques »**). Les rendements n'atteignent encore que 5 à 7 %, des recherches importantes sont en cours, notamment pour comprendre et maîtriser les mécanismes de vieillissement et développer les technologies couches minces de ce type de cellules. Ces recherches sont faites à l'Institut national de l'énergie solaire de Grenoble (INES) et au Commissariat à l'énergie atomique (CEA), ainsi que dans de plusieurs laboratoires académiques (Bordeaux, Limoges, Strasbourg, Poitiers...).

LA PHOTOSYNTHÈSE : DES CELLULES VÉGÉTALES AUX CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

La photosynthèse est le processus bioénergétique le plus important sur Terre : c'est lui qui permet aux plantes et à certaines bactéries de synthétiser, grâce à la lumière du soleil, la quasi-totalité de la matière organique et de l'énergie nécessaire à l'existence des écosystèmes. Ces organismes utilisent du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels minéraux pour produire de la matière organique et du dioxygène.

Dans le cas des plantes, la présence de chlorophylle, parmi d'autres pigments, est déterminante pour permettre à ce processus d'avoir lieu. C'est ce pigment vert qui absorbe les photons lumineux ; cette énergie électromagnétique est ensuite transformée en énergie chimique sous forme de potentiel d'oxydo-réduction, qui permet alors la réduction du CO_2 . Une succession de réactions chimiques, appelée cycle de Calvin, a lieu dans les chloroplastes (les cellules des plantes), dont le bilan est le suivant : $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{lumière} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose) + $6\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Et si l'on passait des cellules végétales aux cellules photovoltaïques ? (Figure 29)

C'est l'idée du concept des cellules solaires à base de colorants, constituées d'oxydes semi-conducteurs déposés sur un substrat conducteur. Un colorant est ensuite appliqué sur cette couche d'oxyde, jouant le rôle de la chlorophylle pour les plantes photosynthétiques : les électrons des molécules de colorant sont excités par la lumière du soleil et diffusent à travers l'oxyde semi-conducteur jusqu'à la zone de contact conductrice. Ils se déplacent ensuite jusqu'à la contre-électrode avant d'être réacheminés vers la couche de colorant à travers un électrolyte. C'est ainsi que se produit l'effet photovoltaïque.

Grâce à l'utilisation de colorants comme centres photoactifs, une nouvelle génération de cellules solaires entre dans la compétition avec les cellules des filières classiques. En plus de leur moindre coût, ces cellules présentent, grâce aux propriétés des colorants, l'avantage de pouvoir revêtir plusieurs coloris différents, d'où un potentiel esthétique remarquable. Leur prochaine commercialisation s'avère très prometteuse. On peut noter que ce n'est pas la première fois que les colorants font une entrée spectaculaire dans le domaine des dispositifs optoélectroniques de pointe, c'était déjà le cas avec les lasers... à colorants !

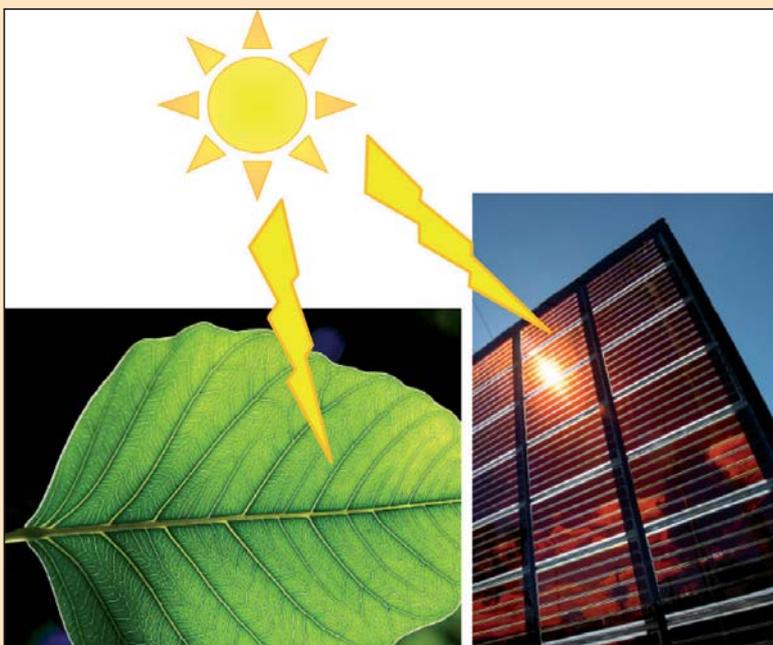


Figure 29

Grâce à des colorants, les cellules végétales et photovoltaïques captent une grande partie de la lumière solaire pour la convertir en énergie (chimique pour la plante et électrique pour le panneau photovoltaïque).

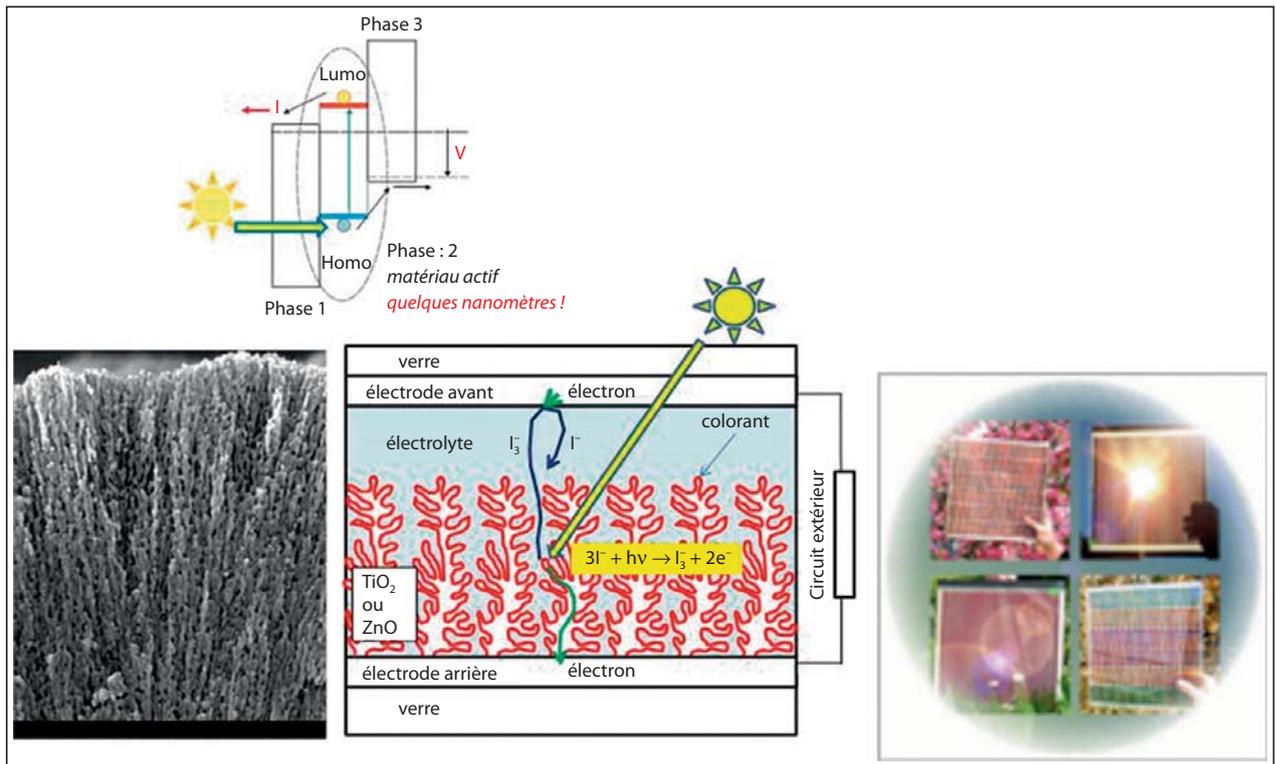


Figure 30

Faire de l'électricité avec une molécule : de la photosynthèse au photovoltaïque moléculaire. Principe du photovoltaïque moléculaire (en haut) et son application dans les cellules à colorants (en bas à gauche matrice de ZnO nanoporeux, au centre principe d'une cellule à colorants).

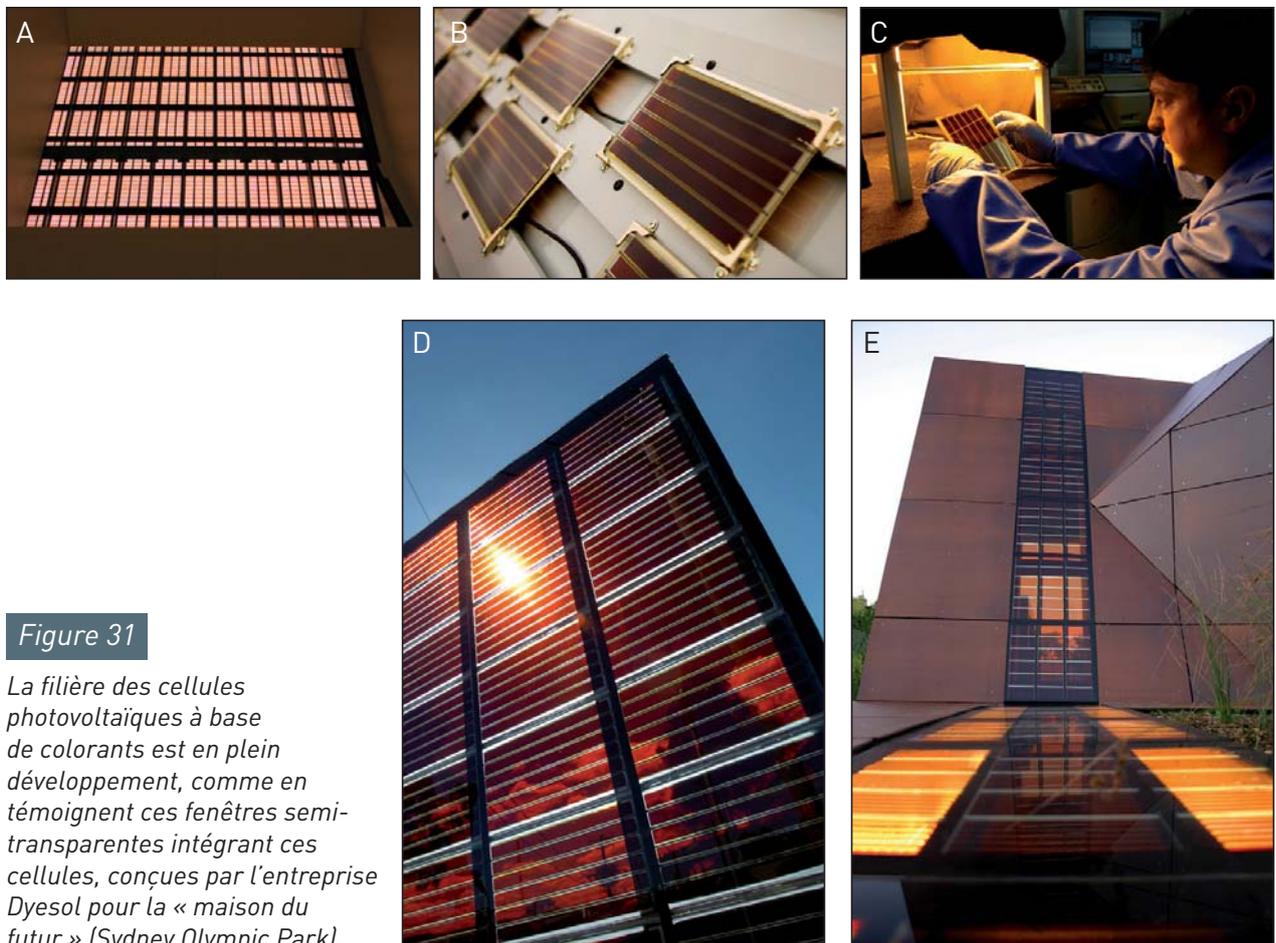


Figure 31

La filière des cellules photovoltaïques à base de colorants est en plein développement, comme en témoignent ces fenêtres semi-transparentes intégrant ces cellules, conçues par l'entreprise Dyesol pour la « maison du futur » (Sydney Olympic Park).

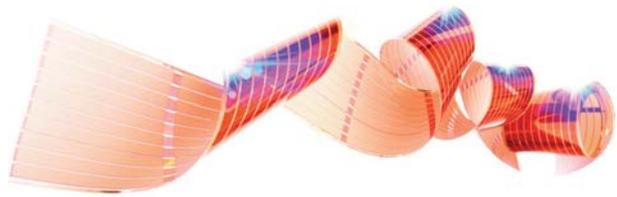


Figure 32

Toiles de tentes, abris de bus... les applications des cellules à colorant sont promises à un avenir coloré !

Cette filière en développement est aussi portée par des entreprises comme Konarka⁶. Les exemples d'ap-

6. www.konarka.com

plications sont nombreux et cette filière est susceptible de se développer dans des niches spécifiques : toiles de tentes, abris de bus... (Figure 32).

L'ESSOR DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À POLYMÈRES ORGANIQUES

Les cellules photovoltaïques organiques comportent une ou plusieurs couches (au moins la couche active) constituée(s) de molécules organiques. En particulier, des laboratoires et groupes industriels dans le monde se tournent de plus en plus vers la fabrication de cellules à semi-conducteurs polymères, en raison d'une grande flexibilité d'utilisation et surtout d'un abaissement potentiel du prix de fabrication des cellules. En effet, les polymères semi-conducteurs coûtent généralement moins chers que les semi-conducteurs classiques tels que ceux au silicium, et leurs processus de fabrication peuvent être très simplifiés (par exemple par dépôt comme des encres, paragraphe 4.3.3) et sont moins consommateurs d'énergie. À la fois solides et légers, leur intérêt réside aussi dans la possibilité de les intégrer à d'autres matériaux, par exemples les verres ou les textiles (voir les *Chapitres de J. Ruchmann* et *G. Némoz*). Pour l'instant, leur durée de vie reste limitée, du fait de la dégradation des polymères lorsqu'ils sont exposés au soleil, de même que leurs rendements sont amenés à être améliorés.

À titre d'exemple, des films en polyéthylène-naphtalate sont conçus comme revêtements protecteurs en surface, afin d'empêcher notamment la dégradation des performances électroniques de la cellule par action de l'oxygène de l'air.

Le donneur d'électrons (type p) peut être un polymère semi-conducteur, par exemple un dérivé de polyphénylènevinylène ou de polythiophène. L'accepteur d'électrons (type n) peut être un dérivé du fullerène (comme le [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (PCBM)). Donneur et accepteur sont intimement mêlés pour obtenir une grande surface d'échange et assurer le transport des charges (trous vers l'anode en verre ou en plastique, électrons vers la cathode en métal).

Les cellules photovoltaïques polymères : comment ça marche ?

La physique sous-jacente à l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs organiques est plus complexe à décrire que celle des cellules à semi-conducteurs inorganiques comme ceux au silicium.

Un peu de chimie quantique...

Le processus fait intervenir les différentes orbitales moléculaires, certaines jouant le rôle de bande de valence, d'autres de bande de conduction (voir le paragraphe 2 et la *Figure 2*), entre deux espèces moléculaires distinctes, l'une servant de donneur d'électrons et l'autre d'accepteur, organisées autour d'une hétérojonction comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques (voir le *Chapitre de D. Plée, Encart : « Les panneaux photovoltaïques, ou comment transformer la lumière en électricité ? »*).

Les molécules servant de donneurs d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π , généralement dans un polymère de type p. Ces électrons peuvent être excités par des photons visibles ou proches du spectre visible, les faisant passer de l'orbitale moléculaire haute occupée (jouant ici un rôle similaire à celui de la bande de valence dans un semi-conducteur inorganique) à l'orbitale moléculaire basse vacante (jouant un rôle similaire à celui de la bande de conduction) : c'est ce qu'on appelle la « transition π - π^* ». L'énergie requise pour cette transition détermine la longueur d'onde maximale qui peut être convertie en énergie électrique par le polymère.

Le photovoltaïque, vers l'habitat à énergie positive

Il est intéressant d'examiner le potentiel « géographique » de développement du photovoltaïque à l'aide de photos aériennes dans une zone donnée, couplées aux données météorologiques de plus en plus précises. C'est le cas en particulier en milieu urbain comme le montre une étude exemplaire effectuée en 2007 par une équipe japonaise pour un quartier de Tokyo (**Figure 33** et **Tableau 2**). L'étude tient compte des orientations des bâtiments existants et évalue ainsi le potentiel de production d'énergie photovoltaïque. Ces approches tendent à se développer avec des initiatives très intéressantes (comme *Solar Energy at Urban Scale* qui s'est tenue à Compiègne en 2010) à l'échelle d'un quartier, d'une ville ou d'une région. Dans tous les cas, on redécouvre le potentiel énergétique considérable ainsi disponible.

Le développement du photovoltaïque est aussi à rapprocher du développement de l'habitat à énergie positive, et donc de l'efficacité énergétique dans l'habitat. Dans cet esprit, l'Agence

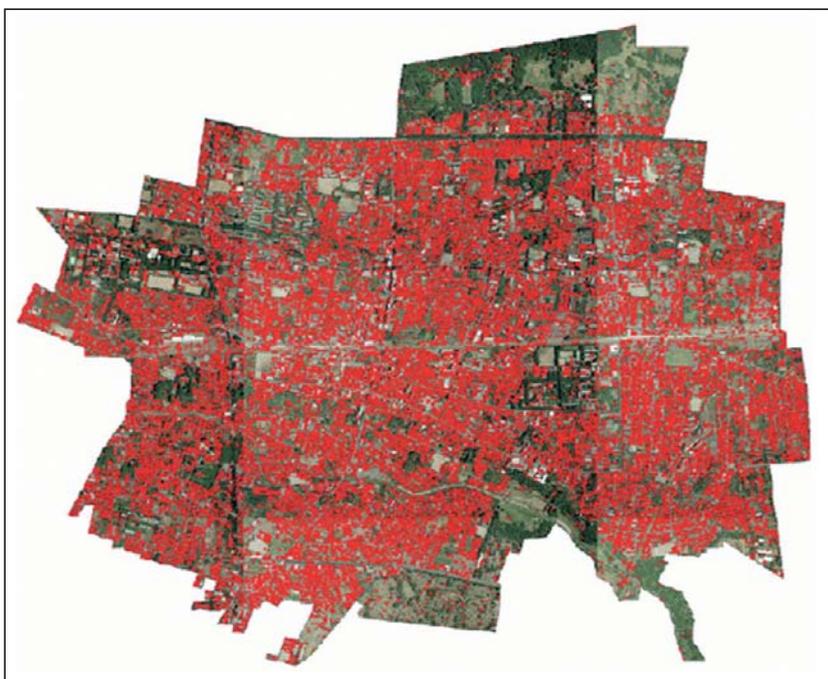


Figure 33

Exemple d'une étude sur le potentiel du photovoltaïque en milieu urbain réalisée par une équipe japonaise dirigée par le professeur Kurokawa en 2007. Image de Koganei City (Japon). Les zones rouges représentent le potentiel d'installation de panneaux photovoltaïques en toiture permettant d'alimenter théoriquement 62 000 maisons, avec 3 621 kWh par maison et par an. La surface totale est de 11,33 km², pour 110 000 habitants, avec une surface totale des toits de 2,73 km² (soit environ 20 % de la surface totale)

Tableau 2

Trois hypothèses pour la production d'électricité photovoltaïque à Koganei City (Japon).

Hypothèse	1	2	3
Surface totale des toits (km ²)	2,73	2,73	2,63
Surface disponible (km ²)	2,73	1,23	1,44
Capacité possible (MW)	409,5	184,5	216,1
Production annuelle d'énergie (GWh)	453,6	204,4	225,7

solaires suisse prime chaque année des bâtiments à énergie positive, parrainée en 2010 par le grand architecte Norman Foster et, en France, depuis 1988, l'association « systèmes solaires » organise un concours « habitat solaire, habitat d'aujourd'hui » et récompense les équipements photovoltaïques bien intégrés à l'habitat. Un lauréat de cette année est une maison à énergie positive, construite à Chambéry, qui utilise une toiture entièrement recouverte de panneaux photovoltaïques en couches minces (**Figure 34**).



Figure 34

La maison Zen (Zero Energy Net) à énergie positive d'Alain Ricaud, construite à Chambéry.

Les technologies couches minces offrent donc des palettes exceptionnelles de possibilités, en particulier dans l'habitat, et la chimie est au cœur de ces nouveaux développements, non seulement en termes de procédés mais aussi en termes de nouveaux concepts et donc de nouvelles applications.

Le photovoltaïque devrait continuer à se développer de façon très soutenue et deviendra rapidement une fonctionnalité essentielle de l'habitat et, au-delà, une composante majeure de l'industrie énergétique. Il sera aussi logiquement lié au développement de l'habitat à énergie positive. Mais la bataille du photovoltaïque doit aussi passer par la question du stockage permettant de lisser les effets de l'intermittence sur le réseau. Une prochaine étape sera donc de développer le stockage stationnaire, et pourquoi pas au niveau de l'habitat ou d'un quartier grâce au couplage avec des batteries... On voit donc qu'au-delà du photovoltaïque, c'est une révolution passionnante de toute la chaîne énergétique au niveau de l'habitat qui se dessine.

Pour terminer sur une anecdote, l'entrée du photovoltaïque dans les problématiques de l'habitat à permis de moins parler de maisons passives mais de plus en plus de maisons à énergie positive, une conséquence positive inattendue et plus stimulante !

Pour en savoir plus :

L'électricité fille du soleil : www.photovoltaïque.info/IMG/pdf/dossier_69_p046053_1_-2.pdf.

Crédits photographiques

Fig. 1 : biomasse : source : Université de Postdam, Professeur W. Palz ; courant solaire photovoltaïque : source : SES/SIG, mesures 2008-2009.

Fig. 7, 8 et 9 : source : Pere Roca i Cabarrocas (LPICM).

Fig. 10A : Stefano Oppo/photopictures.com

Fig. 11 : <http://resol.org/visites/2002/visite19Houches.htm>

Fig. 12 : source : www.signetsolar.com

Fig. 14A : Stade Marcantonio-Bentegodi (Vérone, Italie).

Fig. 14B : First Solar rooftop PV installation, Fontana, 2 MW (CA, USA).

Fig. 14C : First Solar rooftop PV installation, Perrysburg (OH, USA), 2,3 MW.

Fig. 14D : First Solar PV solar farm, Sarnia, 80 MW (Ontario, Canada).

Fig. 14E : Phoenix SolarFirst Solar PV solar farm, Karlstadt-Laudenbach (Allemagne), 810 kW.

Fig. 19 : www.sulfurcell.de

Fig. 21 : source : Würth Solar.

Fig. 20 et 22 : ZSW (www.zsw-bw.de).

Fig. 25 : source : Nexcis.

Fig. 31A : avec l'autorisation de Innovarchi PTY LTD.

Fig. 31B à E, 29 (droite) et 32A : avec l'autorisation de Dyesol Limited.

Fig. 32B : Power Plastic Konarka Power Plastic®.

Fig. 32C : Carport with Konarka Power Plastic®.

Fig. 32D : San Francisco Bus Shelter with Konarka Power Plastic® by Ryan Hughes.

Fig. 34 : le maître d'ouvrage est Alain Ricaud et le maître d'œuvre est Cythelia Expertise et Conseil.