

N° d'ordre :

N° de série :

**UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA**  
**Faculté des mathématiques et des sciences de la**  
**matière**

**Département Physique**



**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Rayonnements

Présenté par : **Djeddi Imad**

**Damma Ahmed**

**Thème**

**Étude théorique des matériaux dopés par des  
terres rares pour améliorer l'efficacité des  
cellules solaires**

Soutenu publiquement

Le : 22/06/2023

Devant le jury composé de :

BOUCETTA Lakhdar  
GHARBI Brahim  
BENTOUILA Omar  
BOUANANE Rabah

Assistant UKM OUARGLA  
MCB UKM OUARGLA  
MCA UKM OUARGLA  
Maitre Ass UKM OUARGLA

président  
Examineur  
Rapporteur  
Co-encadreur

Année Universitaire : 2022/2023



## Résumé

---

### الملخص:

في هذه المذكرة، قمنا بجمع دراسات حول تحسين أداء الخلايا الكهروضوئية باستخدام الطبقات الخارجية لمواد التحويل الأعلى. تتمتع الخلايا الكهروضوئية التقليدية مصنوعة من السيليسيوم بكفاءة محدودة في تحويل ضوء الشمس إلى كهرباء، ولا سيما بسبب فقدان الطاقة المرتبط بتحويل فوتونات منخفضة الطاقة. التحويل العلوي هو عملية ضوئية تقوم بتحويل الفوتونات منخفضة الطاقة إلى فوتونات عالية الطاقة. من خلال وضع طبقة تحويل خارجية في خلية شمسية، من الممكن زيادة طاقة الفوتون الساقط، مما يؤدي إلى تحسين كفاءة التحويل.

### Résumé :

Dans ce mémoire nous avons rassemblé les études des améliorations de performance des cellules photovoltaïques (PV) par l'utilisation de couches externes des matériaux up-conversion. Les cellules photovoltaïques traditionnelles fabriquées en silicone ont une efficacité limitée dans la conversion de la lumière solaire en électricité, notamment en raison de la perte d'énergie associée à la conversion des photons de faible énergie. L'up-conversion est un processus optique qui permet de convertir des photons de basse énergie en photons de haute énergie. En incorporant une couche externe d'up-conversion dans une cellule solaire, il est possible d'augmenter l'énergie des photons incidents, ce qui se traduit par une amélioration de l'efficacité de conversion.

### Abstract :

In this thesis we have gathered studies of performance improvements of photovoltaic (PV) cells by the use of outer layers of up-conversion materials. Traditional photovoltaic cells made of silicon have limited efficiency in converting sunlight into electricity, in particular due to the energy loss associated with the conversion of low energy photons. Up-conversion is an optical process that converts low-energy photons into high-energy photons. By incorporating an outer up-conversion layer into a solar cell, it is possible to increase the incident photon energy, resulting in improved conversion efficiency.

**Mots Clés:** Cellule solaire, photovoltaïque, up conversion, down conversion, terres rares,

---

# Sommaire

---

## Sommaire

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| <b>Sommaire</b>               | <b>I</b>   |
| <b>Liste des figures</b>      | <b>IV</b>  |
| <b>Liste des tableaux</b>     | <b>VI</b>  |
| <b>Liste des abréviations</b> | <b>VII</b> |

|                              |          |
|------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale</b> | <b>1</b> |
|------------------------------|----------|

### **Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques**

|  |          |
|--|----------|
| I-1) Histoire de la technologie PV                           | <b>3</b> |
| I-2) Cellule photovoltaïque                                  | 4        |
| I-3) Structure d'une cellule photovoltaïque                  | 4        |
| I-4) Principe de conversion de lumière en courant électrique | 5        |
| I-5) Différentes générations de cellules photovoltaïques     | 6        |
| I-5-1) Cellules photovoltaïques de première génération       | 6        |
| I-5-2) Cellules photovoltaïques de deuxième génération       | 7        |
| I-5-3) Les cellules photovoltaïques de troisième génération  | 7        |
| I-6) Energie et rayonnement solaire                          | 8        |
| I-7) Rendement et pertes des cellules solaires               | 11       |
| I-7-1) Pertes par les photons de grande longueur d'onde      | 12       |
| I-7-2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons      | 12       |
| I-8) Problématique   | 13       |

### **Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie**

|   |    |
|---|----|
| II-1) Introduction                                  | 15 |
| II-2) Les terres rares                              | 15 |
| A) La liste des terres rares                        | 15 |
| B) Propriétés générales des terres rares            | 16 |
| II-2-1) Les terres rares dans le tableau périodique | 17 |

## Sommaire

---

|   |    |
|---|----|
| II-2-2) Généralité sur la spectroscopie des terres rares      | 18 |
| II-2-2-1) Configuration électronique                          | 18 |
| II-2-2-2) Les transitions des électrons dans les terres rares | 19 |
| A) Absorption   | 19 |
| B) Emission Spontanée   | 20 |
| C) Emission Stimulée  | 20 |
| D) Transitions non radiatives                                 | 20 |
| II-2-3) Mécanismes de transferts d'énergie                    | 21 |
| II-2-3-1) Transfert d'énergie direct                          | 21 |
| II-2-3-2) Transfert d'énergie assisté de phonons              | 21 |
| II-2-4) Les différents concepts de conversion d'énergie       | 22 |
| II-2-4-1) Up-conversion                                       | 23 |
| II-2-4-2) Down-conversion                                     | 26 |

## Chapitre III: Etat de l'art sur la couche up-conversion

|   |           |
|---|-----------|
| <b>III-1) Introduction</b>  | <b>29</b> |
| <b>III-2) Aspect statistique</b>  | <b>29</b> |
| III-2-1) Intérêt croissant pour la recherche :                            | 29        |
| III-2-2) Large gamme d'éléments de terres rares :                         | 31        |
| <b>III-3) Les logiciels de simulations des cellules PV</b>                | <b>34</b> |
| III-3-1) PC1D   | 34        |
| III-3-2) COMSOL   | 34        |
| III-3-3) GPVDM  | 34        |
| III-3-4) AMPS   | 34        |
| III-3-5) SCAPS-1D   |           |
| <b>Error! Bookmark not defined.</b>                                       |           |
| III-3-6) AFORS-HET  | 35        |
| <b>III-4) Evaluation les performances des matériaux d'up-conversion :</b> | <b>36</b> |
| III-4-1) Compositions de matériaux :                                      | 37        |
| III-4-2) Optimisation des performances :                                  | 37        |
| III-4-2-1) Rendement quantique d'up conversion (UCQY)                     | 37        |
| III-4-2-2) Efficacité d'up conversion (UCE)                               | 37        |
| III-4-2-3) Efficacité d'excitation (QE)                                   | 37        |
| III-4-2-4) Intensité de l'up conversion (UCI)                             | 37        |

## Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| III-4-3) Intégration avec d'autres technologies de cellules solaires : |           |
| 38   |           |
| III-4-3-1) Cellules solaires en silicium amorphe (a-Si)                | 38        |
| III-4-3-2) Cellules solaires en silicium cristallin (c-Si)             | 39        |
| III-4-3-3) Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC)        | 40        |
| III-4-3-4) Cellules solaires à pérovskite (PSC)                        | 41        |
| <b>III-5) Conclusions et remarques :</b>                               | <b>42</b> |
| <br>   |           |
| <b>Conclusion</b>  | <b>46</b> |
| <b>Tableau des références</b>  | <b>48</b> |

### Liste des figures

#### Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

|   |    |
|---|----|
| Figure I-01: Structure d'une cellule photovoltaïque.  | 5  |
| Figure I-02: Principe de conversion de lumière en courant électrique                                | 6  |
| Figure I-03: Records de rendement des cellules solaires obtenus en laboratoire                      | 8  |
| Figure I-04 : Réponse spectrale d'une cellule PV au silicium comparée au rayonnement solaire au sol | 9  |
| Figure I-05: Mécanismes de perte dans une cellule solaire.  | 11 |
| Figure I-06: Phénomène de " up conversion" dans une cellule solaire.                                | 14 |

#### Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II-01</b> : Identification des éléments des terres rares dans le tableau.          | 18 |
| <b>Figure II-02</b> : Schéma descriptif des différents types d'interactions photon-matière.  | 20 |
| <b>Figure II-03</b> : Transfert d'énergie résonant.  | 21 |
| <b>Figure II-04-a</b> : Transfert d'énergie par émission de phonon.                          | 22 |
| <b>Figure II-04-b</b> : Transfert d'énergie par absorption de phonons.                       | 22 |
| <b>Figure II-05</b> : Différents processus conduisant à la conversion de photons.            | 23 |
| <b>Figure II-06</b> : Principaux mécanismes d'up conversion ainsi que leurs efficacités.     | 24 |
| <b>Figure II-07</b> : Représente la position de la couche UC dans la cellule solaire.        | 24 |
| <b>Figure II-08</b> : Représentation schématique des différents processus de down conversion | 26 |
| <b>Figure II-09</b> : une cellule solaire avec une couche dopée en Down conversion.          | 27 |

#### Chapitre III: Etat de l'are sur la couche up-conversion

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| <b>Figure III.1</b> : les statistiques sur les articles publiés sur le sujet de l'upconversion des terres rares pour les cellules solaires entre 2000 et 2022   | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure III.2</b> : Evolution de nombres d'articles publiés sur le sujet de l'up-conversion pour quelques ions terres rares entre les années 2000 et 2022   | 31                                  |
| <b>Figure III. 3</b> : Nombre d'articles publiés sur le sujet de l'upconversion des ions terres rares : $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Nd}^{3+}$ pour les cellules solaires depuis entre 2000 et 2022 | 32                                  |

## Liste des figures

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III. 4 :</b> Nombre d'articles publiés sur le sujet de l'up conversion des ions terres rares : $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ et $\text{Ho}^{3+}$ pour les cellules solaires depuis entre 2000 et 2022 | 33 |
| <b>Figure III-05:</b> l'Évolution du logiciel en fonction de temps. [6]  | 36 |
| <b>Figure III-06:</b> l'intégration de l'up-conversion dans les cellules solaires en silicium amorphe a-Si [35]  | 39 |
| <b>Figure III-07:</b> l'intégration de couche up-conversion dans les Cellules solaires en silicium cristallin. [35]  | 39 |
| <b>Figure III-08:</b> l'intégration de l'up conversion dans les Cellules solaires sensibilisées aux colorants. [35]..  | 40 |
| <b>Figure III-09:</b> l'intégration de l'up conversion dans les Cellules solaires à pérovskite. [35]   | 41 |

### Liste des tableaux

#### Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

**Tableau I-01:** Rendement énergétique des différents types de cellules photovoltaïque. 13

#### Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

**Tableau II-01:** Représente quelques caractéristiques des terres rares. 17

**Tableau II-02:** ci-dessous présente la configuration électronique de tous les de terre rares. 19

**Tableau II-03 :** exemple des matériaux terres rares de type Up-conversion dopant des différents types des cellules solaires. 25

**Tableau II-04 :** exemple des matériaux terres rares de type Up-conversion dopant des différents types des cellules solaires. 28

#### Chapitre III: Etat de l'are sur la couche up-conversion

**Tableau III.1 :** Distribution de nombre des articles publiés sur l'upconversion des terres rares pour les cellules solaires suivant le type d'articles 30

**Tableau III-2 :** Quelques dispositifs photovoltaïques contenant des matériaux d'up-conversion dopés aux terres rares. 42

### Liste des abréviations :

- PV** : Photovoltaïque,
- E<sub>g</sub>** : la bande interdite,
- ZCE** : Zone de Charge d'Espace,
- CdTe** : Le Tellure De Cadmium,
- CZTS** : Sulfure De Cuivre, De Zinc Et D'étain,
- CIGS** : éléments chimiques cuivre, Indium, Gallium et Sélénium,
- IR** : Infrarouge,
- UV** : Ultraviolet,
- a-Si** : Cellules solaires en silicium amorphe,
- c-Si** : Cellules solaires en silicium cristallin,
- DSSC** : Cellules solaires sensibilisées aux colorants,
- PSC** : Cellules solaires à pérovskite,
- UCQY** : Rendement quantique d'up conversion,
- UCE** : Efficacité d'up conversion,
- QE** : Efficacité d'excitation,
- UCI** : Intensité de l'up conversion,
- UP** : Up Conversion,
- PMMA** : Poly-Méthyl-Méth-Acrylate,
- PCE** : Efficacité de Conversion De Puissance,
- EQE** : Efficacité Quantique Externe.

# Introduction générale

---

### Introduction générale:

Actuellement, l'économie mondiale dépend encore majoritairement de trois formes de combustibles fossiles: le pétrole, les gaz naturels et le charbon, qui couvrent plus de 85% de la production totale d'énergie. Cependant, on s'attend à ce que la demande mondiale d'énergies fossiles dépasse bientôt la production annuelle et la pénurie de combustibles fossiles risque d'être la cause de graves crises et conflits économiques et politiques au niveau mondial. Les réserves de pétrole et de gaz ont diminué avec le temps.

Une autre conséquence de cette croissance folle est le changement climatique. Les changements que subit la planète tels que les précipitations anormales, les sécheresses vigoureuses dans certaines régions et les pluies accrues dans d'autres, la fonte du manteau de glace et l'élévation du niveau de la mer sont les signes d'un réchauffement climatique. La température mondiale devrait augmenter de 4°C d'ici à 2100, ce qui augmentera le niveau de la mer de 30 à 100 cm [1], ce qui suffit à noyer des îles comme Les Maldives. Le réchauffement climatique est dû en partie à la combustion de ces énergies fossiles qui participe fortement à la production des gaz carboniques. Michael Grätzel (inventeur des cellules solaires à colorants) a écrit : « le plus grand défi pour notre société est peut-être de trouver des moyens de remplacer lentement mais inévitablement la disparition des combustibles fossiles par des ressources renouvelables et d'éviter en même temps les effets négatifs du système énergétique actuel sur le climat, l'environnement et la santé ». En effet, ces énergies renouvelables rejettent moins de gaz à effet de serre et de polluants, et en plus ce sont des ressources pratiquement inépuisables.

Parmi ces énergies renouvelables, une se distingue des autres par son important potentiel énergétique. En effet, la quantité totale d'énergie reçue par le rayonnement solaire au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par l'ensemble des réserves mondiales de pétrole, de charbon, de gaz et d'uranium. Le soleil rayonne de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique dans l'espace et la quantité qui atteint la terre est d'environ 1kW/m<sup>2</sup> [2], elle dépend de la latitude et des conditions météorologiques.

Depuis des milliards d'années, le soleil a été la source d'énergie pour la survie dans l'écosystème. Les premières utilisations de l'énergie solaire ont porté sur la concentration de cette énergie à l'aide de miroirs et aujourd'hui, certaines voitures, maisons ou plus souvent des gadgets électroniques sont équipés de panneaux photovoltaïques. Ces panneaux sont composés de plusieurs cellules solaires qui sont des dispositifs électroniques qui convertissent l'énergie du rayonnement solaire en électricité. Pour que ce processus se produise, des matériaux pouvant absorber la lumière et générer des paires électron-trou sont nécessaires.

## Introduction générale

---

Parmi tous les matériaux à l'étude, c'est le silicium qui est le plus couramment utilisé dans la fabrication de cellules solaires. En effet, ce matériau est très abondant sur terre, il est non toxique et sa technologie est facilement industrialisable. Mais le coût de fabrication de ces cellules reste élevé. De nombreux efforts sur le matériau même ont déjà été réalisés : la production en série de plaquettes de silicium de haute qualité, la découpe et le nettoyage de ces plaquettes ont été améliorées.

De nombreux instituts de recherche et d'entreprises investissent dans le domaine des cellules solaires à base de silicium en alimentant les capacités et les connaissances dans la fabrication de cellules à faible coût. Toutes les cellules solaires ont une limite de conversion de l'énergie lumineuse : c'est la limite de Shockley-Queisser. Pour les cellules solaires à base de silicium, le rendement de conversion limite théorique est de 30 %, au stade de laboratoire, des rendements proches de 25% ont été atteints et les cellules commerciales ne dépassent pas 20%. Dans l'objectif de s'affranchir de cette limite, depuis les années 2000, de nouvelles voies de recherche sont envisagées dans le domaine photovoltaïque comme la texturation de substrat pour améliorer l'absorption de la surface des cellules ou encore l'ajout d'une couche de conversion d'énergie du spectre solaire. Des ions de terres rares insérés dans des matrices vitreuses convertissent soit des photons de l'infrarouge vers l'ultraviolet : c'est le mécanisme d'up-conversion (UP), soit des photons fortement énergétiques de l'ultraviolet en deux ou plusieurs photons dans l'infrarouge, c'est le mécanisme de down-conversion (DC). Leur application sur des cellules solaires est un nouveau challenge pour la fabrication de cellules à haute performance et à faible coût.

# Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

---

### I-1) Histoire de la technologie photovoltaïques (PV)

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par un français, Antoine Becquerel en 1839, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique.

L'énergie photovoltaïque s'est développée dans les années 50 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier a été lancé dans l'espace en 1958 [M3P Solar, 09]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie.

Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.

Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été entrepris pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres [M3P Solar, 09]. La croissance de l'industrie photovoltaïque est depuis lors spectaculaire.

#### ◀ Quelques autres dates ...

1839 : Découverte de l'effet photovoltaïque par Alexandre Edmond Becquerel. Il avait observé que certains matériaux faisaient des étincelles lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Il démontra qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en électricité.

1873: Découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith.

1954: Trois chercheurs américains, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958: Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

1983: La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001 [M3P Solar, 09].

### I-2) Cellule photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque est généralement constituée d'un semi-conducteur de type n et un autre de type p. L'incidence d'un flux lumineux sur cette dernière et grâce à l'effet photovoltaïque fera apparaître une différence de potentiel grâce à la génération de porteurs de charge excitée par le flux

## Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

---

lumineux au voisinage d'une jonction, qui fonctionne par l'absorption de ce flux lumineux. Autrement dit la cellule photovoltaïque est un composant semi-conducteur capable de transformer directement l'énergie solaire en énergie électrique, cette transformation d'énergie se fait via la création et le déplacement de charges électriques positives et négatives dans le matériau semi-conducteur sous l'effet de la lumière.

Cette transformation est donc basée sur:

- a. Absorption des photons grâce à l'écart entre les bandes de valence et de conduction. Ce que représente d'ailleurs la caractéristique fondamentale des semi-conducteurs.
- b. Conversion de l'énergie photonique en énergie électrique, ce qui permet de créer les paires électron/trou.
- c. La jonction p-n ou l'hétérojonction, lorsqu'il s'agit de deux semi-conducteurs différents permet de collecter les particules générées dans le matériau.

Afin d'avoir ce phénomène, il faut préciser que le matériau ou les matériaux de la cellule photovoltaïque devront posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour faciliter le passage du courant, d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie du photovoltaïque [3].

### I-3) Structure d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est une plaquette souvent en silicium cristallin destinée à assurer la conversion de la lumière en énergie électrique par un processus appelé « effet photovoltaïque ». Elle est composée de deux couches de silicium, une dopée en atomes accepteurs par exemple le bore (appelée base et notée p) et l'autre fortement dopée en atomes donneurs comme le phosphore (appelée émetteur et notée n). Les deux régions n et p sont séparées par une zone de charge d'espace (ZCE) caractérisée par une barrière de potentiel. Par ailleurs, pour des rendements photovoltaïques élevés, il est à signaler l'ajout d'une couche antireflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires et des contacts ou grilles conductrices pour une bonne récolte des porteurs de charges libres (voir figure I-01) [4].

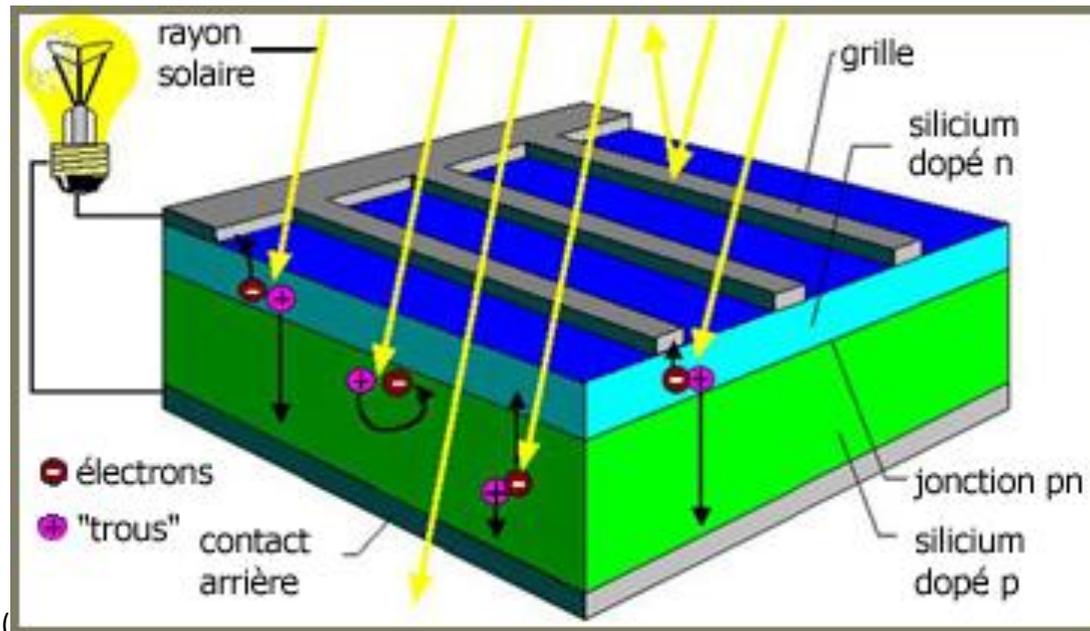
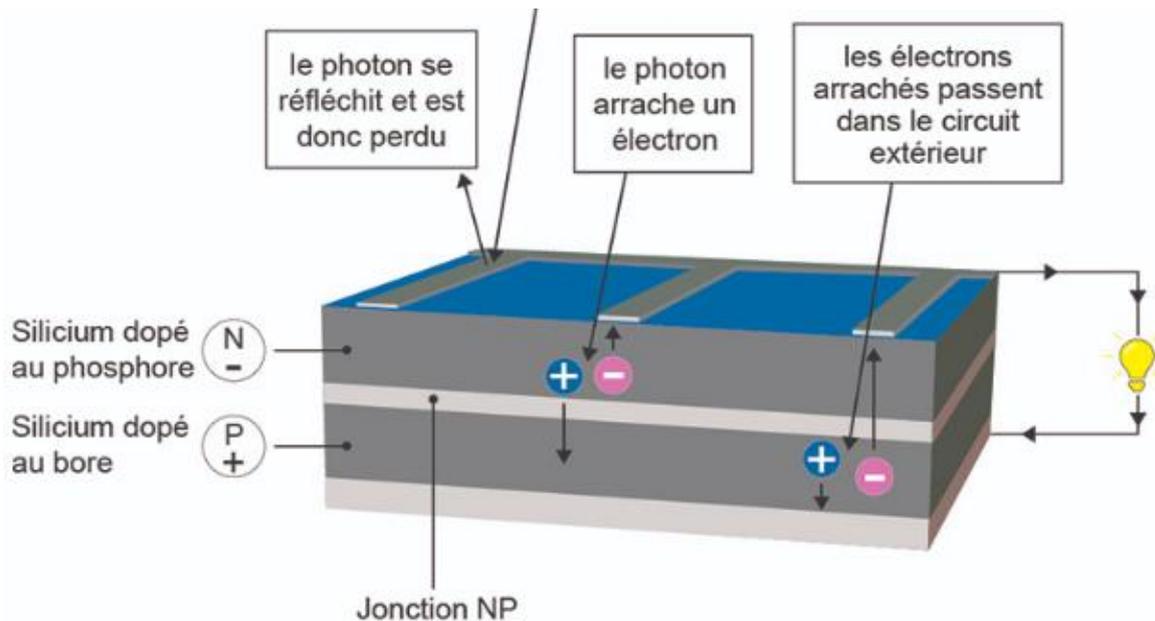


Figure I-01: Structure d'une cellule photovoltaïque. ( Source : tpe.photovoltaïque.free.fr)

### I-4) Principe de conversion de lumière en courant électrique

Quand une cellule exposée à un flux lumineux, les photons sont absorbés si leur énergie ( $E_{ph} = h\nu$ ) est supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ). Ceci correspond à l'énergie nécessaire que doit absorber l'électron afin qu'il puisse transiter de la bande de valence vers la bande de conduction, le rendant ainsi mobile et capable de générer un courant électrique. L'existence de la bande interdite entraîne l'existence d'un seuil d'absorption tel que  $h\nu_0 = E_g$ , lors de l'absorption d'un photon. La collecte des porteurs se fait uniquement par la jonction qui génère un champ électrique qui repousse les porteurs vers les bords de la ZCE et la technologie de conception de la jonction sur le substrat caractérise tous les paramètres qui influent cette collecte et donc sur le rendement de conversion. Dans ce processus de transition, deux mécanismes interviennent simultanément:

- Il y a création de porteurs minoritaires, c'est-à-dire des électrons dans la région P et des trous dans la région N. Ceux-ci sont susceptibles d'atteindre la ZCE par diffusion et d'être ensuite propulsés vers des zones où ils sont majoritaires. En effet, une fois dans la ZCE, la polarisation étant inverse, on favorise le passage des minoritaires vers leur zone de prédilection. Ces porteurs contribuent ainsi à créer le courant de diffusion.
- Il y a génération de paires électrons trou dans la ZCE, qui se dissocient sous l'action du champ électrique, l'électron rejoignant la zone N, le trou la zone P. Ce courant s'appelle le courant de transit ou photo courant de génération [5].



**Figure I-02:** Principe de conversion de lumière en courant électrique. (<https://www.planete-energies.com/fr/media/article/cellule-photovoltaïque-comment-ca-marche>)

### I-5) Différentes générations de cellules photovoltaïques

Depuis sa découverte, la filière photovoltaïque n'a cessé de progresser. Généralement on distingue les générations des cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques. La figure ci-dessous montre les records établis par le laboratoire américain NREL (National renewable energy laboratory) en termes de rendement de conversion des cellules solaires pour une multitude de technologies [6].

#### I-5-1) Cellules photovoltaïques de première génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction P-N et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Cette technologie développée depuis les années 50 est encore la plus répandue sur le marché des cellules solaires. Elle possède néanmoins quelques inconvénients majeurs ayant poussé les chercheurs à développer des technologies alternatives, nécessitant peu ou pas de silicium. En réalité La matière première représente plus de 60 % du coût de production de ces cellules. Ceci provient du fait que le silicium présente un gap indirect, ce qui conduit à une faible absorption des photons. Par conséquent et pour pallier ce problème, l'épaisseur du matériau utilisé est relativement importante. Or le prix de la matière première "silicium" augmente graduellement et elle est très énergivore (coût important pour le tirage de lingots monocristallins de silicium), cela constitue une limite importante pour cette technologie.

Afin de proposer une alternative à cette technologie trop coûteuse, deux approches ont été exploitées par les chercheurs pour augmenter le rapport (Rendement/Coût) des cellules photovoltaïques:

- baisser le coût des modules en développant des technologies alternatives nécessitant peu ou pas de silicium. Ceci conduit à l'apparition de la deuxième génération des cellules solaires.
- augmenter le rendement des cellules, tout en diminuant le coût, ce dernier volet constitue l'idée de base des cellules de la troisième génération [6].

### **I-5-2) Cellules photovoltaïques de deuxième génération**

La deuxième génération utilise des cellules à base de couches minces, avec une zone d'absorption ne faisant que quelques micromètres d'épaisseur alors que cette épaisseur est d'environ 300  $\mu\text{m}$  dans le cas des cellules de première génération. Grâce aux économies de matière réalisées, les cellules de deuxième génération sont plus légères, plus faciles à installer et souples dans de nombreux cas.

Cette technologie présente d'autres avantages, comme l'utilisation de semi-conducteurs moins onéreux (c'est le cas des cellules au silicium amorphe, CdTe, CZTS, CIGS par exemple) et également des techniques d'élaboration moins complexes. Cependant, jusqu'à présent, même avec une croissance relativement rapide ces technologies ne sont pas encore mûres et le rendement de ces cellules est plus faible que celles en silicium. De plus, les problèmes liés à la toxicité ou rareté de certains matériaux utilisés (Cadmium, Tellure, Sélénium) constituent un frein pour ces technologies [6].

### **I-5-3) Les cellules photovoltaïques de troisième génération**

Il existe d'autres cellules, dites de troisième génération, qui reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et, potentiellement, d'un coût de revient plus faible : les cellules organiques et les cellules à colorants. Malheureusement pour l'industrie PV, ces cellules manquent de stabilité dans le temps, ce qui entraîne une durée de vie, lorsqu'elles sont exposées au soleil, trop courte pour les applications PV.

Une autre catégorie de cellules appartenant à la troisième génération, basées cette fois-ci sur une logique de très hauts rendements, sont les cellules à multi-jonctions qui peuvent atteindre un rendement de plus de 40% en laboratoire et une limite théorique de 81%. Ces cellules sont en revanche très onéreuses et ne sont utilisées, pour le moment, que dans le domaine du spatial ou du solaire à concentration.

Les cellules de troisième génération sont, pour l'instant, soit au stade de recherche, soit appliquées pour des domaines autres que le solaire PV terrestre. Elles n'entrent donc par conséquent pas dans le cadre de cette thèse et c'est pour cette raison que nous ne détaillerons pas ces technologies [6].

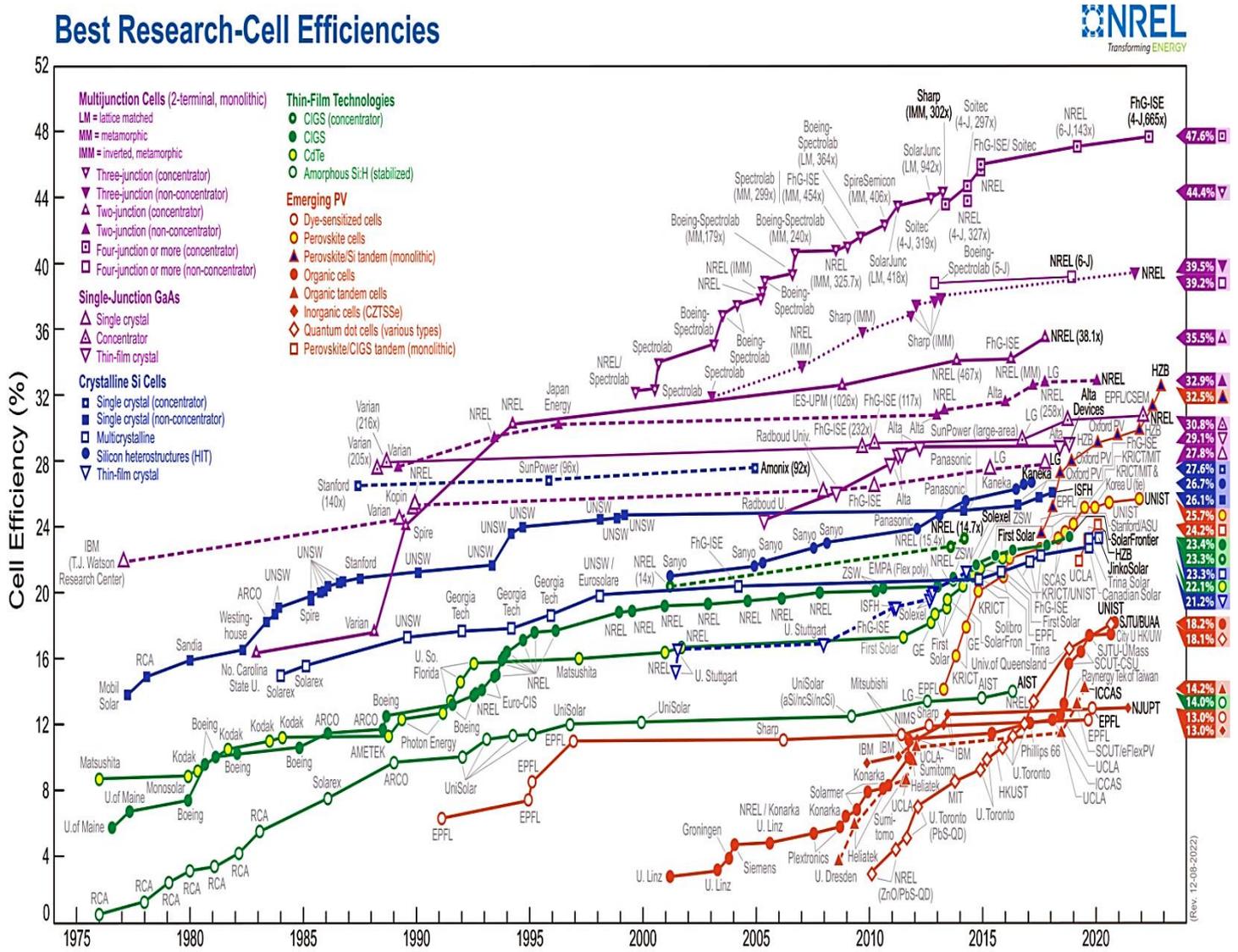


Figure I-03: Records de rendement des cellules solaires obtenus en laboratoire. National Renewable Energy Laboratory (NREL).

### I-6) Energie et rayonnement solaire

Malgré la distance considérable qui sépare le soleil de la terre 150.10<sup>6</sup> Km, la couche terrestre reçoit une quantité d'énergie importante 180.10<sup>6</sup> GW [7], c'est pour ça que l'énergie solaire se présente bien comme une alternative aux autre sources d'énergie. Cette quantité d'énergie quittera sa surface sous forme de rayonnement électromagnétique compris dans une longueur variant de 0.22 à 10 μm, l'énergie associe à ce rayonnement solaire se décompose approximativement comme suit:

- 9 % dans la bande des ultraviolets (< à 0.4μm) [7].

## Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

- 47 % dans la bande visible (0.4 à 0.8  $\mu\text{m}$ ) [7].
- 44 % dans la bande des infrarouges ( $>$  à 0.8 $\mu\text{m}$ ) [7].

Sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement 1200 W/m<sup>2</sup>. La rotation et l'inclinaison de la terre font également que l'énergie disponible en un point donné varie selon l'altitude, l'heure et la saison. Enfin, les nuages, le brouillard, les particules atmosphériques et divers autres phénomènes météorologiques causent des variations horaires et quotidiennes qui tantôt augmentent, tantôt diminuent le rayonnement solaire et le rendent diffus.

Comme l'œil, une cellule photovoltaïque (PV) n'utilise pas indifféremment toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. On appelle réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque l'efficacité avec laquelle elle transforme l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau constituant la cellule PV.

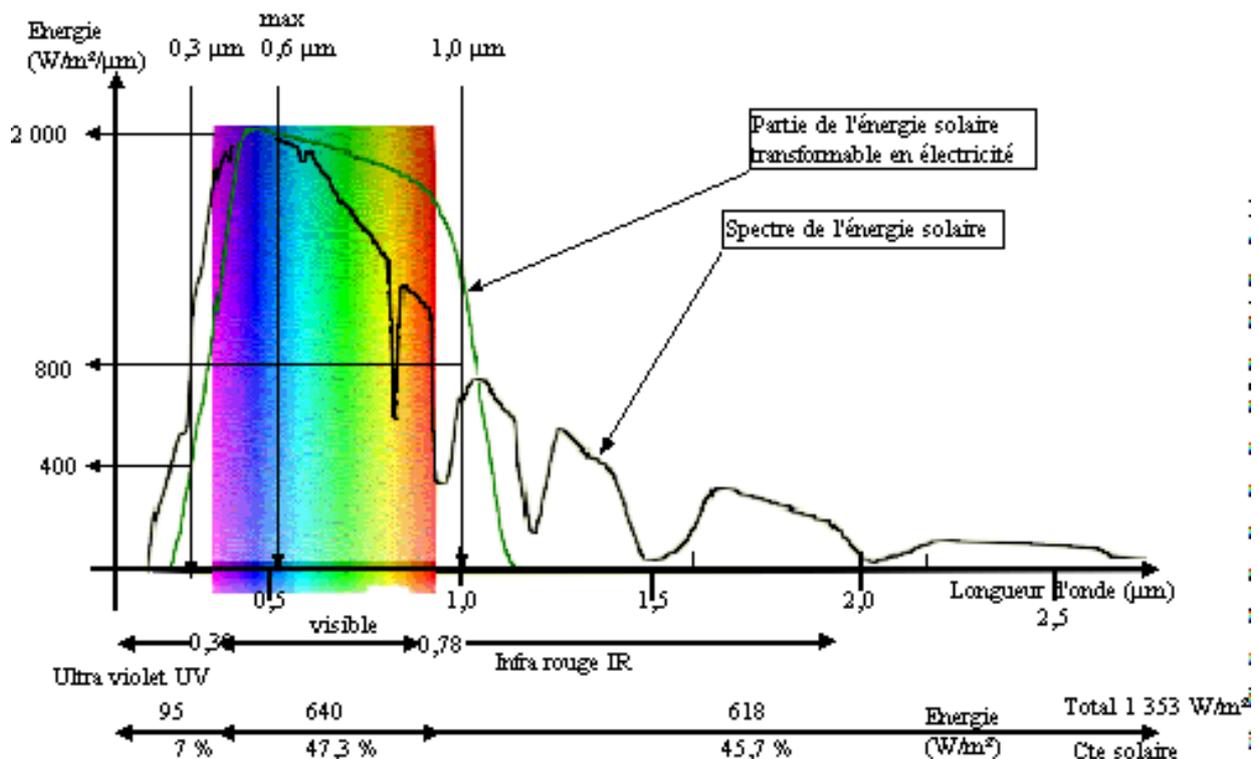


Figure I-04 : Réponse spectrale d'une cellule PV au silicium comparée au rayonnement solaire au sol [7].

Ainsi, lorsqu'une cellule PV est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité. Le rayonnement solaire est réparti sur une plage de longueurs d'onde débutant en deçà de l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 0,4 microns) et s'étendant au-delà de l'infrarouge (longueurs d'onde supérieures à 0,7 microns). L'œil n'est sensible qu'aux longueurs d'onde

## Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

---

comprises entre ces deux valeurs. Comme l'œil la cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire - celle comprise entre 0,35 et 1,1 microns - partie du rayonnement solaire essentiellement visible, et une partie du rayonnement ultraviolet (de 0,35 à 0,4  $\mu\text{m}$ ) et du rayonnement infrarouge (de 0,7 à 1,1  $\mu\text{m}$ ).

Cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron. Bien que le photon ait par définition une masse nulle, il a cependant une énergie cinétique. Cette énergie (l'énergie de rayonnement) est de la forme:

$$E = h \cdot U \dots\dots\dots (I-01)$$

E (J) Joule : Energie cinétique d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  : Constante de Planck

f (Hz) Hertz : Fréquence du rayonnement, liée à la longueur d'onde par  $\lambda$  la relation suivante :

$$h \cdot \lambda = c \dots\dots\dots (I-02)$$

$c \text{ (m / s)} = 3 \times 10^8 \text{ m / s}$  : Célérité de la lumière dans le vide.

$$E = h \cdot c / \lambda \dots\dots\dots (I-03)$$

L'énergie d'arrachement des électrons est donc inversement proportionnelle à la longueur d'onde du photon.

Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie du "band gap",  $E_g$ , en électronvolt (eV) ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Joule} = 44,505 \cdot 10^{-24} \text{ Wh}$ ). Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et s'étend de 1,0 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. Elle est de 1,1 eV ( $1,76 \cdot 10^{-19} \text{ Joules}$ ) pour le silicium cristallin (c-Si), et de 1,7 eV ( $2,72 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$ ) pour le silicium amorphe (a-Si). Ainsi, pour pouvoir générer de l'électricité, les photons doivent avoir suffisamment d'énergie pour " décrocher " un électron de la couche " N ".

Dans le cas du silicium, l'énergie minimum nécessaire correspond à l'énergie de photons ayant une longueur d'onde inférieure à 1,1  $\mu\text{m}$ .

En conséquence, les photons de grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 1,1 \mu\text{m}$  pour le silicium), peu énergétiques, " décrochent " peu d'électrons et sont donc peu générateurs d'électricité et peu efficaces et donc inutilisables. Par contre, si la longueur d'onde du photon est très courte ( $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ ), l'énergie du photon associée est très grande et il sera absorbé près de la surface dans une région perturbée, peu propice à la création, au " déplacement " d'électrons.

## Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

De plus, il faut noter que le photon ne cède sous forme électrique qu'une fraction de son énergie cinétique, l'énergie nécessaire à la libération d'un électron, le reste étant dissipé sous forme de chaleur. Ainsi une part importante de l'énergie des photons de courte longueur d'onde est perdue en chaleur dans la cellule PV.

### I-7) Rendement et pertes des cellules solaires

Le rendement d'une cellule est le ratio entre l'énergie lumineuse reçue à la surface de la cellule et l'énergie électrique produite par cette même cellule. La base pour réaliser un rendement élevé d'une cellule solaire est la réduction de la totalité des pertes. La Figure 05 donne une vue d'ensemble et une classification des différents mécanismes de pertes. Ceux-ci peuvent être divisés principalement en deux catégories:

- La première traduit les restrictions purement physiques liées au matériau et à la nature du spectre solaire.
- La seconde catégorie traduit les limitations technologiques induites par le processus de fabrication [8].

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \dots\dots\dots (I-04)$$

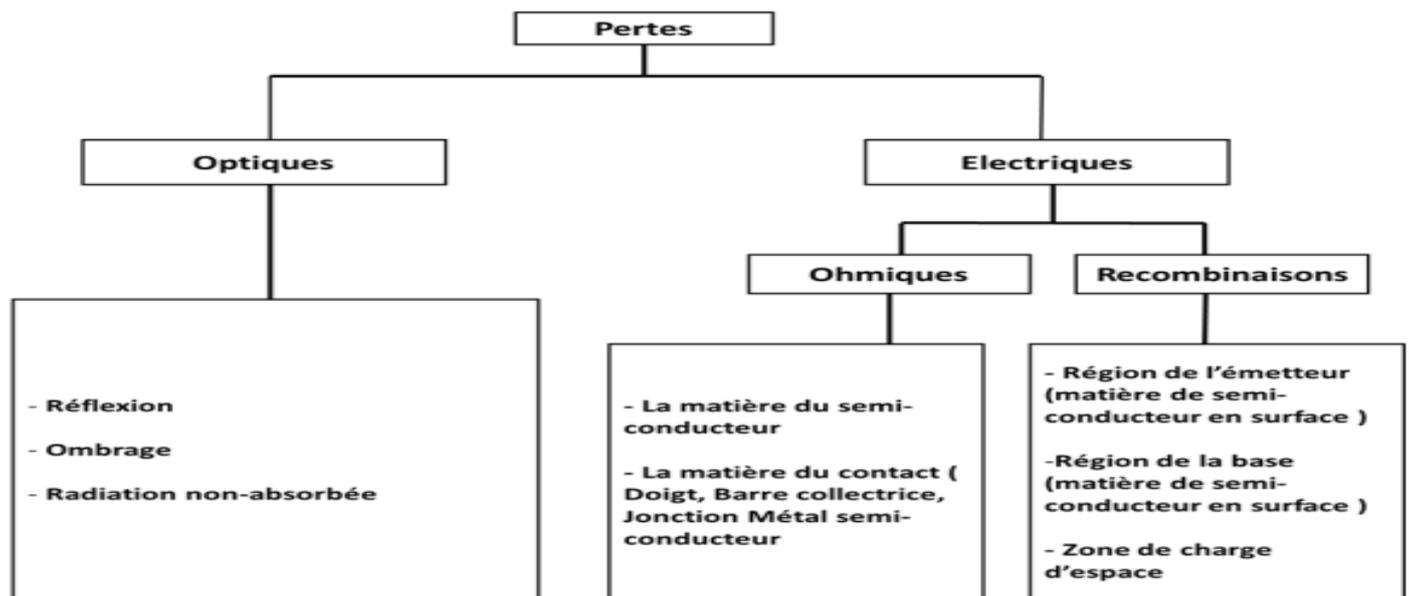


Figure I-05: Mécanismes de perte dans une cellule solaire [9].

#### I-7-1) Pertes par les photons de grande longueur d'onde

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ( $\lambda > \lambda_g$ ) ne peuvent pas générer de paires électron-trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondante au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium) [10]. Sous un éclairage AM1.5, ces pertes sont évaluées à 18,5% dans le cas du silicium monocristallin [11].

## Chapitre I: Introduction aux cellules solaires photovoltaïques

### I-7-1) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. Les porteurs de charge photo-générés par des photons possédant une énergie supérieure à l'énergie de gap du silicium présentent un excès d'énergie. Cet excès étant alors converti en chaleur, par l'excitation de phonons. Sous un éclairement AM1.5, ces pertes sont évaluées à 47 % de la puissance totale dans le cas du silicium monocristallin. Ce processus de thermalisation contribue à augmenter la température de la cellule, ce qui tend à réduire encore son efficacité [12].

En conclusion, il est intéressant de comparer les rendements des différentes technologies qui existent actuellement.

**Tab I-01:** Rendement énergétique des différents types de cellules photovoltaïques (d'après Total énergie1 revue du 9 Juillet 2006), <http://www.total-energie.fr>

| Type de cellule                      | Rendement des cellules PV |                |             | Domaines d'applications   |
|--------------------------------------|---------------------------|----------------|-------------|---|
|                                      | Théorique                 | en laboratoire | disponibles |   |
| Si mono<br>(silicium monocristallin) | 27,0 %                    | 24,7 %         | 14,0-16,0 % | Modules de grandes dimensions pour toits et façades, appareils de faibles puissances, espace (satellites)   |
| Si poly<br>(silicium polycristallin) | 27,0 %                    | 19,8 %         | 12,0-14,0 % | Modules de grandes dimensions pour toits et façades, générateurs de toutes tailles (reliés réseau ou sites isolés)                                  |
| Si a<br>(silicium amorphe)           | 25,0 %                    | 13,0 %         | 6,0-8,0 %   | Appareils de faible puissance production d'énergie embarquée (calculatrice montres...) modules de grandes dimensions (intégration dans le bâtiment) |
| GaAs                                 | 29,0 %                    | 27,5 %         | 18,0-20,0 % | Systèmes de concentrateur, espace (satellites).   |
| CIGS                                 | 27,5 %                    | 18,2 %         | 10,0-12,0 % | Appareils de faibles puissances, modules de grandes dimensions (intégration dans le bâtiment)   |
| CdTe                                 | 28,5 %                    | 16,0 %         | 8,0 %       | Modules de grandes dimensions (intégrations dans le bâtiment)   |
| Si ruban<br>(silicium en ruban)      | 27,0 %                    | 27,0 %         | 9,0-11,0 %  | Module non spécifique   |

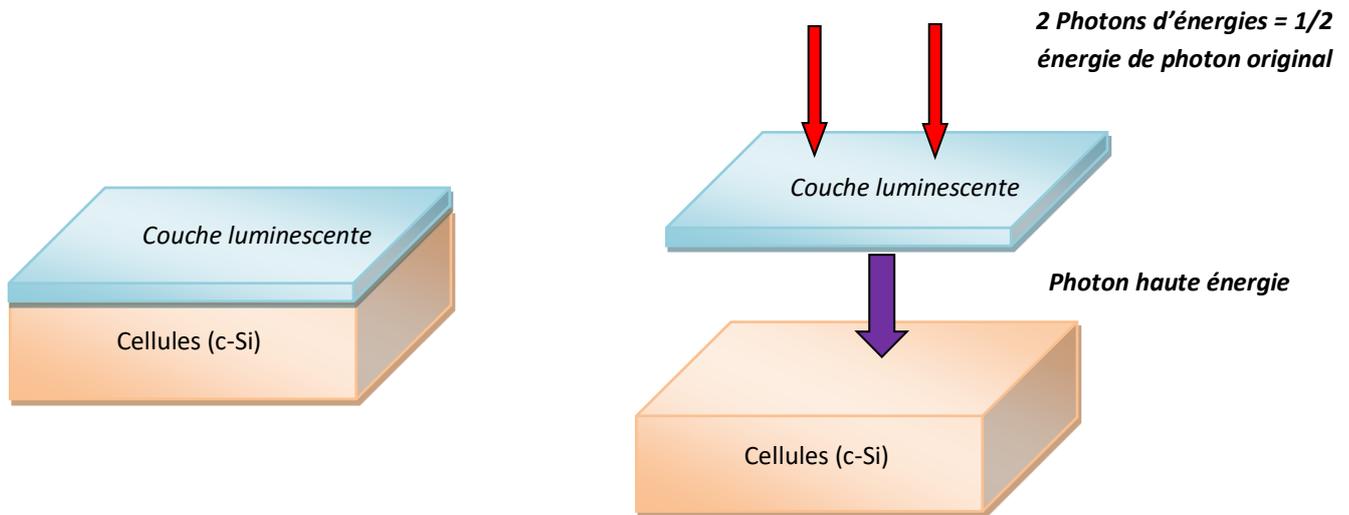
### I-8) Problématique

- ◆ Comment résoudre le problème des pertes des énergies spectrales avec les phénomènes de conversion d'une partie du spectre solaire ?

Comme nous citons dans les paragraphes précédents, nous observons que le rendement des cellules solaires est très faible par rapport à l'énergie délivré par le soleil, Les limites de l'efficacité des cellules solaires cristallines (c-Si) sont en partie dues au décalage entre le spectre solaire et la réponse spectrale de ces cellules. Les photons infrarouges (IR) ( $\lambda > 1100$  nm) sont perdus par transparence car le gap de silicium ne peut pas absorber des photons avec des énergies inférieures. Une partie de l'énergie des photons de forte énergie (ultraviolet (UV) et bleue) se dissipe par le phénomène de thermalisation des porteurs de charge et des pertes induites par l'excitation d'un électron Auger dans la cellule ce qui génèrent des effets nuisibles. Le rendement des cellules solaires de c-Si est limité à environ 30% à cause de ces décalages.

Autres technologies, comme les cellules solaires à multi-jonctions ou bien à colorants organiques, sont mises en œuvre. Ces cellules montrent des rendements élevés, mais aussi présentent des limites en termes de coût de production (multi-jonctions) ou de stabilité dans le temps (colorants).

Une nouvelle approche intéressante pour augmenter le rendement des cellules basées sur le silicium (Si) est de modification du spectre solaire par convertir une partie du spectre solaire pour l'adapter à la largeur de la bande interdite du Silicium. En déposant une couche luminescente sur les cellules, on peut convertir les lumières basse énergie pratiquement non absorbants par les cellules en lumières de plus haute énergie qui est efficacement absorbées par la cellule. L'idée est de deux photon infrarouge pour donner un x photon plus énergétique avec la couche luminescente afin d'augmenter significativement le rendement de ces cellules voir fig I-06.



**Figure I-06:** Phénomène de "up conversion" dans une cellule solaire.

Les matériaux dopés avec des terres rares apparaissent comme un bon candidat pour telles applications, qui repose sur le processus dit "Up-conversion" : absorption des photons IR par la matrice hôte, puis le transfert de l'énergie d'excitation à un ou plusieurs ions de terre rare qui émet de la lumière à plus haut énergie.

Depuis les années 2000, le concept de conversion photonique a été démontré dans la littérature, mais jusqu'à maintenant l'utilisation de ces mécanismes reste loin de la maturité pour les applications.

Les recherches se concentrent actuellement sur l'étude et la fabrication des matériaux optimisés dont les rendements de conversion seraient suffisants pour être appliqués sur des cellules solaires.

# Chapitre III: Les terres rares et conversion d'énergie

---

### II-1) Introduction

Les terres rares ont d'abord été découvertes au XVIIIème siècle, en Suède, en terrain granitique. En France, Louis-Nicolas Vauquelin s'y était intéressé dans le Limousin. Il a fallu les identifier, les chimistes ne sachant pas combien il y en avait. Leur nom est lié à l'île suédoise d'Ytterby, qui a permis de nommer l'yttrium, le terbium, l'erbium et l'ytterbium. Globalement, les terres rares représentent une famille très homogène et ont des propriétés communes. Certaines sont néanmoins spécifiques. Il convient de distinguer ainsi les terres rares légères et les terres rares lourdes. Les terres rares sont contenues dans des minerais, elles doivent donc être séparées.

Parmi les domaines d'applications des terres rares est L'up conversion de photons de faible énergie en photons de haute énergie augmente l'efficacité des dispositifs photovoltaïques en convertissant les photons dont l'énergie est inférieure au seuil d'absorption de la cellule solaire en photons qui peuvent être utilisés.

### II-2) Les terres rares

Les terres rares appartiennent à la famille des lanthanides qui s'étend du Lanthane  $_{57}\text{La}$  au Lutétium  $_{71}\text{Lu}$  et ainsi que le Scandium Sc et l'Yttrium Y, ces éléments ont une particularité d'avoir une couche interne incomplète qui est la couche 4f écranté par les couche supérieur 5s et 5p, ce qui leur donne des propriétés spectroscopiques exceptionnelles appliquées particulièrement dans les processus d'amplification optique et l'émission laser. Ces ions de terres rares étaient utilisés comme dopants dans les matrices d'accueils qui ont la propriété d'être transparentes dans un large domaine spectral, ceci pour discerner l'activité optique du dopant de celle de la matrice.

Au contraire à l'expression « terres rares » ces éléments ne sont pas vraiment rares, ce nom provient de leur découverte au début de 20-ème siècle dans des minerais, comme le cérium se trouve dans l'écorce terrestre que d'autres métaux plus usuels.

#### A) La liste des terres rares

- Scandium.
- Yttrium.
- Lanthane.
- Cérium.
- Praséodyme.
- Néodyme.
- Prométhium.
- Samarium.

- **Europium.**
- **Gadolinium.**
- **Terbium.**
- **Dysprosium.**
- **Holmium.**
- **Erbium.**
- **Thulium.**
- **Ytterbium.**
- **Lutécium.**

### **B) Propriétés générales des terres rares**

Ces éléments ont des propriétés suivantes:

- Tendres,
- Ductiles,
- Malléables,
- Réactifs à des températures élevées ou lorsqu'ils se présentent sous la forme de petits fragments.
- Autres propriétés sont présentées dans le tableau suivant:

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

Tableau II-01: Représente quelques caractéristiques des terres rares

| Symb | Masse Atom. g.mol-1 | Structure Cristalline | $\rho$ g.cm-3 | Formule oxydes                  | $E^*$ V | Particularité                                    |
|------|---------------------|-----------------------|---------------|---------------------------------|---------|--|
| Sc   | 44,98               | HC                    | 2,989         | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.10   | Luminophore (blanc argenté) / Très résistant     |
| Y    | 88,91               | HC                    | 4,4889        | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | -2.37   | Très résistant aux chocs / Support luminophores  |
| La   | 138,9               | HC                    | 6,145         | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.52   | Pyrophorique (briquets) / Catalyseurs (batterie) |
| Ce   | 140,1               | CFC                   | 6,757         | CeO <sub>2</sub>                | -2.33   | Propriété redox / Catalyseurs (automobile)       |
| Pr   | 140,9               | H                     | 6,773         | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | -2.47   | Coloration verres (soudures)                     |
| Nd   | 144,2               | H                     | 7,007         | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.45   | Coloration verres (lunettes) / Aimants Nd-Fe-B   |
| Pm   | 145,0               | HC                    | 7,28          | -                               | -2.42   | Radioactif / Couleur verte sous UV               |
| Sm   | 150,4               | R                     | 7,52          | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.41   | Propriété magnétique élevée / Associé au Co      |
| Eu   | 152,0               | CC                    | 5,243         | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.40   | Luminophore (téléviseurs) / Protection billets   |
| Gd   | 157,3               | H                     | 7,90          | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.40   | Luminophore (aimants) / alliage supracond.       |
| Tb   | 158,9               | H                     | 8,229         | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>  | -2.39   | Luminophore (aimants) / radiographie             |
| Dy   | 162,5               | H                     | 8,55          | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.35   | Dopage magnétique (aimants Nd-Fe-B)              |
| Ho   | 164,9               | H                     | 8,794         | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.32   | Peu utilisé / Dopage laser (médical)             |
| Er   | 167,3               | H                     | 9,006         | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.29   | Pigment pour dopage optique (fibre)              |
| Tm   | 169,9               | H                     | 9,32          | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.28   | Peu utilisé / magnétrons (micro-ondes)           |
| Yb   | 173,0               | CFC                   | 6,54          | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.27   | Peu utilisé / Dopant acoustique (médical)        |
| Lu   | 175,0               | H                     | 9,84          | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -2.25   | Peu utilisé / Pile à combustible                 |

### II-2-1) Les terres rares dans le tableau périodique

En raison de leurs caractéristiques chimiques et physiques proche les terres rares font partie d'une famille de 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides. Les atomes terres rares appartiennent à la cinquième période de la classification de Mendeleïev qui commence par l'atom Lanthane (La) et se termine par l'atom Lutécium (Lu), ces deux atomes sont optiquement inactifs car ils possèdent une couche 4f sans électron (cas du Lanthane) ou pleine (cas du Lutécium). Les atomes optiquement actifs correspondant à la famille qui débute par l'atome Cérium (Ce) ayant un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'atome Ytterbium (Yb) ayant treize électrons.

Les éléments terres rares ont un nombre atomique entre 57 et 71 sauf :

- ✓ Le scandium, de numéro atomique 21,

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

✓ L'yttrium, de numéro atomique 39.

|             |          |                             |           |           |           |           |           |           |           |           |           |                             |            |            |            |            |            |  |
|-------------|----------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| 1<br>H      |          |                             |           |           |           |           |           |           |           |           |           |                             |            |            |            |            | 2<br>He    |  |
| 3<br>Li     | 4<br>Be  |                             |           |           |           |           |           |           |           |           |           | 5<br>B                      | 6<br>C     | 7<br>N     | 8<br>O     | 9<br>F     | 10<br>Ne   |  |
| 11<br>Na    | 12<br>Mg |                             |           |           |           |           |           |           |           |           |           | 13<br>Al                    | 14<br>Si   | 15<br>P    | 16<br>S    | 17<br>Cl   | 18<br>Ar   |  |
| 19<br>K     | 20<br>Ca | 21<br>Sc                    | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni  | 29<br>Cu  | 30<br>Zn  | 31<br>Ga                    | 32<br>Ge   | 33<br>As   | 34<br>Se   | 35<br>Br   | 36<br>Kr   |  |
| 37<br>Rb    | 38<br>Sr | 39<br>Y                     | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd  | 47<br>Ag  | 48<br>Cd  | 49<br>In                    | 50<br>Sn   | 51<br>Sb   | 52<br>Te   | 53<br>I    | 54<br>Xe   |  |
| 55<br>Cs    | 56<br>Ba | 57-71                       | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt  | 79<br>Au  | 80<br>Hg  | 81<br>Tl                    | 82<br>Pb   | 83<br>Bi   | 84<br>Po   | 85<br>At   | 86<br>Rn   |  |
| 87<br>Fr    | 88<br>Ra | 89-103                      | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg | 112<br>Cn | 113<br>Uut                  | 114<br>Uuq | 115<br>Uup | 116<br>Uuh | 117<br>Uus | 118<br>Uuo |  |
|             |          | Terres rares légères (LREE) |           |           |           |           |           |           |           |           |           | Terres rares lourdes (HREE) |            |            |            |            |            |  |
| Lanthanides |          | 57<br>La                    | 58<br>Ce  | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb  | 66<br>Dy  | 67<br>Ho                    | 68<br>Er   | 69<br>Tm   | 70<br>Yb   | 71<br>Lu   |            |  |
| Actinides   |          | 89<br>Ac                    | 90<br>Th  | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk  | 98<br>Cf  | 99<br>Es                    | 100<br>Fm  | 101<br>Md  | 102<br>No  | 103<br>Lr  |            |  |

**Figure II-01** : Identification des éléments des terres rares dans le tableau [13].

### II-2-2) Généralité sur la spectroscopie des terres rares

#### II-2-2-1) Configuration électronique

La configuration électronique relative aux éléments terres rares est celle du Xénon (Xe) suivie par le reste des sous couche électroniques donc  $[Xe] 6s^2 4f^m 5d^n$  où  $n = 0$  et  $m$  varie de 0 à 14 avec la configuration électronique de Xe est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6$ .

Le tableau suivant représente Configurations électroniques des terres rares dans leurs états de valence usuels ([Ar], [Kr] et [Xe] correspondent respectivement aux couches électroniques complètes de l'argon, du krypton et du xénon).

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

**Le tableau II-02:** ci-dessous présente la configuration électronique de tous les de terre rares [14].

| n° atomique | symbole | Ln <sup>0</sup>                                       | Ln <sup>2+</sup>      | Ln <sup>3+</sup>      | Ln <sup>4+</sup>     | niveau de base Ln <sup>3+</sup> | moment magnétique théorique Ln <sup>3+</sup> | couleur des sels trivalents |
|-------------|---------|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| 21          | Sc      | [Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>                  |                       | [Ar]                  |                      | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>     | 0,0  | blanc                       |
| 39          | Y       | [Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>                  |                       | [Kr]                  |                      | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>     | 0,0  | blanc                       |
| 57          | La      | [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe]                  |                      | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>     | 0,0  | blanc                       |
| 58          | Ce      | [Xe] 4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe] 4f <sup>1</sup>  | [Xe]                 | <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>   | 2,5  | blanc                       |
| 59          | Pr      | [Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe] 4f <sup>3</sup>  | [Xe] 4f <sup>1</sup> | <sup>3</sup> H <sub>4</sub>     | 3,6  | verdâtre                    |
| 60          | Nd      | [Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe] 4f <sup>3</sup>  |                      | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>   | 3,6  | violet pâle                 |
| 61          | Pm      | [Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe] 4f <sup>6</sup>  |                      | <sup>5</sup> I <sub>4</sub>     | 2,7  |                             |
| 62          | Sm      | [Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>6</sup>  | [Xe] 4f <sup>5</sup>  |                      | <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>   | 0,8  | jaune paille                |
| 63          | Eu      | [Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>7</sup>  | [Xe] 4f <sup>6</sup>  |                      | <sup>7</sup> F <sub>0</sub>     | 0,0 (3,6)                                    | rose pâle                   |
| 64          | Gd      | [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  |                       | [Xe] 4f <sup>7</sup>  |                      | <sup>6</sup> S <sub>7/2</sub>   | 7,9  | blanc                       |
| 65          | Tb      | [Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  |                       | [Xe] 4f <sup>8</sup>  | [Xe] 4f <sup>7</sup> | <sup>7</sup> F <sub>6</sub>     | 9,7  | blanc                       |
| 66          | Dy      | [Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 |                       | [Xe] 4f <sup>9</sup>  |                      | <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>  | 10,6   | jaune pâle                  |
| 67          | Ho      | [Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 |                       | [Xe] 4f <sup>10</sup> |                      | <sup>5</sup> I <sub>8</sub>     | 10,6   | rose/jaunâtre               |
| 68          | Er      | [Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 |                       | [Xe] 4f <sup>11</sup> |                      | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>  | 9,6  | rougeâtre                   |
| 69          | Tm      | [Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>13</sup> | [Xe] 4f <sup>12</sup> |                      | <sup>3</sup> H <sub>6</sub>     | 7,6  | verdâtre                    |
| 70          | Yb      | [Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>14</sup> | [Xe] 4f <sup>13</sup> |                      | <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>   | 4,5  | blanc                       |
| 71          | Lu      | [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> |                       | [Xe] 4f <sup>14</sup> |                      | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>     | 0,0  | blanc                       |

### II-2-2-2) Les transitions des électrons dans les terres rares

#### A) Absorption:

Tout rayonnement électromagnétique d'énergie  $E = h\nu$ , traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terres rares subit une absorption qui peut engendrer sur ces ions des transitions des

électrons d'un niveau fondamental  $E_1$  vers un niveau excité  $E_2$ . Cette absorption est possible si l'écart énergétique  $E_2 - E_1$  est au moins égal à l'énergie  $E$  du photon.

### B) Emission Spontanée

Après absorption d'un photon, l'ion se trouve dans son état excité  $E_2$ . Après un certain temps (appelé durée de vie du niveau  $E_2$ ), l'électron revient naturellement à l'état fondamental en émettant un photon. Cette transition est appelée « émission spontanée ». C'est le phénomène réciproque au phénomène d'absorption mais il est caractérisé par un mécanisme aléatoire pour l'absorption et l'émission de photons qui se fait sur une direction aléatoire.

### C) Emission Stimulée

Le mécanisme de désexcitation provoquée par un photon d'énergie égale à  $E_2 - E_1$ . Lors de l'émission stimulée permet de créer, un premier photon, en rencontrant un électron excité, provoquera sa désexcitation et le forcera à émettre un second photon. Les deux photons ont les mêmes propriétés donc ils sont cohérents et directionnels. Pour provoquer cette émission stimulée il faut bien ramener beaucoup d'électrons dans le niveau  $E_2$  par un pompage donnant ainsi ce qu'on appelle inversion de population. La lumière laser est l'exemple le plus concret.

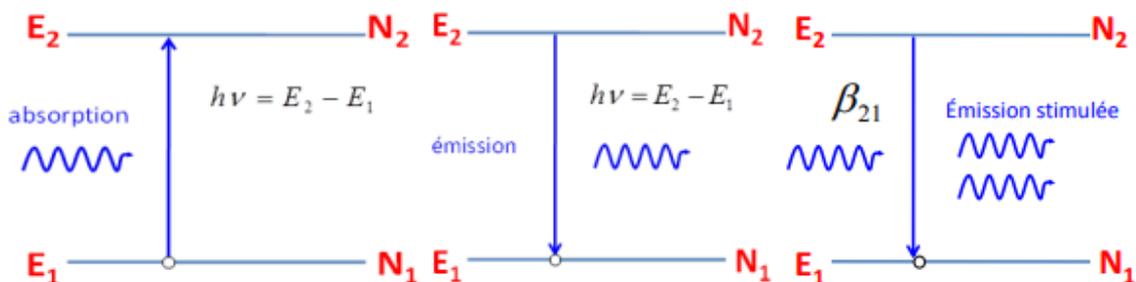


Figure II-02: Schéma descriptif des différents types d'interactions photon-matière.

### D) Transitions non radiatives:

Durant ces transitions une autre forme d'énergie accompagne le mécanisme de désexcitation. Il s'agit par exemple d'une énergie de vibration du réseau cristallin. Ces atomes retrouvent leurs niveaux d'énergie fondamentale en dissipant l'énergie vers le réseau, par création de phonons c'est le phénomène de relaxation multi-phonons. La transition est dite non radiative car son origine correspond à la vibration du réseau vitreux (ou cristallin).

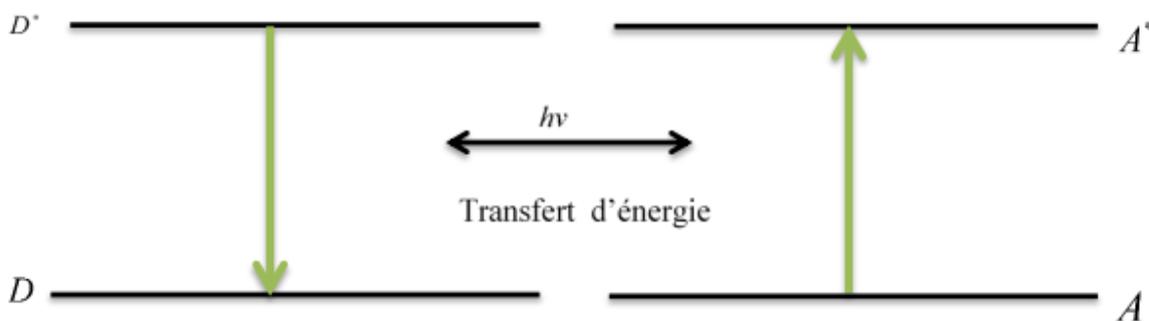
Les transitions non radiatives dépendent sensiblement de la nature de la matrice hôte des terres rares contrairement aux transitions radiatives.

### II-2-3) Mécanismes de transferts d'énergie

Lorsque la concentration en ions de terres rares est importante, les distances inter-ions diminuent, ils peuvent alors s'interagir sous l'influence des forces électrostatiques en donnant naissance à des phénomènes de transferts d'énergie entre un ion donneur (D) et un ion accepteur (A). Il existe plusieurs mécanismes de transfert d'énergie qui peuvent dépendre à la fois de la nature des ions de terres rares ainsi que de la nature de la matrice hôte.

#### II-2-3-1) Transfert d'énergie direct

Le mécanisme décrit dans la **figure II-03** est situé entre deux ions proches voisins qui présentent deux niveaux énergétiques identiques. L'ion donneur initialement excité, va se relaxer vers un niveau inférieur en émettant un photon. Ce dernier est absorbé par un ion voisin (dit accepteur) qui passe du niveau fondamental à un niveau excité.



**Figure II-03:** Transfert d'énergie résonant.

#### II-2-3-2) Transfert d'énergie assisté de phonons

Ce phénomène est observé lorsque l'écart énergétique entre les niveaux de l'atome donneur et les niveaux de l'atome accepteur, est différent. Dans ce cas, le transfert d'énergie ne fait pas intervenir les mêmes états énergétiques pour les deux ions. L'énergie de la transition  $D^* \rightarrow D$  de l'atome donneur, est supérieure ou inférieure à celle de la transition  $A \rightarrow A^*$  de l'atome accepteur. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait soit émission soit absorption de phonon (**figure II-04 a et b**).

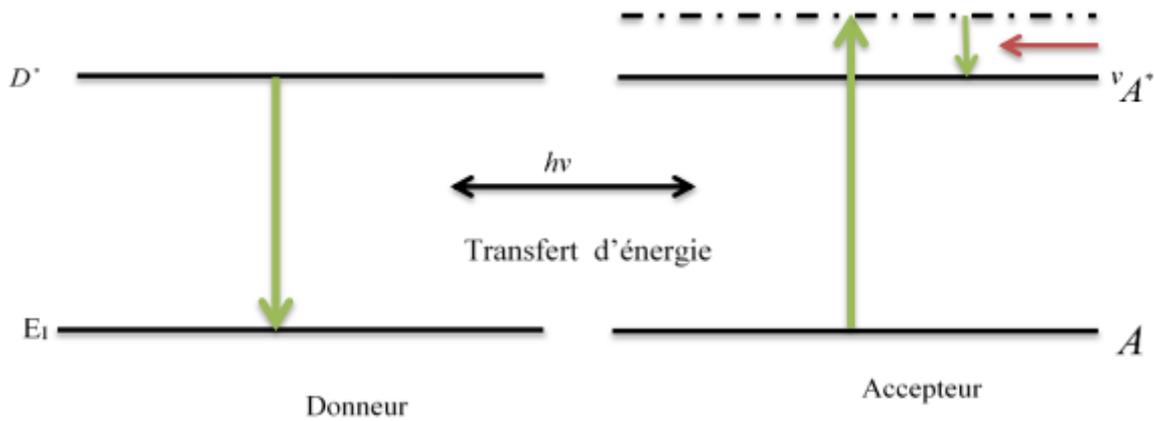


Figure II-04-a: Transfert d'énergie par émission de phonon.

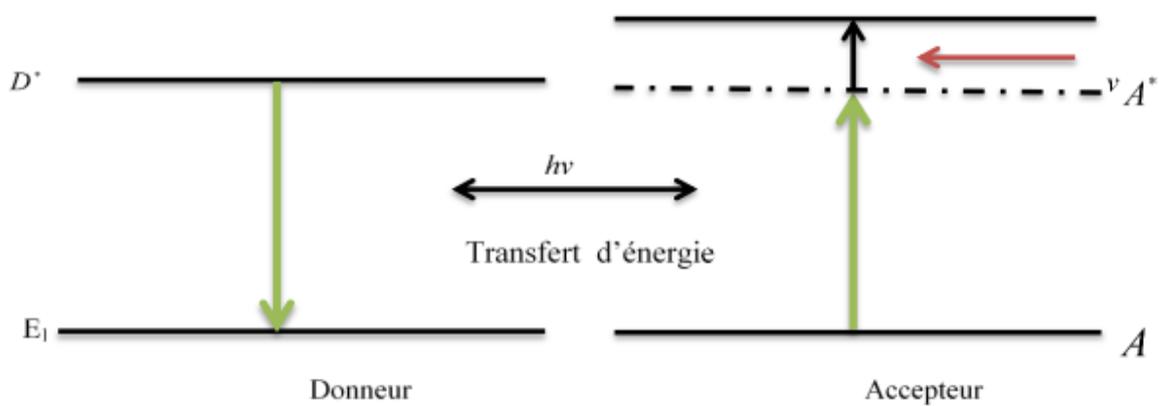
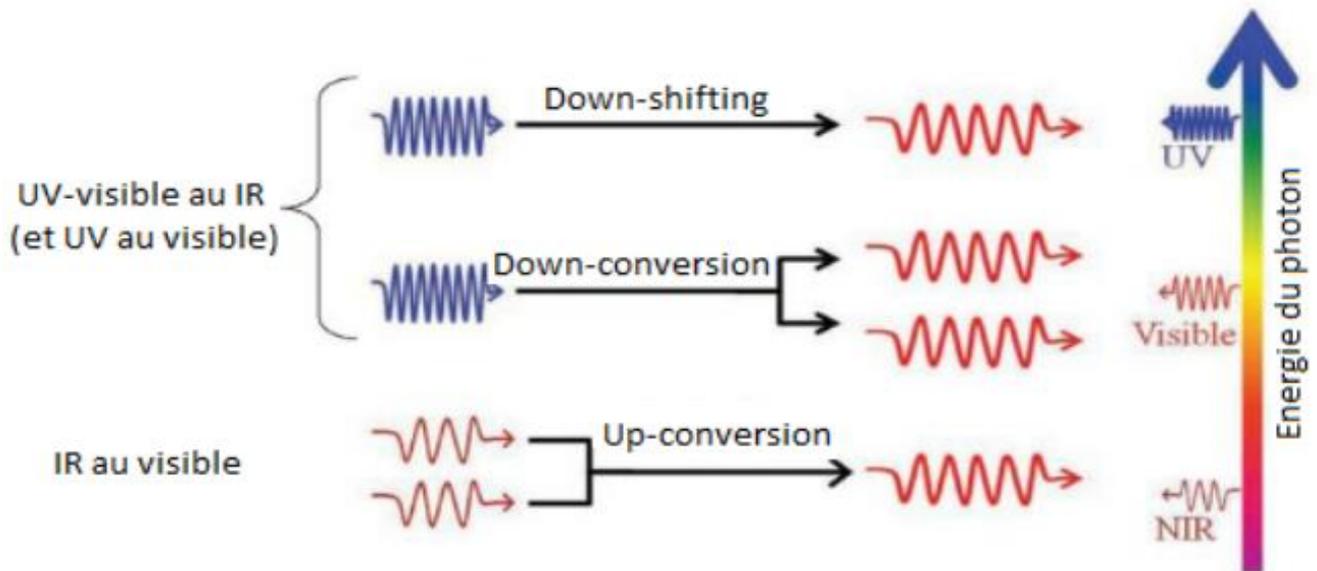


Figure II- 04-b: Transfert d'énergie par absorption de phonons.

### II-2-4) Les différents concepts de conversion d'énergie

Généralement il existe deux concepts de conversion de longueur d'onde pour améliorer le rendement des cellules solaires impliquant les mécanismes (up-conversion à pour les photons de faible énergie et (down-conversion) pour les photons de forte énergie. **Voir figure 05.**

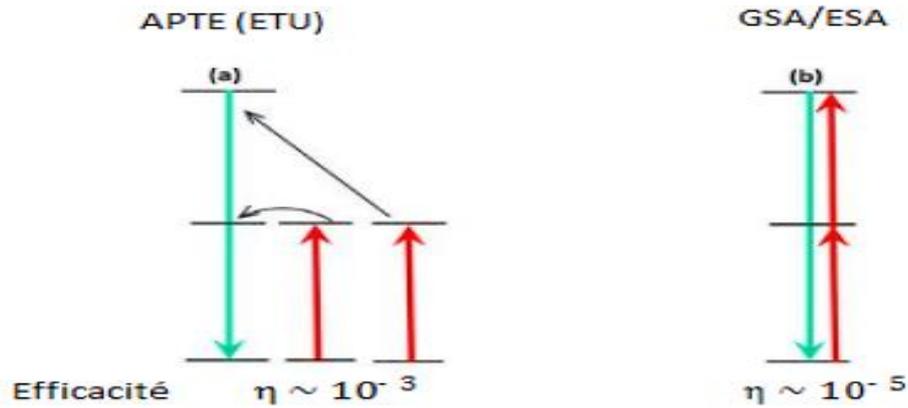


**Figure II-05:** Différents processus conduisant à la conversion de photons.

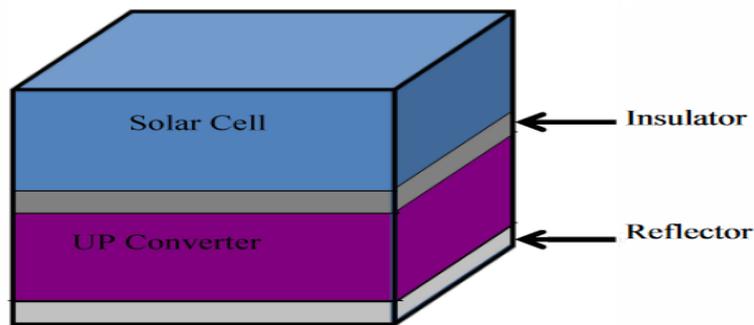
### II-2-4-1) Up-conversion

Le mécanisme up-conversion (**figure II-06**) est un phénomène d'optique non linéaire par lequel deux photons de basse énergie sont absorbés successivement par un luminophore qui va relaxer en émettant un photon de plus haute énergie. Pour les applications dans le domaine du photovoltaïque, une couche UC placée au-dessous d'une cellule traditionnelle (**figure II-07**), peut rehausser fortement le courant transformant les photons de faibles énergies qui sont normalement non absorbés. Comme la couche UC n'interfère pas avec les radiations lumineuses arrivant sur la face avant, même avec une faible efficacité, le mécanisme UC va engendrer un faible courant et ainsi un rendement plus élevé. Les couches UC les plus usuelles contiennent des terres rares telles que l'Erbium (Er). L'absorption de photons à 1500 nm par le niveau  $^4S_{3/2}$  de l'erbium engendre une émission du niveau  $^4F_{9/2}$  de photon à 980 nm soit au-dessus du gap du silicium.

Les principaux mécanismes conduisant aux phénomènes d'up conversion avec leurs efficacités sont présentés sur la figure suivante:



**Figure II-06:** Principaux mécanismes d'up conversion ainsi que leurs efficacités.



**Figure II-07:** Représente la position de la couche UC (Up Conversion) dans la cellule solaire.

### A) Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE)

Appelé également ETU (Energie Transfert Up conversion) est le mécanisme le plus efficace. Il implique un transfert d'énergie résonant entre ions donneurs et ions accepteurs. Le principe de ce mécanisme est schématisé sur la **Figure II-06-a**. Un ion donneur dans un état excité se désexcite en transférant son énergie à un électron de l'état fondamental de l'ion absorbeur. Si la durée de vie du niveau excité de l'ion absorbeur est suffisamment longue, l'électron peut passer à un deuxième état excité grâce à un deuxième transfert d'énergie par un autre ion donneur. Finalement, une émission de cet état vers l'état fondamental pourra avoir lieu.

### B) Ground State Absorption/Excited State Absorption ou absorption à partir de l'état fondamental/excité (GSA/ESA)

Il est le deuxième mécanisme, c'est un processus impliquant deux absorptions successives par un même luminophore. La première mène un électron de l'état fondamental à un état excité (GSA), cette étape est suivie simultanément par l'absorption d'un deuxième photon qui promeut l'électron vers un deuxième état

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

excité (**Figure II-06-b**). Il est important de noter que ces deux mécanismes (APTE, GSA/ESA) sont les plus efficaces pour générer une émission anti-Stokes, car ils font intervenir des niveaux électroniques réels.

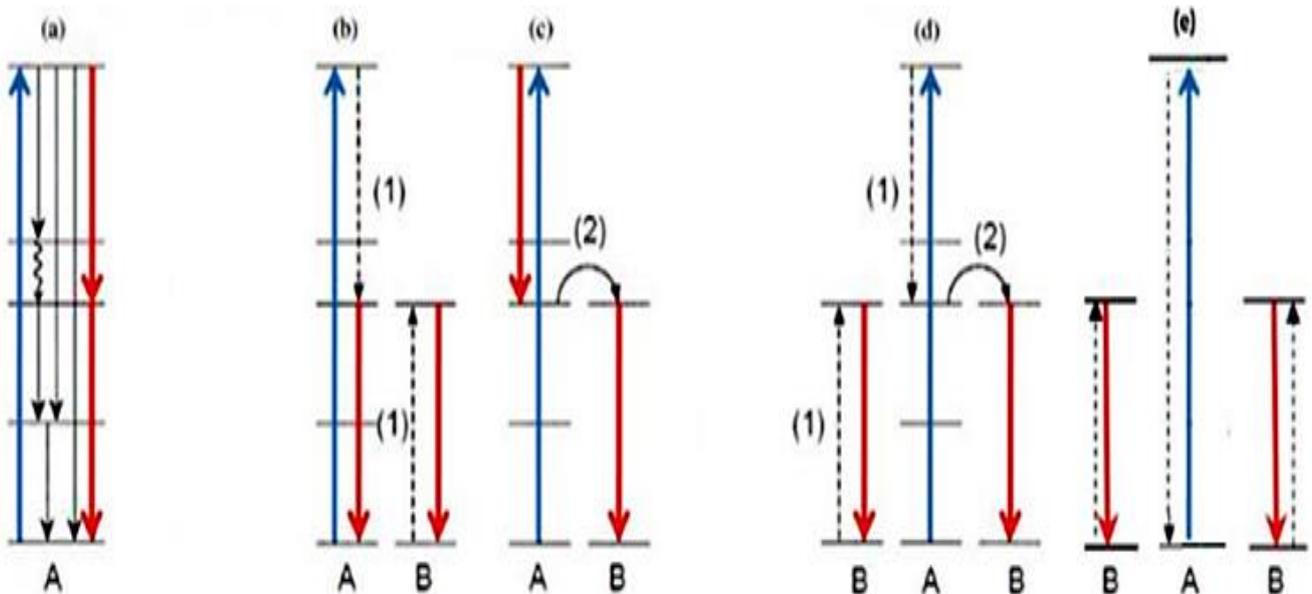
**Exemple :** dans le tableau suivant un exemple des couches dopant en terre rare up conversion appliquée sur les cellules solaire.

**Tableau II-03 :** exemple des matériaux terres rares de type Up-conversion dopant des différents types des cellules solaires.

| Type de cellule                           | Up conversion                       | Irradiation         | EQE/Eff/Remarq              | An/réf    |
|---|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------|
| GaAs<br>(Vitrosiramique)                  | Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> | /                   | 2.5%                        | 1996 [15] |
| Bifaces c-Si :<br><b>NaYF<sub>4</sub></b> | Er <sup>3+</sup>                    | 980 nm              | (2.5±0.2) %                 | 2005 [16] |
| Bifaces c-Si :<br><b>NaYF<sub>4</sub></b> | Er <sup>3+</sup>                    | 1550 nm             | 1% à 1550 nm                | 2006 [17] |
| <b>NaYF<sub>4</sub></b>                   | 20% Er <sup>3+</sup>                | 1523 nm             | 3.4% à 1523 nm              | 2007 [18] |
| Bifacial c-Si                             | IRSPG                               | 700-1500 nm         | /                           | 2009 [19] |
| Bifacial Si cellule                       | PTIR545/F                           | 950-980-<br>1500 nm | /                           | 2009 [19] |
| Si cellule <b>NaYF<sub>4</sub></b>        | 20%Er <sup>3+</sup>                 | 1430-<br>1630 nm    | 0.34% à1523 nm              | 2010[20]  |
| DSSC <b>LaF<sub>3</sub></b>               | Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> | 980                 | /                           | 2010[21]  |
| Si cel :<br><b>β-NaYF<sub>4</sub></b>     | 20%Er <sup>3+</sup>                 | /                   | 1.070.13%<br>[1460-1600 nm] | 2011[22]  |
| Verre céramique                           | Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> | 980 nm              | /                           | 2012[23]  |

### II-2-4-2) Down-conversion

La down conversion (DC) permet de générer des photons de plus faibles énergies à partir de photons de plus hautes énergies. La DC est le processus de photoluminescence qui multiplie le nombre de photons absorbés. Elle peut atteindre des rendements quantiques de conversion de 200 % (un photon absorbé, génère deux photons émis). La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes voies comme montré sur la **Figure**.



**Figure II-08:** Représentation schématique des différents processus de down conversion

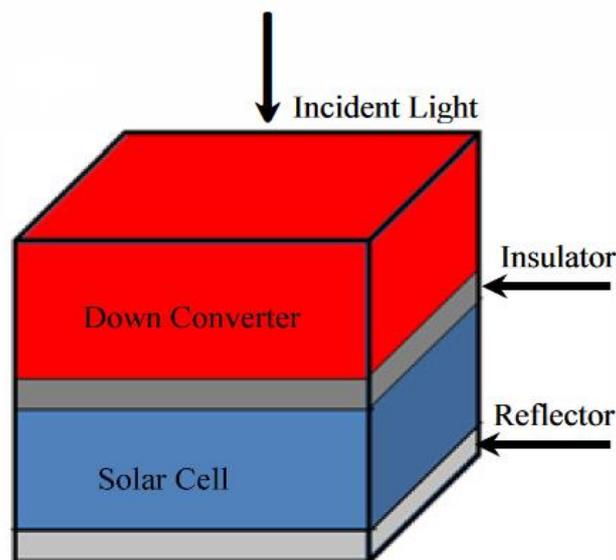
La première voie (**Figure II-08-a**) se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité dans le niveau le plus haut, ce centre luminescent relaxe d'abord vers le niveau intermédiaire et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons.

La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (**Figure II-08-b et c**). Un centre joue le rôle de l'absorbeur (A) et l'autre le rôle de l'émetteur (B). Après excitation de l'absorbeur, il peut se désexciter radiativement vers un niveau intermédiaire (**Figure II-08-c**), et transférer le reste de son énergie par un transfert résonant à un émetteur (B) (étape (2)), qui va se désexciter par la suite en émettant un deuxième photon. Il peut aussi transférer un part de son énergie à un émetteur (B) par relaxation croisée (étape (1)) (**Figure II-08-b**). Les deux centres se désexcitent par la suite vers l'état fondamental en émettant deux photons. 1

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et les deux autres le rôle d'émetteur. Dans le premier cas de figure, l'absorbeur possède au moins trois niveaux d'énergie (**Figure II-08-d**). Par une relaxation croisée, il transfère une partie de son énergie à un premier émetteur (étape 1), et par un transfert d'énergie résonant il transfère le reste de son énergie à un deuxième émetteur. Les deux émetteurs relaxent vers l'état fondamental en émettant deux photons. Dans le deuxième cas de figure (**Figure II-08-e**), il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs. C'est de l'émission à deux photons, un processus du second ordre.

Ces matériaux sont principalement installés sur la face avant des cellules solaires (**figure II-09**), tandis que le placement de la face arrière du matériau down-conversion nécessite la cellule solaire bifaciale. Le processus de conversion vers le bas permet d'obtenir 32 % d'irradiance spectrale supplémentaire pour les cellules solaires de silicium Si. [24]



**Figure II-09:** une cellule solaire avec une couche dopée en Down conversion [24].

**Exemple :** dans le tableau suivant un exemple des couches dopant en terre rare down conversion appliquée sur les cellules solaire.

## Chapitre II: Les terres rares et conversion d'énergie

**TableauII- 04** : exemple des matériaux terres rares de type Down conversion dopant des différents types des cellules solaires [24].

| Type de cellule                               | Down conversion                         | Irradiation | EQE/Eff/Remarq             | An/réf   |
|---|---|-------------|----------------------------|----------|
| <b>PO<sub>4</sub></b>                         | Tb <sup>3+</sup>                        | /           | /                          | 2005[25] |
| <b>DSSC</b>                                   | Dy <sup>3+</sup>                        | /           | /                          | 2006[26] |
| <b>DSSC</b>                                   |   | 469         | 110%                       | 2010[27] |
| <b>YF<sub>3</sub></b>                         | Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>     | 446         |                            | 2010[28] |
| <b>GdVO<sub>4</sub></b>                       | Dy <sup>3+</sup>                        | 473-808 nm  |                            | 2011[29] |
|   | 1.0Er <sup>3+</sup> 4.0Yb <sup>3+</sup> | 325 nm      | /                          | 2012[30] |
| <b>Si cel</b>                                 | Oxid couche                             |             |                            | 2012[31] |
| <b>Calibo verre</b>                           | Tb <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>     | 325 nm      | /                          | 2012[32] |
| <b>Monocristal-Si cel : Y(OH)<sub>3</sub></b> | Eu <sup>3+</sup>                        | 325 nm      | 3.5% (550-700 nm)<br>17.2% | 2012[33] |

# Chapitre III: Etat de l'art sur la couche up-conversion

---

## Chapitre III: État de l'art sur l'utilisation de matériaux d'up-conversion pour améliorer l'efficacité des cellules solaires

### III-1) Introduction

L'origine des recherches sur l'up-conversion des photons remonte aux travaux de Bloembergen en 1959[34], qui a proposé l'utilisation de matériaux dopés aux ions de lanthanides comme compteurs quantiques infrarouges. Les cellules solaires à up-conversion de terres rares ont attiré une attention considérable ces dernières années. Dans notre étude, nous nous appuierons sur plusieurs aspects afin de montrer l'importance de l'up-conversion pour améliorer les performances des cellules solaires. Nous allons commencer par l'aspect statistique en collectant des données sur le nombre d'articles scientifiques publiés sur ce sujet. Nous présenterons également un ensemble de logiciels de simulation de cellules solaires. Ensuite nous définirons les différents paramètres utilisés afin d'évaluer les performances des matériaux d'up-conversion, puis nous présenterons différentes formes d'incorporation de ces matériaux d'up-conversion dans les cellules solaires, et nous discuterons de leurs performances et de leur contribution à l'amélioration de l'efficacité du solaire cellules, compte tenu des paramètres mentionnés précédemment.

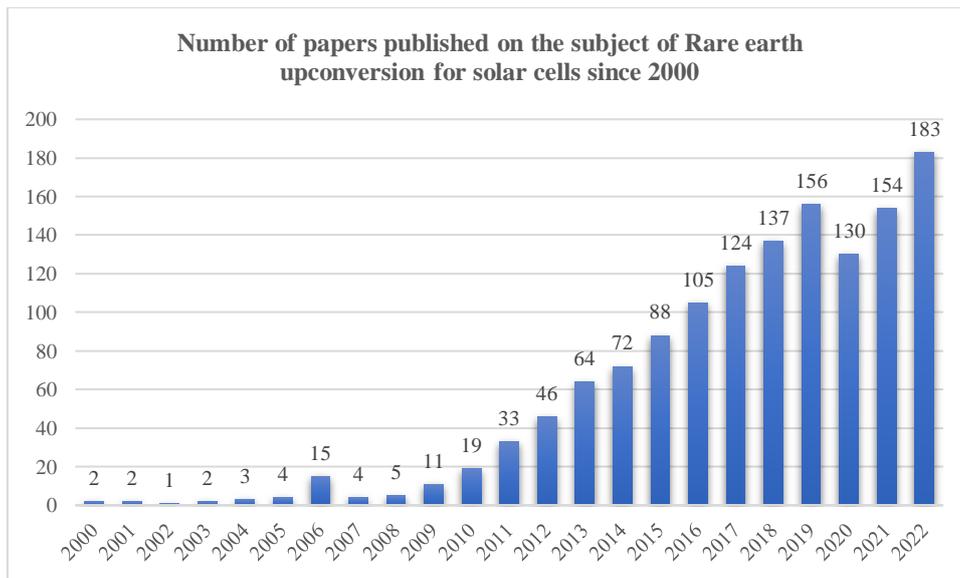
### III-2) Aspect statistique

On a effectué une recherche approfondie sur la base des données scientifiques « Science Direct » [35] pour obtenir un aperçu sur les statistiques précises et à jour sur le nombre spécifique d'articles publiés et d'autres informations pertinentes concernant les cellules solaires à up-conversion de terres rares dans une période de temps entre les années 2000 et 2023. Science Direct contient plus de 26% des connaissances mondiales scientifiques, technologiques et médicales en texte intégral et informations bibliographiques. En plus des livres et revues, Science Direct contient des Encyclopédies, guides et manuels (handbooks) et books series [36]. Le terme clé de la recherche est « Rare earth upconversion for solar cells ». Voilà quelques idées générales et tendances basées sur les informations disponibles jusqu'à 2022.

#### III-2-1) Intérêt croissant pour la recherche

Le domaine des cellules solaires à up-conversion de terres rares a suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs au fil du temps. Avec les progrès de la science des matériaux et du photovoltaïque, de plus en plus d'études ont vu le jour sur le sujet depuis le début des années 2000.

Il y a eu plus de 1000 articles publiés sur le sujet de l'up-conversion des terres rares pour les cellules solaires depuis 2000. La figure 3.1 montre les statistiques sur les articles publiés sur le sujet de l'up-conversion des terres rares pour les cellules solaires sous forme d'histogrammes, et le tableau 3.1 présente le nombre des articles publiés suivant le type d'article :



**Figure III.1 :** les statistiques sur les articles publiés sur le sujet de l’upconversion des terres rares pour les cellules solaires entre 2000 et 2022

**Tableau III.1 :** Distribution de nombre des articles publiés sur l’upconversion des terres rares pour les cellules solaires suivant le type d’articles

| Article type         | Number of published papers |
|----------------------|----------------------------|
| Review articles      | 160                        |
| Research articles    | 936                        |
| Encyclopedia         | 31                         |
| Book chapters        | 97                         |
| Conference abstracts | 4                          |
| Correspondence       | 6                          |
| Discussion           | 1                          |
| Editorials           | 4                          |
| Mini reviews         | 1                          |
| Short communications | 31                         |
| Other                | 89                         |

Comme nous pouvons le constater, de nombreuses recherches sont en cours sur l'utilisation de l'up-conversion des terres rares pour les cellules solaires. Le nombre d'articles publiés sur ce sujet n'a cessé d'augmenter depuis 2000.

### III-2-2) Large gamme d'éléments de terres rares

Les éléments de terres rares tels que l'erbium (Er), l'ytterbium (Yb) et le thulium (Tm) ont été largement étudiés pour les processus de l'up-conversion dans les cellules solaires. Cependant, d'autres éléments de terres rares peuvent également avoir été étudiés dans diverses études.

La figure 3.2 montre l'évolution de nombre d'articles publiés concernant l'up-conversion des terres rares pour les cellules solaires entre les années 2000 et 2022. Les figures 3.3 et 3.4 présentent les statistiques sous forme d'histogramme pour chaque ion terres rares.

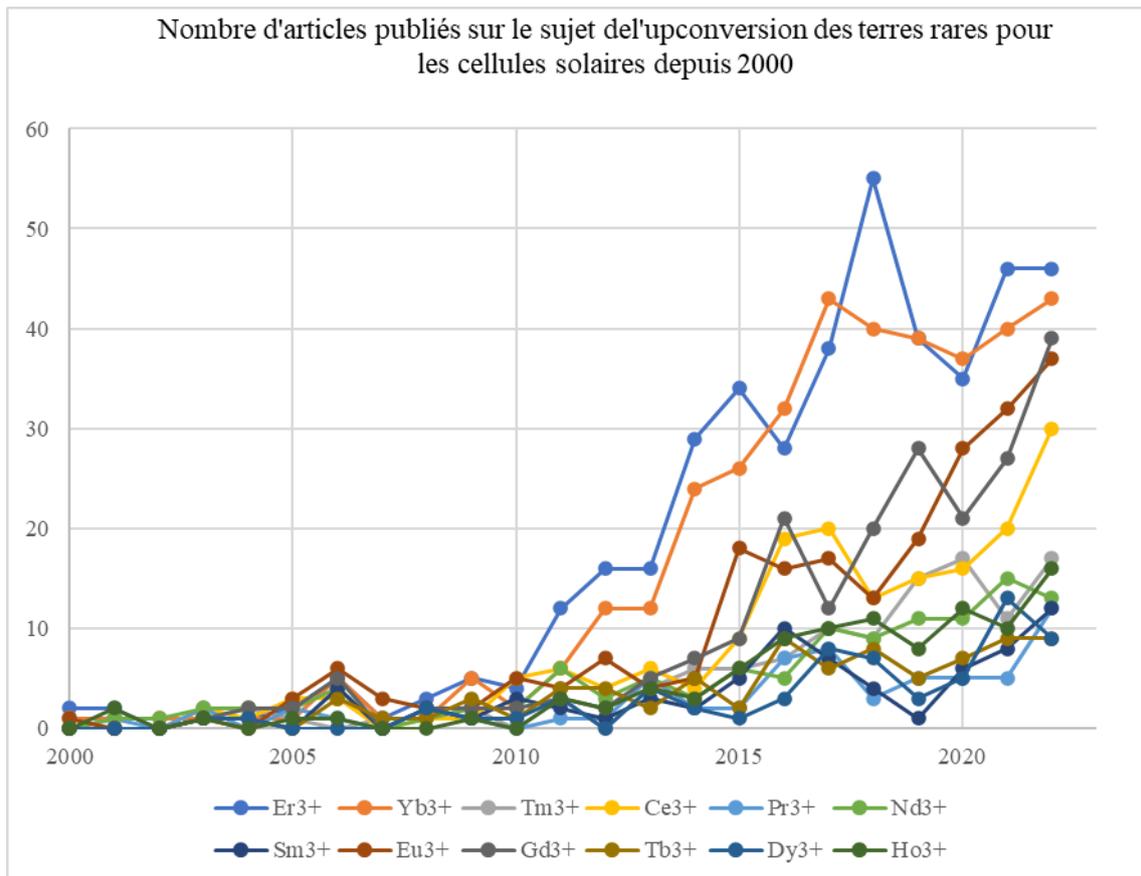


Figure III.2 : Evolution de nombres d'articles publiés sur le sujet de l'up-conversion pour quelques ions terres rares entre les années 2000 et 2022

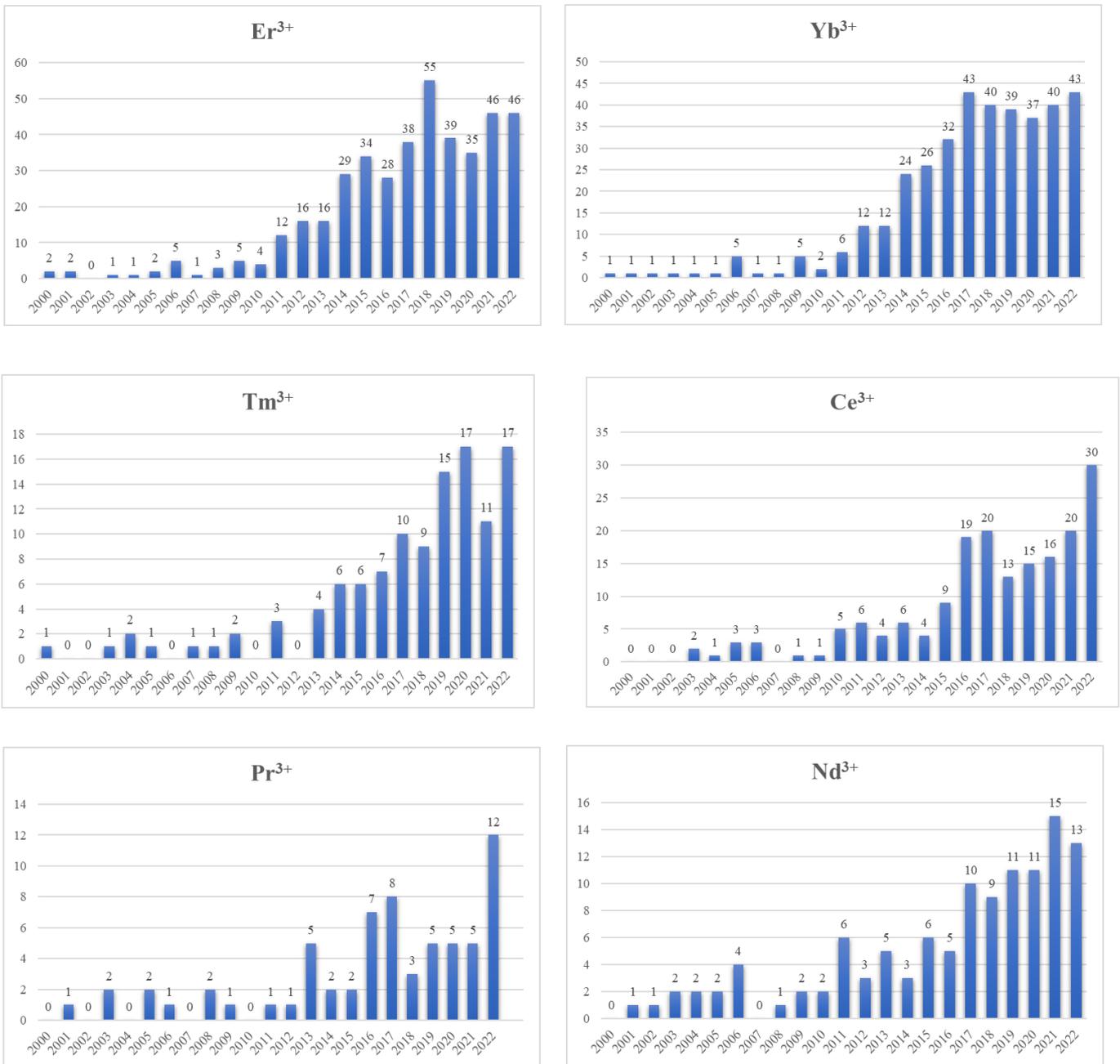


Figure III. 3 : Nombre d'articles publiés sur le sujet de l'upconversion des ions terres rares : Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> et Nd<sup>3+</sup> pour les cellules solaires depuis entre 2000 et 2022

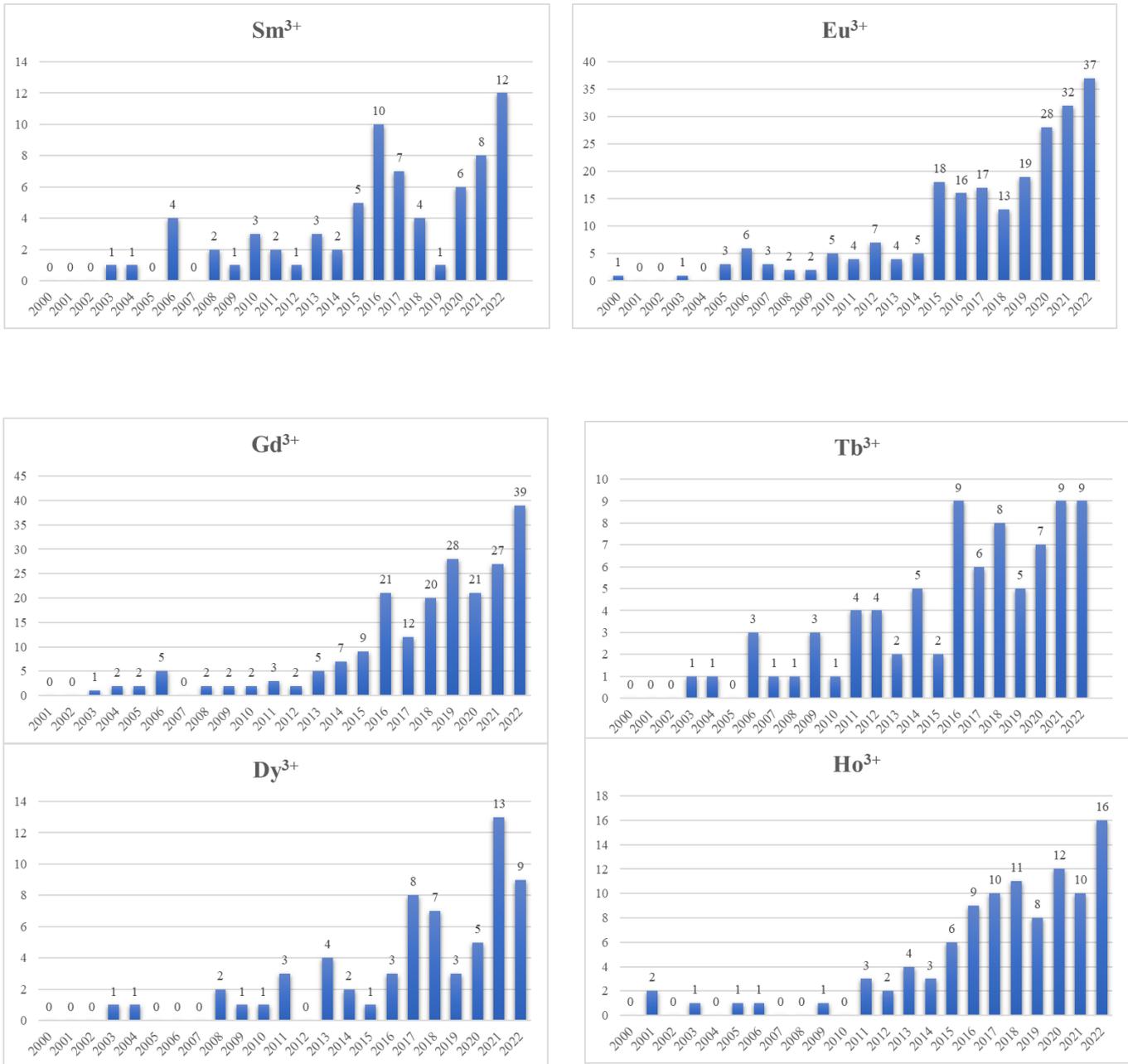


Figure III. 4 : Nombre d'articles publiés sur le sujet de l'upconversion des ions terres rares : Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> et Ho<sup>3+</sup> pour les cellules solaires depuis entre 2000 et 2022

Comme nous pouvons le voir, les ions lanthanides avec le meilleur potentiel de conversion ascendante sont ceux qui ont des états excités de longue durée et des sections efficaces d'absorption d'énergie élevées. Ces ions sont capables d'absorber plusieurs photons de faible énergie et d'émettre un seul photon de plus haute énergie. Ce processus est appelé conversion ascendante et peut être utilisé pour améliorer l'efficacité des cellules solaires en absorbant une plus grande partie du spectre solaire

### **III-3) Les logiciels de simulations des cellules PV**

Il existe plusieurs logiciels de simulation pour les cellules photovoltaïques. Voici quelques exemples :

#### **III-3-1) PC1D**

PC1D [37] et PC3D [38] sont deux outils non commerciaux qui permettent de réaliser des simulations 1D et 3D. Ils sont plus légers en taille, mais sont toujours capables de résoudre les équations de semi-conducteur. Dans la littérature scientifique, PC1D a été utilisé pour optimiser l'efficacité des cellules solaires en silicium monocristallin. De même, grâce à ses capacités de modélisation 3D, PC3D a permis de simuler avec précision les propriétés optiques de la lumière interagissant avec la surface texturée de la cellule photovoltaïque ainsi que sa structure d'électrode interdigitée supérieure [39].

#### **III-3-2) COMSOL**

COMSOL [40] est un outil commercial qui résout l'équation aux dérivées partielles (PDE) des semi-conducteurs en 1D, 2D et 3D. Il est capable de fournir une interface utilisateur physique et un flux de travail unifié pour plusieurs domaines de la physique.

#### **III-3-3) GPVDM**

GPVDM (General-Purpose Photovoltaic Device Model), qui a maintenant un nouveau nom, il s'appelle désormais *OghmaNano* [41,42], est un autre simulateur de semi-conducteurs, qui fournit une interface utilisateur graphique 3D mais effectue principalement des simulations 1D. Il dispose d'une interface de sortie plus puissante qui pourrait générer à la fois une analyse électrique telle que la caractéristique JV, ainsi qu'une analyse optique telle que le taux d'absorption photo et le taux de génération dans différentes régions de l'épaisseur de l'appareil [38].

#### **III-3-4) AMPS**

AMPS (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) est un logiciel de simulation polyvalent 1D. Il a été conçu pour être un outil de simulation informatique très général et polyvalent pour l'analyse de la physique des dispositifs et la conception des dispositifs. Il s'agit d'un code physique de dispositif

unidimensionnel (1D) qui s'applique à tout dispositif à deux terminaux. Cela peut être pour l'analyse de diodes, de capteurs, de photodiodes et de dispositifs photovoltaïques avec une bibliothèque de matériaux monocristallins, polycristallins et amorphes. Il peut produire les résultats de la caractéristique JV et de l'efficacité quantique [43].

Au départ, le projet AMPS-1D a été lancé et développé pour le système d'exploitation UNIX. Quelques années plus tard, il y avait une demande pour AMPS-1D sur PC. Par conséquent, une version PC a été développée pour le système d'exploitation OS/2. À l'origine, les versions PC étaient UNIX et OS/2 avec une interface textuelle. Cependant, il ne peut fonctionner que sur une ancienne plate-forme (Win XP), car ses développeurs ne prennent pas en charge les systèmes d'exploitation ni les plates-formes plus récents [38,43].

### **III-3-5) SCAPS-1D**

SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator 1D) est précieux dans la modélisation de dispositifs à couches minces polycristallines à base de tellure de cadmium (CdTe) et de sélénure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS). Les développements récents rendent le programme également applicable aux cellules solaires cristallines (famille Si et GaAs) et aux cellules amorphes (a-Si et Si micromorphe) [44]. Cependant, le simulateur ne fonctionne pas dans le domaine temporel et ne peut pas calculer les performances transitoires.

### **III-3-6) AFORS-HET**

AFORS-HET (Automat for Simulation of Hetero-structures) est un simulateur gratuit capable de modéliser une interface semi-conductrice à séquence 1D arbitraire. Il est multifonctionnel pour entreprendre à la fois des simulations électriques et optiques et possède une puissante capacité de modélisation pour simuler les activités d'interface. Cependant, il n'est pas capable de simuler des modèles de haute dimension de cellules solaires [45].

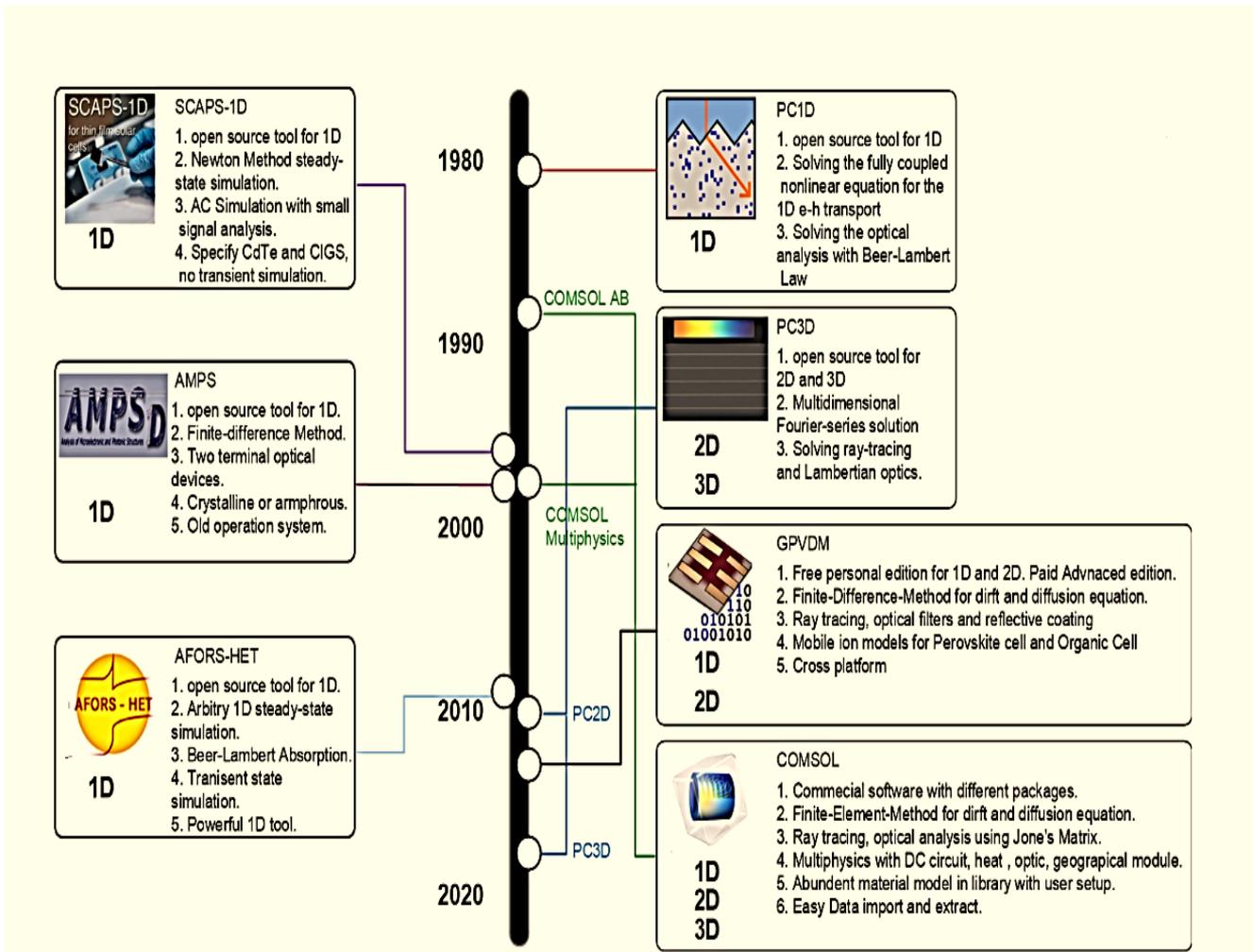


Figure III-05: l'Évolution du logiciel en fonction de temps. [38]

#### III-4) Evaluation les performances des matériaux d'up-conversion

Les performances des matériaux d'up-conversion sont évaluées en fonction d'une variété de caractéristiques, notamment :

- L'efficacité d'up-conversion, qui est le pourcentage de photons de basse énergie convertis en photons de haute énergie.
- Le rendement quantique d'up-conversion, qui est le nombre de photons de haute énergie produits par photon de basse énergie absorbé.
- La largeur de bande d'absorption, qui est la plage de longueurs d'onde de la lumière solaire que le matériau peut absorber.

- La stabilité du matériau, qui est sa capacité à conserver ses performances dans le temps et dans des conditions environnementales défavorables.

La compréhension de ces caractéristiques est essentielle pour le développement de matériaux d'up-conversion efficaces et rentables pour une variété d'applications, telles que les cellules solaires.

### **III-4-1) Compositions de matériaux**

Les chercheurs ont exploré différentes compositions de matériaux et matrices hôtes pour incorporer des ions de terres rares à des fins de l'up-conversion. Ceux-ci incluent les matériaux semi-conducteurs, les nanoparticules, les hybrides organiques-inorganiques et les nanocomposites, entre autres.

### **III-4-2) Optimisation des performances**

De nombreuses études se sont concentrées sur l'optimisation de l'efficacité et des performances des cellules solaires à up-conversion de terres rares. Cela implique d'adapter les propriétés des matériaux, les mécanismes de transfert d'énergie et les architectures des dispositifs pour obtenir des rendements de conversion plus élevés.

L'évaluation de l'amélioration des performances des cellules solaires due à l'up conversion peut être rapportée avec différents indicateurs. Les mesures quantitatives utilisées pour évaluer les performances des matériaux d'up conversion et des dispositifs associés. Voici quelques paramètres couramment utilisés :

#### **III-4-2-1) Rendement quantique d'up conversion (UCQY)**

Il représente le pourcentage de photons absorbés par le matériau d'up conversion qui sont convertis en photons de plus haute énergie. Un UCQY plus élevé indique une conversion plus efficace des photons.

#### **III-4-2-2) Efficacité d'up conversion (UCE)**

Elle mesure la capacité du matériau d'up conversion à convertir efficacement les photons de basse énergie en photons de haute énergie. Elle est généralement exprimée en pourcentage et dépend du UCQY ainsi que des pertes associées au processus d'up conversion.

#### **III-4-2-3) Efficacité d'excitation (QE)**

Elle représente le pourcentage de photons d'excitation qui sont absorbés par le matériau d'up conversion. Une QE élevée indique une absorption plus efficace de la lumière d'excitation.

#### III-4-2-4) Intensité de l'up conversion (UCI)

Elle mesure la quantité totale de lumière émise par le matériau d'up conversion. Une UCI plus élevée indique une plus grande quantité de photons de haute énergie générés.

#### III-4-3) Intégration avec d'autres technologies de cellules solaires

Les matériaux d'up-conversion (UC) de terres rares ont été étudiés en combinaison avec d'autres technologies de cellules solaires, telles que le silicium, la pérovskite et les cellules solaires à colorant. Cette intégration vise à améliorer l'efficacité globale et à élargir la réponse spectrale de ces cellules solaires.

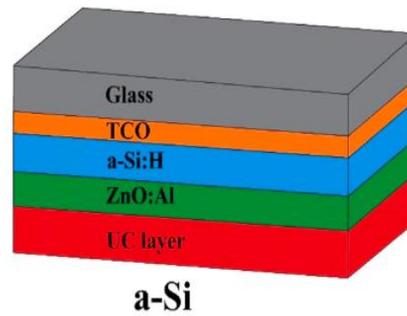
L'intégration de l'UC dans les cellules solaires est un domaine d'intérêt croissant depuis quelques décennies. Les premiers résultats positifs ont été rapportés par Gilbert et al, en 1996. Ces dernières années, les efforts d'application des matériaux UC sous différentes formes sont rapidement développés. Combiner ces matériaux avec des technologies de cellules solaires conventionnelles et émergentes.

##### III-4-3-1) Cellules solaires en silicium amorphe (a-Si)

Les cellules solaires amorphes (a-Si) sont relativement faciles à fabriquer et moins chères que les cellules solaires en silicium cristallin (c-Si). Cependant, elles ont une bande interdite plus large (~1,8 eV), ce qui signifie qu'elles n'absorbent que la lumière solaire jusqu'à 700 nm. Cela entraîne des pertes de transmission plus importantes que les cellules c-Si. Une technique pour améliorer l'efficacité des cellules a-Si est de l'up-conversion (UC). L'UC est un processus qui convertit les photons de basse énergie en photons de haute énergie. Cela permet aux cellules a-Si d'absorber une plus grande partie de la lumière solaire et d'augmenter leur efficacité.

Les premiers travaux sur l'UC des cellules a-Si ont été publiés en 2010. Les chercheurs ont appliqué des nanocristaux de NaYF<sub>4</sub> dopés par l'erbium (Er<sup>3+</sup>) à l'arrière des cellules a-Si. Ils ont observé une augmentation de 3 fois du courant de court-circuit. Depuis lors, les chercheurs ont développé diverses techniques pour améliorer l'efficacité de l'UC des cellules a-Si. Ces techniques incluent l'utilisation de différents dopants, l'utilisation de différents réseaux hôtes et l'utilisation de différents lasers. En 2018, Liu et al. ont rapporté une amélioration de 25 % du courant de court-circuit pour une cellule solaire a-Si à couche mince en appliquant β-NaYF<sub>4</sub> dopé par l'erbium (Er<sup>3+</sup>) dispersé dans une couche de PMMA.

Les travaux sur l'UC des cellules a-Si sont encore en cours, mais ils ont le potentiel d'améliorer considérablement l'efficacité de ces cellules.

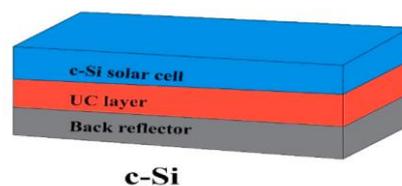


**Figure III-06:** l'intégration de l'up-conversion dans les cellules solaires en silicium amorphe a-Si [46].

### III-4-3-2) Cellules solaires en silicium cristallin (c-Si)

La bande interdite étroite des cellules solaires en silicium cristallin (c-Si) permet d'absorber les photons jusqu'à 1100 nm. Par conséquent, les matériaux d'up-conversion (UC) à base d'ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) avec un maximum d'absorption autour de 980 nm ne sont pas réalisables. Au lieu de cela, d'autres ions UC lanthanides (Ln) doivent être testés, à savoir l'erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) et l'holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ ), afin d'étendre l'absorption des cellules solaires c-Si dans la région de la sous-bande interdite. Ces ions absorbent à 1150–1230 nm ( $\text{Ho}^{3+}$ ) et 1450–1550 nm ( $\text{Er}^{3+}$ ), et l'émission des photons UC a lieu à  $<1000$  nm. Une caractéristique attrayante de l'utilisation de  $\text{Ho}^{3+}$  est que l'intensité solaire à 1180 nm est plus élevée qu'aux longueurs d'onde plus longues, indiquant un potentiel plus élevé pour la récolte d'énergie solaire à partir de cette plage spectrale.

Une idée intéressante consiste à utiliser des mélanges de deux lanthanides ou plus dans des concentrations compatibles pour maximiser les performances de UC. Par exemple, les matériaux UC codopés  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  peuvent fournir une luminescence NIR plus forte en raison du transfert d'énergie inter-ionique et de la sensibilisation.



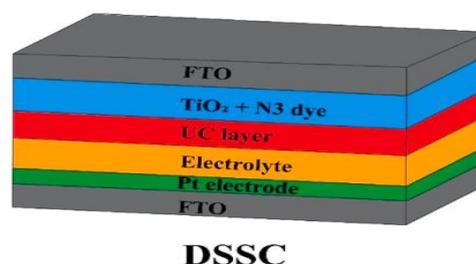
**Figure III-07:** l'intégration de couche up-conversion dans les Cellules solaires en silicium cristallin. [46]

### III-4-3-3) Cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC)

L'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) est limitée par la bande interdite du colorant utilisé. Le colorant au ruthénium, le plus couramment utilisé, a une bande interdite d'environ 1,8 eV, ce qui l'empêche d'absorber la lumière au-delà d'environ 800 nm. Par conséquent, les DSSC souffrent par nature d'un faible PCE, le record de PCE étant de 14,7 % depuis 2015 [46]. L'amplification d'up-conversion (UC) est une technique qui permet d'améliorer l'efficacité des DSSC en convertissant les photons de basse énergie en photons de haute énergie. Cette technique permet aux DSSC d'absorber une plus grande partie de la lumière solaire et ainsi d'augmenter leur efficacité. Il existe plusieurs approches pour intégrer l'UC dans les DSSC. L'une consiste à ajouter le matériau UC à la couche de  $\text{TiO}_2$ . Une autre consiste à ajouter le composant UC en tant que couche fonctionnelle de réflecteur arrière. Une troisième consiste à utiliser le matériau UC comme contre-électrode.

Des études ont montré que l'ajout de matériau UC peut améliorer le PCE des DSSC de manière significative. Par exemple, une étude a rapporté une amélioration de 24 % du PCE en ajoutant du matériau UC à la couche de  $\text{TiO}_2$ . Une autre étude a rapporté une amélioration de 68,5 % du PCE en ajoutant du matériau UC en tant que contre-électrode [46].

Les résultats de ces études suggèrent que l'UC a le potentiel d'être une technologie clé pour améliorer l'efficacité des DSSC. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer des matériaux UC plus efficaces et rentables, mais l'UC est une approche prometteuse pour améliorer l'efficacité des DSSC et les rendre plus compétitives sur le marché.



**Figure III-08:** l'intégration de l'up conversion dans les Cellules solaires sensibilisées aux colorants. [46]

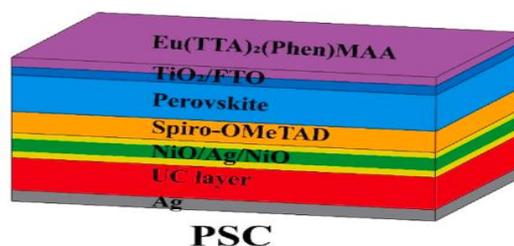
### III-4-3-4) Cellules solaires à pérovskite (PSC)

Les cellules solaires à pérovskite (PSC) ont un grand coefficient d'absorption, mais leur bande interdite relativement large d'environ 1,55 eV limite leur absorption à environ 780 nm. Cela fait des PSC une cible idéale pour l'intégration de matériaux d'amplification de conversion ascendante (UC) afin d'élargir la plage d'absorption.

Les premières cellules PSC améliorées par UC ont été rapportées en 2016 par Chen et al., qui ont ajouté une couche de conversion de lumière externe  $\text{LiYF}_4$  co-dopée ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) à la cellule. Cela a amélioré le rendement de conversion d'énergie (PCE) de la cellule de 7,9 % à 16,1 % sous un éclairage solaire équivalent à 7 à 8 soleils. La même technique a été utilisée plus récemment dans une étude où une couche UC composite  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$  a été trouvée pour améliorer le PCE de la cellule de 16,1 % à 19,5 % (augmentation de 21 %), sous un seul éclairage solaire. L'ajout d'une couche UC externe à l'arrière de la cellule a montré une meilleure amélioration du PCE qu'à l'avant du PSC [46].

Une autre approche consiste à incorporer le matériau UC dans la couche active de pérovskite. Cela a été démontré en 2017 par Meng et al., qui ont utilisé des nanocristaux de  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  intégrés dans la couche de pérovskite en différentes quantités, augmentant le PCE de la cellule de 12,1 % à 18,6 % [46].

Une troisième approche consiste à ajouter le composant UC à la couche de transport de trous du PSC. Cela a été exploré par He et al., qui ont ajouté de la  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  pour remplacer la couche mésoporeuse de  $\text{TiF}_2$  de la cellule, augmentant ainsi le PCE de la cellule de 12,88 % à 17,78 % sous une illumination solaire. Une augmentation supplémentaire de 0,35 % du PCE a été obtenue par irradiation laser à 980 nm. Plus tard, Deng et al. ont utilisé la même technique en ajoutant des nanocristaux UC  $\text{Li}(\text{Gd}, \text{YF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$  avec différentes concentrations, à un PSC, augmentant le PCE de la cellule de 14,7 % à 18,3 % et atteignant près de 25 % d'amélioration relative par rapport à la cellule non dopée sous un éclairage solaire simulé [46].



**Figure III-09:** l'intégration de l'up conversion dans les Cellules solaires à pérovskite. [46]

### III-5) Conclusions et remarques

Nous avons rassemblé les améliorations des performances des cellules solaires obtenues avec l'up-conversion par l'intégration d'une couche dopée par des ions de terres rares

**Tableau III-2 :** Quelques dispositifs photovoltaïques contenant des matériaux d'up-conversion dopés aux terres rares.

| Type           | Matériaux  | Source d'excitation     | Amélioration relative | Année/Réf. |
|----------------|--|-------------------------|-----------------------|------------|
| a-Si           | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | 980 nm/28mW             | 0.02%                 | 2010 [47]  |
| a-Si           | NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Gd <sup>3+</sup>  | 980nm/1.1W              | 0.12%                 | 2012 [48]  |
| a-Si           | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 25% -+0.05%           | 2018 [49]  |
| c-Si           | NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>  | 1523nm/5.1mW            | 2.5%                  | 2005 [50]  |
| c-Si           | NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>  | 1523nm/6mW              | 3.4%                  | 2007 [51]  |
| c-Si           | BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> :Er <sup>3+</sup>  | 15 :57 nm               | +6.5%                 | 2013 [52]  |
| c-Si           | TeO <sub>2</sub> - WO <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> : Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 1500 nm                 | +0.3%                 | 2017 [53]  |
| DSSC           | LaF <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 2.4%                  | 2010[54]   |
| DSSC           | TiO <sub>2-x</sub> F <sub>x</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>  | AM 1.5G                 | 31.1%                 | 2013[55]   |
| DSSC           | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>                                   | AM 1.5G                 | 27.4%                 | 2015[56]   |
| DSSC           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> | AM 1.5G                 | 35.4%                 | 2015[57]   |
| DSSC           | YbF <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> :Ho <sup>3+</sup>  | AM 1.5G                 | 24.6%                 | 2016 [58]  |
| DSSC           | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup>                                   | AM 1.5G                 | 14.0%                 | 2018 [59]  |
| DSSC           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>  | AM 1.5G                 | 10.3%                 | 2020 [60]  |
| DSSC           | LiYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>  | AM 1.5G                 | 51.1%                 | 2020 [61]  |
| DSSC           | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Ho <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 28.8%                 | 2021 [62]  |
| PSC            | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 8.8%                  | 2016 [63]  |
| PSC            | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 46.4%                 | 2017 [64]  |
| PSC            | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Ho <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 29%                   | 2018 [65]  |
| PSC            | TiO <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>   | AM 1.5G                 | 16.5%                 | 2018 [66]  |
| PSC            | NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup>  | AM 1.5G                 | 5.6%                  | 2020 [67]  |
| PSC            | NaCsWO <sub>3</sub> , $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>                               | AM 1.5G                 | 18%                   | 2021 [68]  |
| Vitrocéramique | GaAs:Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>  | Ti-Sapphire IR laser/1W | +2.5%                 | 1996 [69]  |
| Organique      | Y <sub>2</sub> BaZnO <sub>5</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>  | 980nm                   | +4.95%                | 2012 [70]  |
| Organique      | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | 980nm                   | 29.1%                 | 2012 [71]  |
| Polymère       | $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>   | AM1.5G                  | 6.5%                  | 2014 [72]  |
| QDSSC          | TiO <sub>2</sub> /CdS/ $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>                              | 1 soleil                | 106%                  | 2020 [73]  |

L'up-conversion (UC) est un processus qui peut être utilisé pour améliorer les performances des cellules solaires en convertissant des photons de basse énergie en photons de haute énergie. Ce domaine de recherche est en plein essor depuis quelques années et des résultats prometteurs ont déjà été obtenus pour tous les principaux types de cellules solaires.

Dans le passé, l'UC n'a été réalisé qu'avec des lasers produisant des densités de photons d'excitation très élevées. Cependant, les récents progrès réalisés dans le domaine des cellules solaires améliorées par UC ont été démontrés avec une excitation réelle de la lumière du soleil.

Il y a encore beaucoup d'espace pour améliorer l'efficacité des couches d'UC appliquées elles-mêmes. Cette ligne de recherche devrait inclure non seulement l'affinement des matériaux UC actuellement connus, mais aussi la recherche innovante de nouvelles matrices hôtes UC.

Les ions lanthanides intégrés dans différents réseaux hôtes constituent la famille de matériaux UC la plus importante pour la technologie photovoltaïque. Les ions lanthanides les plus avantageux sont les plus lourds, car ils permettent de capter des photons de faible énergie dans le domaine du proche infrarouge et d'émettre de la lumière visible :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ . Dans la pratique, la plupart des études ont porté sur la combinaison d'  $\text{Yb}^{3+}$  et d'  $\text{Er}^{3+}$ , dont l'absorption principale se situe entre 800 et 1000 nm ; cette plage de récolte du proche infrarouge correspond assez bien à la capacité d'absorption intrinsèque des cellules photovoltaïques basées sur des semi-conducteurs à large bande interdite (cellules solaires à pérovskite, à colorants et organiques).

Comme on peut le voir dans le tableau III-1, les ions de terres rares avec le rendement solaire le plus élevé sont ceux qui peuvent absorber une plus grande partie du spectre solaire et émettre des photons avec une énergie plus élevée. Ces ions sont capables de le faire car ils ont des états excités de longue durée et des sections efficaces d'absorption d'énergie élevées.

D'autre part, dans le cas des cellules à base de Si, cette gamme de longueurs d'onde est déjà bien absorbée par le Si à bande interdite lui-même (absorbe bien jusqu'à 1100 nm). Pour c-Si, au lieu de  $\text{Yb}^{3+}$ , par ex.  $\text{Ho}^{3+}$  avec  $\text{Er}^{3+}$  pourraient être plus appropriés pour une amélioration efficace de l'UC. En effet, les principales bandes d'absorption NIR pour  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  se situent dans les gammes 1150 – 1230 et 1450 – 1580 nm.

En réalité, seule une fraction des photons absorbés est convertie en luminescence UC, et en plus de l'émission UC, il y a toujours aussi une photoluminescence régulière. Dans le spectre solaire, de nombreux états d'énergie des lanthanides peuvent être excités, ce qui peut entraîner une photoluminescence régulière dans les longueurs d'onde visibles. C'est un défi concernant la compréhension et l'interprétation plus

profondes des observations expérimentales, mais en même temps, nous devons apprendre à tirer pleinement parti de tous les processus d'up-conversion, de down-conversion et de photoluminescence activés par les différents lanthanides (et même certaines transitions d-block métaux) afin de pouvoir exploiter toutes les possibilités pour la meilleure utilisation possible de ces différents processus de conversion d'énergie.

Nous tenons à souligner l'importance de la technique de fabrication des couches/revêtements UC. Les méthodes classiques de revêtement par centrifugation, de séchage par pulvérisation et d'électrodéposition à base de solution offrent un contrôle limité sur l'épaisseur et la conformité du film, et sont moins réalisables du point de vue de l'industrie.

En conclusion, l'utilisation des lanthanides d'up-conversion dans les cellules solaires en est encore à ses débuts, mais elle a le potentiel d'améliorer considérablement l'efficacité des cellules solaires. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer des matériaux d'up-conversion plus efficaces et pour optimiser l'intégration des matériaux de conversion ascendante dans les cellules solaires.

Voici quelques-uns des défis à relever pour rendre les terres rares de conversion plus largement utilisées dans les cellules solaires :

- Le coût des matériaux d'up-conversion doit être réduit.
- L'efficacité des matériaux d'up-conversion doit encore être améliorée.
- L'intégration de matériaux de d'up-conversion dans les cellules solaires doit être rendue plus efficace.

Malgré ces défis, les terres rares d'up-conversion ont le potentiel d'améliorer considérablement l'efficacité des cellules solaires. Avec la poursuite de la recherche et du développement, les terres rares d'up-conversion pourraient devenir un élément clé des futures cellules solaires



# Conclusion

---

### Conclusion générale

En conclusion, l'utilisation de la conversion ascendante (up conversion) dans le domaine photovoltaïque représente une voie prometteuse pour améliorer l'efficacité et les performances des cellules solaires. Cette approche novatrice permet de surmonter les limitations des dispositifs traditionnels en permettant la conversion efficace de la lumière infrarouge en lumière visible, qui peut ensuite être capturée par les cellules solaires pour générer de l'électricité. Au cours de cette thèse, nous avons examiné en détail les principes fondamentaux de l'up conversion appliqué au photovoltaïque, en nous concentrant sur les matériaux, les mécanismes de conversion et les techniques de mise en œuvre. Nous avons également exploré les différentes stratégies pour améliorer l'efficacité de conversion et l'intégration de l'up conversion dans les architectures des cellules solaires.

Les résultats prouvent ont démontré que l'utilisation de matériaux spécifiques dopés aux terres rares, combinée à des techniques de contrôle avancées, permet d'obtenir des rendements quantiques élevés et une meilleure réponse spectrale dans la région infrarouge. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour exploiter efficacement une plus large gamme du spectre solaire, améliorant ainsi l'efficacité globale des cellules solaires. De plus, nous avons identifié plusieurs défis et opportunités pour l'intégration de l'up conversion dans les cellules solaires. La recherche future devrait se concentrer sur l'optimisation des matériaux, la modélisation théorique avancée, la conception de nouvelles architectures de cellules solaires et l'évaluation des performances à grande échelle.

En conclusion, l'up conversion offre un potentiel considérable pour améliorer l'efficacité et les performances des cellules solaires, ce qui en fait une approche prometteuse pour répondre aux besoins croissants en énergie renouvelable. Son intégration dans les dispositifs photovoltaïques peut contribuer à accroître la production d'électricité à partir de sources solaires, tout en réduisant les coûts et en augmentant la durabilité de l'énergie solaire. Cependant, il est important de souligner que des efforts supplémentaires sont nécessaires pour surmonter les obstacles techniques et améliorer la stabilité des matériaux utilisés dans l'up conversion. De plus, des recherches approfondies sur les aspects économiques, l'optimisation des coûts de production et les considérations de mise à l'échelle sont essentielles pour permettre une adoption plus large de cette technologie.

En définitive, l'utilisation de l'up conversion dans le domaine photovoltaïque représente une opportunité passionnante pour améliorer l'efficacité énergétique et contribuer à la transition vers une société plus durable. Les résultats obtenus dans cette thèse fournissent une base solide pour de futures recherches et

## Conclusion générale

---

développements visant à exploiter pleinement le potentiel de l'up conversion dans le secteur photovoltaïque, et ouvrent la voie à des avancées significatives dans la production d'énergie solaire

## Tableau des références

### Tableau des références

- [1] Rapport préparé pour la Banque mondiale par le Potsdam Institute for Climate Impact Research et Climate Analytics - « Baissons la chaleur : phénomènes climatiques extrêmes, impacts régionaux et plaidoyer en faveur de l'adaptation » - Juin 2013.
- [2] Article - Anil Kalyanpur, Marc-Etienne Mercadier, Philippe Blanc. Gisement solaire en France : caractérisation de la ressource énergétique, profil de répartition et volatilité. Environnement et Technique, 2013, 331, pp.54-59. fihal-01184854f
- [3] mémoire - MOHAMED MIMOUNE - Etude des capteurs photovoltaïques basés sur les nanotechnologies - ' UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES - 2016
- [4] mémoire - Alouache naima – Etude de l'effet des divers paramètres sur le rendement photovoltaïque d'une cellule solaire à base de mono-silicium - 2018.
- [5] mémoire - MEKLIICHE Said – Etude et simulation des paramètres électriques d'une cellule solaire photovoltaïque à base de silicium - 2017.
- [6] mémoire - Cheroura youcef - Photoconversion et exaltation plasmonique de nanoparticules de  $\beta$ -nagdf4 pour potentielles applications photovoltaïques sur silicium - 2021.
- [7] Université Batna : Département d'électronique – cours systèmes d'énergies autonomes: Chapitre 3 : Energie solaire photovoltaïque.
- [8] H. Hachemi, « Contribution des nc-SI confinés à l'intérieur des couches antireflets dans l'amélioration de la réponse spectrale des cellules solaires conventionnelles », Working Paper, sept. 2011. Consulté le: févr. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univtlemcen.dz/handle/112/127>.
- [9] L. Jean-François, « Élaboration de SiNx:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », p. 197.
- [10] M. A. Green et A. University of New South Wales (Sydney, Silicon solar cells: advanced principles & practice. Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995.
- [11] A. Zerga, « Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par RTCVD », Université Abou Bakr BELKAÏD–Tlemcen, 2005.
- [12] D. Meneses-Rodríguez, P. P. Horley, J. González-Hernández, Y. V. Vorobiev, et P. N. Gorley, « Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures », Solar Energy, vol. 78, no 2, p. 243-250, févr. 2005, doi: 10.1016/j.solener.2004.05.016.
- [13] Article - Nicolas CHARLES - Johann Tuduri - Gaetan Lefebvre - **Olivier Pourret** - Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ?
- [14] Cite internet - <https://www.universalis.fr/encyclopedie/lanthane-et-lanthanides/4-proprietes-physiques>.
- [15] Article - G.B. Shan and George P Demopoulos - "Near infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-  $\text{TiO}_2$  nanocomposite layer", Adv. Materials, vol. 22, pp. 4373 - 4377,- 1996
- [16] Article - AShalav ,B. S. Richards,T. Trupke,K. W. Kramer,and H. U. Gudel, - "Application of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$  upconverting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response", App. Phys. Lett., vol. 86,pp. 013505,- 2005.
- [17] Article - T.Trupke,A Shalav,B.S. Richards,P. Wlirfel and MA Green, - "Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, pp. 3327,- 2006.
- [18] Article - B. S. Richards, - "Enhancing the near-infrared spectral response of silicon optoelectronic devices via up-conversion", IEEE Transactions on Electron Devices , vol. 54,2679,- 2007.
- [19] Article - A.c.Pan, C. D. Canizo and A. Luque, - "Characterization of upconverter layers on bifacial silicon solar cells", Mat. Sci. and Engineering B, vol. 159-160,pp. 212-215,- 2009.
- [20] Article – S. Fischer, J. C. Goldschmidt, P. Loper, G. H. Bauer, R. BrÜggemann, K. Kramer, D. Biner, M. Hermie and S. W. Glunz - "Enhancement of silicon solar cell efficiency by upconversion: Optical and electrical characterization", J. Appl. Phys., vol. 108, pp.044912- 2010.
- [21] Article - G.B. Shan and G.P.emopoulos, - "Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-  $\text{TiO}_2$  nanocomposite layer", Adv. Mater., vol. 22, pp. - 4374,2010
- [22] Article - J.e. Goldschmidt,S. Fischer,P. Loper,K.W. Kramer,D. Biner, M. Hermie and S. W. Glunz -"Experimental analysis of upconversion with both coherent monochromatic irradiation and broad spectrum illumination", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, 1960-1963, - 2011.
- [23] Article - V.K. Tikhomirov, V.D. Rodriguez, J. M.Ramos, J. D.Castillo, D. Kirilenko,G. Van Tendeloo,and V.V. Moshchalkov, - Optimizing Er/Yb ratio and content in Er-Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up-and down-conversion luminescence", Solar Energy Materials and Solar Cells,vol. 100,pp. 209-215, - 2012.
- [24] Article - Deepak Verma, Tor O. Saetre, Ole-Morten Midtgard, - Review on Up/Down Conversion Materials for Solar Cell Application - University of Agder, Faculty of Engineering and Science - Aust-Agder, Norway – 2011.
- [25] Article - P. Vergeer,T. I H. Vlugt,M. H. F. Kox,M. L den Hertog,J. P. I M. van der Eerden, and A Meijerink , - " Quantum cutting by cooperative energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ", Phys. Rev. B, vol. 71,pp. 014119, - 2005.
- [26] Article - J. Liu, Qiaohong Yao, and Yadong Li" - "Effects of down conversion luminescent film in dye-sensitized solar cells", App. Phys. Lett. ,vol. 88,pp. 173119, - 2006
- [27] Article - J Xu,H. Zhang,Q. Xiong,G. Liang, L. Wang,X. Shen, L. Liu, and W. Xu, - "Large enhancement in short-circuit current densities of dye-sensitized solar cells via photo conversion", J Phys. Conference Series, vol. 276,012195 - 2010
- [28] Article - L. Aarts, B. van der Ende, M. F. Reid, and A Meijerink, - "Downconversion for solar cells in  $\text{YF}_3 : \text{PrH}, \text{Yb}^{3+}$  ", Spectroscopy Lett., vol. 43,pp. 373 - 381, - 2010.
- [29] Article - D.C. Yu ,S. Ye,M.Y. Peng,Q.Y. Zhang,J.R. Qiu,J. Wang and L. Wondraczek, "Efficient near-infrared downconversion in  $\text{GdV04}:\text{Di}^+$  phosphors for enhancing the photo- response of solar 978-1-4673-0066-7/12/\$26.00 ©2011 IEEE cells",Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, pp. 1590 - 1593, - 2011
- [30] Article - C. L. Cheng,and IY. Yang, " Hydrthermal Synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$  Doped  $\text{Y}(\text{OH})_3$  Nanotubes as Down conversion materials for efficiency enhancement of screen printed monocrystalline silicon solar cells", IEEE Electron Device Letters , vol. 33, pp. 697-699, 2012
- [31] Article - J.e. Lopez,J.A. L. Lopez,L V. D. I. Cruz, M. Aceves-Mijares, A M. Sanchez and G. G. Salgado, " UV enhancement of silicon solar cells using thin SRO films" , Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 100,pp. 39-42,2012
- [32] Article - LAA Terra,L.I B. Gonzalez,T.R. Figueredo,IM.P. Almeida, AC. Hernandes, L.AO. Nunes, and O.L. Malta, Down-conversion process in  $\text{Tb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  Co-doped calibo glasses",J. Luminescence , vol. 132,pp. 1678 - 1682,2012.
- [33] Article - C. L. Cheng,and IY. Yang, " Hydrthermal Synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$  Doped  $\text{Y}(\text{OH})_3$  Nanotubes as Down conversion materials for efficiency

## Tableau des références

enhancement of screen printed monocrystalline silicon solar cells", IEEE Electron Device Letters , vol. 33, pp. 697-699, 2012.

[34] Bloembergen, N. (1959). Solid state infrared quantum counters. Physical Review Letters, 2(3), 84.

[35] sciencedirect. (s.d.). Récupéré sur sciencedirect: <https://www.sciencedirect.com/>

[36] <https://www.sndl.cerist.dz>. (s.d.). Consulté le 2023, sur Système National de Documentation en Ligne (SNDL): <https://www.sndl.cerist.dz/doc.php?pdf=1&pdfname=Guide.sciencedirect.pdf>

[37] D. Clugston, P. B. (1997). PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference , 207-210.

[38] PC3D. (s.d.). Récupéré sur pc3d.info : <https://www.pc3d.info/about-pc3d>

[39] J. Zhao *et al.*, (2021). Simulation of Crystalline Silicon Photovoltaic Cells for Wearable Applications. IEEE Access, 9, 20868-20877. doi:10.1109/ACCESS.2021.3050431.

[40] COMSOL Multiphysics® v. 6.1. [www.comsol.com](http://www.comsol.com). COMSOL AB, Stockholm, Sweden.

[41] gpvdm. (s.d.). Récupéré sur gpvdm: <https://www.gpvdm.com/index.html>

[42] OghmaNano. (s.d.). Récupéré sur OghmaNano: <https://www.oghmanano.com/index.html>

[43] ampsmodeling. (s.d.). Récupéré sur ampsmodeling: <http://www.ampsmodeling.org/>

[44] Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells. (s.d.). Récupéré sur SCAPS-1D: <https://scaps.elis.ugent.be/>

[45] Stangl, R., Kriegl, M., Maydell, K., Korte, L., Schmidt, M.P., & Fuhs, W. (2005). AFORS-HET, an open-source on demand numerical PC program for simulation of (thin film) heterojunction solar cells, version 1.2. *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.*, 1556-1559

[46] Article - Amr Ghazy, Muhammad Safdar Mika Lastusaari , Hele Savin , Maarit Karppinen Advances in upconversion enhanced solar cell performance.- 2021

[47] Article - J. de Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. van Sark, R.E.I. Schropp, Towards upconversion for amorphous silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010)

[48] Article - Z.Q. Li, X.D. Li, Q.Q. Liu, X.H. Chen, Z. Sun, C. Liu, X.J. Ye, S.M. Huang, Core/shell structured NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup> nanorods with Au nanoparticles or shells for flexible amorphous silicon solar cells, Nanotechnology 23 (2012)

[49] Article - D. Liu, Q. Wang, Q. Wang, - Near-infrared light harvesting of upconverting NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> -based amorphous silicon solar cells investigated by an optical filter, Beilstein J. Nanotechnol. 9 - (2018)

[50] Article - B.S. Richards, A. Shalav, Enhancing the near-infrared spectral response of silicon optoelectronic devices via up-conversion, IEEE Trans. Electron. Dev. 54 (2007)

[51] Article - S. Fischer, J.C. Goldschmidt, P. Loper, G.H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krüger, D. Biner, M. Hermle, S.W. Glunz, Enhancement of Silicon Solar Cell Efficiency by

Upconversion: Optical and Electrical Characterization, in: J. Appl. Phys., American Institute of Physics AIP, 2010

[52] Article - A. Boccolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi, M. Tonelli, BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> doped with Er<sup>3+</sup>: An upconverter material for photovoltaic application, J. Appl. Phys. 114 (2013).

[54] Article - M. Liu, Y. Lu, Z.B. Xie, G.M. Chow, Enhancing near-infrared solar cell response using upconverting transparent ceramics, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011)

[55] Article - L. Liang, Y. Yulin, Z. Mi, F. Ruiqing, Q. Lele, W. Xin, Z. Lingyun, Z. Xuesong, H. Jianglong, Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> with NIR-absorption and visible upconversion luminescence, J. Solid State Chem. 198 (2013)

[56] Article - W. Liao, D. Zheng, J. Tian, Z. Lin, Dual-functional semiconductor-decorated upconversion hollow spheres for high efficiency dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. 3 (2015)

[57] Article - M. Luoshan, M. Li, X. Liu, K. Guo, L. Bai, Y. Zhu, B. Sun, X. Zhao, Performance optimization in dye-sensitized solar cells with β-NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and graphene multi-functional layer hybrid composite photoanodes, J. Power Sources 287 (2015)

[58] Article - M. Luoshan, L. Bai, C. Bu, X. Liu, Y. Zhu, K. Guo, R. Jiang, M. Li, X. Zhao, Surface plasmon resonance enhanced multi-shell-modified upconversion NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>@Au@TiO<sub>2</sub> crystallites for dye-sensitized solar cells, J. Power Sources 307 (2016)

[59] Article - J. Wang, Z. Du, M. Hojamberdiev, S. Zheng, Y. Xu, Oxalate-assisted morphological effect of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> on photoelectrochemical performance for dye-sensitized solar cells, J. Rare Earths 36 (2018)

[60] Article - M. Ambapuram, R. Ramireddy, G. Maddala, S. Godugunuru, P.V.S. Yerva, R. Mitty, Effective upconverter and light scattering dual function LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> assisted photoelectrode for high performance cosensitized dye sensitized solarcells, ACS Appl. Electron. Mater. 2 (2020)

[61] Article - M. Yu, H. Xu, Y. Li, Q. Dai, G. Wang, W. Qin, Morphology luminescence and photovoltaic performance of lanthanide-doped CaWO<sub>4</sub> nanocrystals, J. Colloid Interface Sci. 559 (2020)

[62] Article - A. Shalav, B.S. Richards, T. Trupke, K.W. Krüger, H.U. Güdel, Application of NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response, Appl. Phys. Lett. 86 (2005).

[63] Article - J. Roh, H. Yu, J. Jang, Hexagonal β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanoprism-incorporated upconverting layer in perovskite solar cells for near-infrared sunlight harvesting, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016)

[64] Article - J. Hu, Y. Qiao, Y. Yang, L. Zhao, W. Liu, S. Li, P. Liu, M. Chen, Enhanced performance of hole-conductor-free perovskite solar cells by utilization of core/shell-structured β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles in ambient air, IEEE J. Photovoltaics 8 (2018)

[65] Article - H. Zhang, Q. Zhang, Y. Lv, C. Yang, H. Chen, X. Zhou, Upconversion Er-doped TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for perovskite solar cells and the performance improvement, Mater. Res. Bull. 106 (2018).

[66] Article - D. Ma, Y. Shen, T. Su, J. Zhao, N.U. Rahman, Z. Xie, F. Shi, S. Zheng, Y. Zhang, Z. Chi, Performance enhancement in up-conversion nanoparticle-embedded perovskite solar cells by harvesting near-infrared sunlight, Mater. Chem. Front. 3 (2019)

[67] Article - F. Xu, Y. Sun, H. Gao, S. Jin, Z. Zhang, H. Zhang, G. Pan, M. Kang, X. Ma, Y. Mao, High-performance perovskite solar cells based on NaCsWO<sub>3</sub>@NaYF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er upconversion nanoparticles, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021).

## Tableau des références

---

[68] Article - G.-B. Shan, G.P. Demopoulos, Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-TiO<sub>2</sub> nanocomposite layer, *Adv. Mater.* 22 (2010).

[69] Article - P. Gibart, F. Auzel, J.C. Guillaume, K. Zahraman, Below band-gap IR response of substrate-free GaAs solar cells using two-photon up-conversion, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* (35) (1996)

[70] Article - A.A.D. Adikaari, I. Etchart, P.H. Guéring, M. Bérard, S.R.P. Silva, A.K. Cheetham, R.J. Curry, Near infrared up-conversion in organic photovoltaic devices using an efficient Yb<sup>3+</sup>:Ho<sup>3+</sup> co-doped Ln<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> (Ln Y, Gd) phosphor, *J. Appl. Phys.* 111 (2012)

[71] Article - J.L. Wu, F.C. Chen, S.H. Chang, K.S. Tan, H.Y. Tuan, Upconversion effects on the performance of near-infrared laser-driven polymer photovoltaic devices, *Org. Electron.* 13 (2012)

[72] Article - S. Chen, B. Peng, F. Lu, Y. Mei, F. Cheng, L. Deng, Q. Xiong, L. Wang, X. Sun, W. Huang, Scattering or photoluminescence? Major mechanism exploration on performance enhancement in P3HT-based polymer solar cells with NaYF<sub>4</sub>:2%Er<sup>3+</sup>, 18%Yb<sup>3+</sup> upconverting nanocrystals, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014)

[73] Article - J.P. Guerrero-Jimenez, V.H.R. Arellano, I. Zarazua, T. Lopez-Luke, R. Doddoji, A. Cerdan-Pasaran, Increase the quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell efficiency adding n%Yb<sup>3+</sup> - 1%Er<sup>3+</sup> doped NaYF<sub>4</sub>: submicrometer-sized rods, *IEEE J. Photovoltaics* 10 (2020)