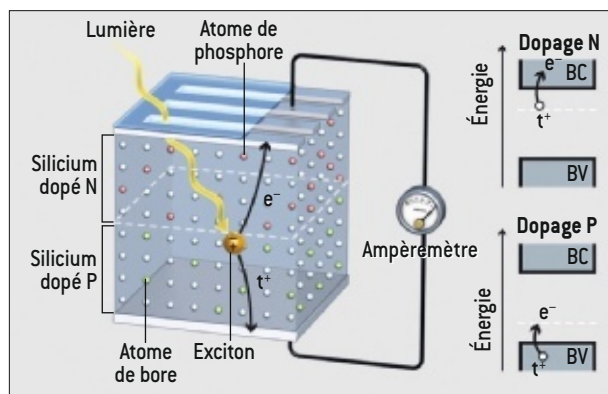
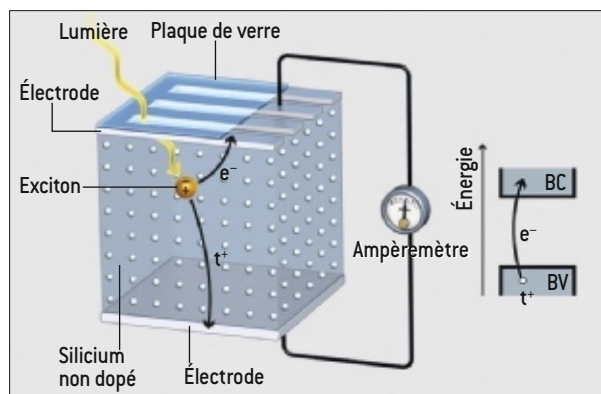


Dans le silicium, l'énergie des électrons (e^-) ne peut prendre que des valeurs comprises dans certaines gammes nommées bandes. Les électrons remplissent d'abord les niveaux de basse énergie. La dernière bande remplie est celle de valence (BV); ses électrons participent aux liaisons entre les atomes. La bande autorisée suivante – la bande de conduction (BC) – est séparée de la bande de valence par une bande interdite ou gap. Lorsque le gap est faible, comme pour le silicium, un électron de la bande de valence peut passer dans la bande de conduction grâce à l'agitation thermique ou l'absorption d'un photon. L'électron devient mobile au sein du silicium. Ce type de matériau est dit semi-conduc-

teur. Si le gap est trop important, il n'y a pas de courant, le matériau est isolant. Lorsqu'un électron passe dans la bande de conduction, il laisse un trou chargé positivement (t^+) dans la bande de valence. L'électron et le trou forment un état lié nommé exciton. Il faut séparer les charges pour créer un courant. Le silicium est dopé en ajoutant des atomes de phosphore riches en électrons (dopage N) ou des atomes de bore pauvres en électrons (dopage P). Ces atomes font apparaître un niveau d'énergie permise dans le gap. L'association de silicium dopé N et dopé P au sein d'une cellule photovoltaïque facilite la formation d'excitons à leur interface et la séparation des charges et donne un meilleur rendement.



Bruno Bourgeois

fabrication nettement inférieure au silicium : dans quelle mesure peuvent-ils remplacer les semi-conducteurs au silicium ?

Les polymères organiques sont composés de macromolécules constituées de chaînes d'atomes de carbone. Ils sont utilisés dans les matériaux plastiques... isolants. Dès lors, pourquoi envisager qu'ils puissent remplacer le silicium ? En 1977, Alan Heeger et ses collègues de l'Université de Pennsylvanie ont découvert les propriétés conductrices de certains polymères.

Des électrons peu mobiles

Dans les polymères dits saturés, chaque atome de carbone, contenant quatre électrons de valence, est lié à quatre atomes différents par des liaisons covalentes simples. Quand plusieurs électrons d'un atome sont engagés dans une liaison avec un autre atome de carbone, la molécule est dite insaturée. Lorsque deux atomes sont liés, leurs orbitales atomiques, qui définissent les régions de l'espace autour de l'atome où la probabilité de trouver les électrons est élevée, se mélangent : on dit qu'elles sont hybridées. Dans le cas d'une liaison double, on a notamment un recouvrement d'orbitales créant une liaison notée π , fragile et mobile, car les électrons impli-

qués se déplacent en permanence. A. Heeger s'est intéressé aux polymères conjugués qui alternent des liaisons simples et des liaisons doubles le long de la chaîne carbonée. Dès lors, les électrons π sont délocalisés tout le long de la molécule.

Ainsi, les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs au silicium, la bande π étant l'équivalent de la bande de conduction. A. Heeger a montré que le polyacétylène se comporte comme un semi-conducteur lorsqu'il est mis en présence d'un oxydant, qui retire des électrons de la bande π , ou d'un réducteur, qui en ajoute. A. Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont obtenu le prix Nobel de chimie en 2000 pour leurs travaux sur les polymères conducteurs.

Dans les années 1990, chimistes et ingénieurs se sont intéressés à l'utilisation des polymères conjugués pour créer une nouvelle génération de panneaux solaires bon marché et flexibles. En effet, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron dans la bande π est comparable à l'énergie fournie par la lumière visible. L'absorption de photons par ces polymères crée un exciton – une paire électron-trou –, qui est mobile le long d'une molécule. Mais comment parvient-il jusqu'aux électrodes pour produire un courant électrique ?

LES AUTEURS



Uwe HAHN est chargé de recherche au CNRS et travaille au Laboratoire de chimie des matériaux moléculaires de l'Université de Strasbourg.

François CARDINALI est directeur de laboratoire au sein de la division Matériaux de la Société allemande Novald.

Dans le réseau cristallin du silicium, les électrons de la bande de conduction sont très mobiles tout le long du cristal et peuvent aisément rejoindre les électrodes. Dans un polymère, l'exciton doit passer d'une molécule à une autre, ce qui est difficile, car celles-ci interagissent peu. Le transfert se fait par « sauts ». Ainsi, la mobilité des excitons est plus faible dans les polymères que dans le silicium. Or ce facteur est crucial pour le rendement des cellules solaires : plus les excitons se déplacent lentement, plus grande est la probabilité que l'électron soit piégé dans la molécule.

Comment améliorer la mobilité de l'exciton et faciliter la dissociation de l'électron et du trou pour augmenter le rendement ? Une des solutions envisagées consiste à fabriquer des cellules avec deux types de polymères, l'un étant accepteur d'électrons – avec une grande affinité électronique – et l'autre donneur d'électrons.

Deux électrodes planes sont disposées de part et d'autre d'une feuille de polymère conducteur et une tension est appliquée pour faciliter le mouvement des excitons. Quand des excitons se trouvent près d'une interface séparant les deux types de polymères, l'accepteur attire l'électron de l'exciton, lequel est transmis jusqu'à l'électrode, tandis que le donneur d'électrons récupère le trou, transféré jusqu'à l'autre électrode. Il y a séparation des charges. Quand les deux

charges parviennent aux électrodes, un courant circule dans le circuit.

Comment disposer l'accepteur par rapport au donneur dans une cellule solaire ? Les premières structures de cellules solaires à polymères étaient constituées d'une couche contenant l'accepteur posée sur une autre contenant le donneur, le tout placé entre deux électrodes – on parle de jonction hétérogène plane. Dans un tel dispositif, la séparation des charges n'est efficace qu'à proximité de l'interface (quand l'exciton est situé à moins de 20 nanomètres, ce qui est de l'ordre de la distance de diffusion des excitons).

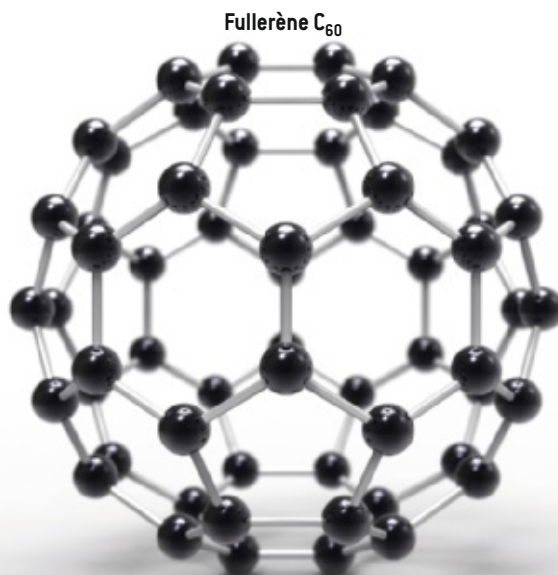
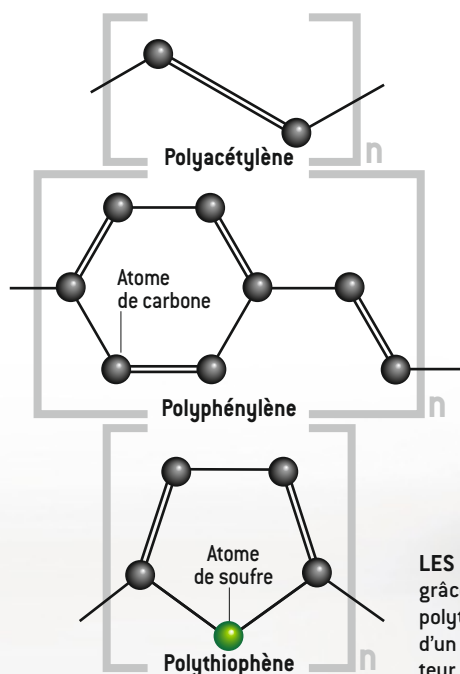
Augmenter les interfaces

Toutefois, afin d'absorber une quantité suffisante de lumière incidente, le film doit avoir, pour la plupart des semi-conducteurs organiques, une épaisseur supérieure à 100 nanomètres. On voit donc qu'il faut trouver un compromis : la couche doit être suffisamment épaisse pour absorber un maximum de lumière, mais assez mince pour permettre aux excitons d'atteindre l'interface et de se dissocier. Une architecture à deux couches planes conduit généralement à des dispositifs peu efficaces en termes de conversion de lumière en courant. Les premiers exemples de telles cellules solaires polymères bicouches datent de 1992 : leur efficacité de 0,04 pour cent

était faible, mais on avait prouvé que les cellules solaires à polymères fonctionnent.

En 1995, A. Heeger proposa de fabriquer des réseaux interpénétrés de matériaux donneurs et accepteurs d'électrons pour augmenter les interfaces où la dissociation des excitons est possible. Dans ce procédé, nommé interface massivement hétérogène, un exciton est toujours produit près d'une limite entre un domaine accepteur et une zone donneuse d'électrons. Dans cette configuration, il est possible d'utiliser une cellule relativement épaisse, permettant une conversion de la lumière en courant électrique plus importante. Les cellules à interface massivement hétérogène ont atteint des rendements de l'ordre de 2,5 pour cent, dès le milieu des années 1990, avec des matériaux utilisés auparavant en bicouches.

Ce rendement faible comparé à celui des semi-conducteurs au silicium est compensé par des méthodes de fabrication peu onéreuses et pratiques à mettre en œuvre. Pour fabriquer ces films de matériaux organiques, la méthode la plus simple est de laisser tomber une goutte de solution – contenant le solvant, le donneur et l'accepteur – sur un support et de la faire sécher. Cette méthode forme des films homogènes, mais dont l'épaisseur est aléatoire, ce qui ne permet pas d'avoir une bonne connexion avec les électrodes et diminue le rendement. Une variante consiste à déposer un liquide sur un support en rotation, tournant à une



LES POLYMERES CONJUGUÉS, tel le polyacétylène, ont des propriétés semi-conductrices grâce à l'alternance des liaisons simples et des liaisons doubles. Le polyphénylène et le polythiophène sont utilisés dans les cellules photovoltaïques à polymères. L'association d'un dérivé du polythiophène et d'une molécule dérivée du fullerène C_{60} – un très bon accepteur d'électrons – donne des rendements prometteurs.

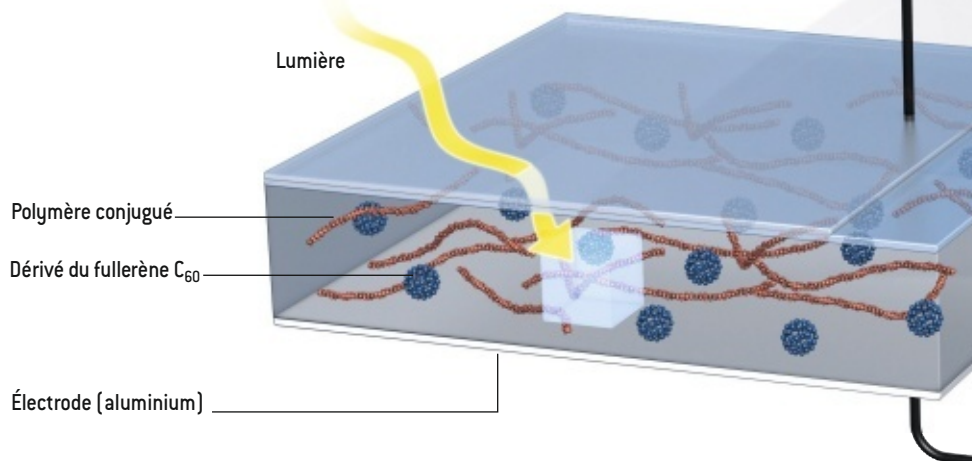
✓ BIBLIOGRAPHIE

F. C. Krebs [éd.], *Polymer Photovoltaics : A Practical Approach*, SPIE Press, 2008.

C. J. Brabec *et al.* (éds.), *Organic Photovoltaics : Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*, Wiley-VCH, 2008.

S.S. Sun et N.S. Sariciftci (éds.), *Organic Photovoltaics : Mechanisms, Materials and Devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.

La cellule solaire à base de polymères est constituée de deux électrodes et d'une couche active où la lumière est absorbée et forme des excitons. De nombreux matériaux sont testés pour obtenir les meilleurs rendements possibles. Illustrons le fonctionnement de ces cellules avec un cas concret. L'électrode positive est transparente pour laisser entrer la lumière ; elle est constituée d'un mélange d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Une couche de polymères conducteurs est intercalée entre la couche active et l'électrode pour améliorer les contacts. L'électrode négative est faite d'aluminium. La couche active contient un polymère conjugué donneur d'électrons (*en orange*) et un dérivé du fullerène C_{60} comme accepteur (*en bleu*). Ceux-ci sont mélangés pour augmenter les interfaces. La lumière pénètre au sein de la cellule et crée un exciton sur un polymère conjugué. Près d'une interface, les forces exercées par le donneur et l'accepteur d'électrons permettent de dissocier les charges de l'exciton. L'électron (e^-) passe d'un fullerène à un autre par sauts successifs jusqu'à l'électrode d'aluminium. Le trou (t^+) se déplace le long du polymère conjugué donneur d'électrons et rejoint l'électrode d'oxydes également par des sauts.



Des alternatives organiques

✓ Les polymères ne sont pas les seules molécules organiques offrant des solutions pour convertir l'énergie solaire en électricité. Des dispositifs à base de petites molécules sont à l'étude. Un concept prometteur est celui des cellules inventées par Michael Grätzel à l'École polytechnique de Lausanne. Il s'agit de l'association de molécules organiques, de dioxyde de titane – qui est un semi-conducteur – et d'un électrolyte. La génération de charges s'effectue à l'interface entre le matériau organique et le dioxyde de titane, puis le transport est assuré par ce dernier et l'électrolyte. De tels dispositifs atteignent des rendements compris entre 11 et 15 pour cent. Ils sont bon marché et plusieurs sociétés commercialisent déjà des cellules de Grätzel.

vitesse fixe. Cette technique permet d'obtenir des films homogènes sur de grandes surfaces. Les paramètres les plus importants sont la vitesse d'évaporation du solvant, les changements de viscosité, le flux radial de la solution, ou bien la séparation de phase des mélanges.

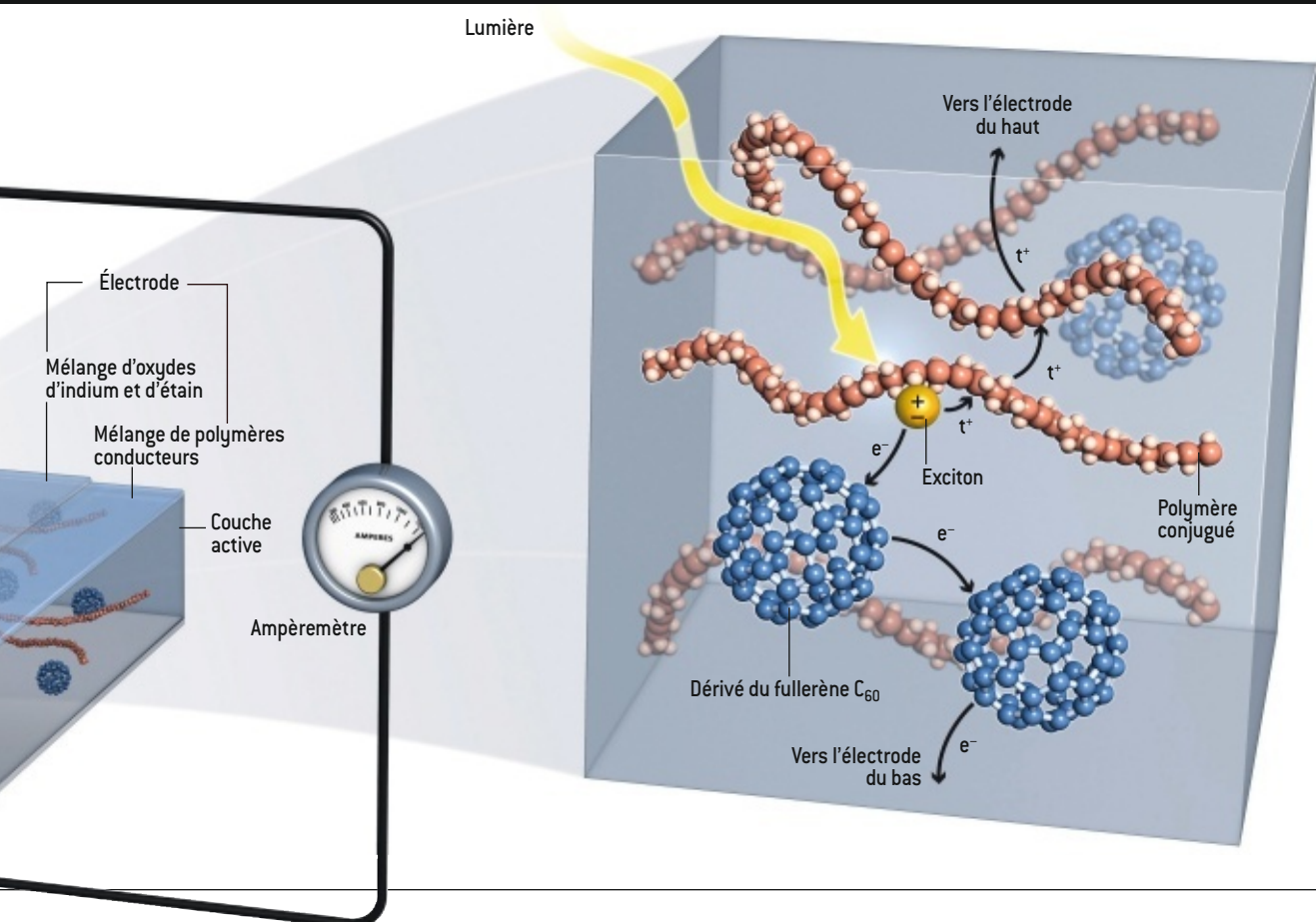
Les polymères utilisés sont souvent des colorants organiques. Ces molécules absorbent efficacement la lumière visible pour créer des excitons. Il est possible d'optimiser le rendement en choisissant les colorants en fonction de leur structure moléculaire afin d'ajuster la bande du spectre de lumière absorbée et l'énergie nécessaire pour engendrer les excitons et les séparer.

Les systèmes qui suscitent le plus d'intérêt sont ceux constitués, d'une part, d'un polymère donneur et, d'autre part, d'un fullerène jouant le rôle d'accepteur. Le fullerène le plus connu, C_{60} , contient 60 atomes de carbone disposés selon une structure sphérique semblable à un ballon de football. Les fullerènes absorbent peu la lumière visible et ont une bonne conductivité électronique. En 2005, A. Heeger et

ses collègues ont mis au point une cellule avec un dérivé de polythiophène comme donneur d'électrons et une molécule dérivée du fullerène C_{60} comme accepteur d'électrons. Ils ont obtenu un rendement dépassant cinq pour cent.

Une cellule solaire constituée de polymères est reliée par des électrodes à un circuit électrique. Les électrodes sont placées au-dessus et au-dessous de la couche de polymères, ce qui limite le parcours des charges et rend maximale la surface absorbant la lumière.

Les matériaux utilisés pour les électrodes ont également une influence sur le rendement global de la cellule. Les électrodes doivent être de bons conducteurs électriques et l'électrode positive, placée sur le dessus de la cellule, doit être transparente à la lumière visible. Elle est souvent fabriquée à partir d'un mélange d'oxydes d'indium et d'étain. La cellule fonctionne mieux lorsqu'elle est recouverte d'un mélange de polymères (un dérivé de polythiophène et un dérivé de polystyrène contenant un atome de soufre). Le mélange



Bruno Bourgeois

de polymères est un conducteur, il réduit la rugosité de la surface de l'oxyde et assure un meilleur contact entre l'électrode et la couche contenant les polymères conjugués.

L'inconvénient de l'électrode d'oxydes est son prix, car l'indium est un métal rare. Des alternatives sont développées à partir d'autres oxydes. Pour gagner en flexibilité, l'électrode d'oxydes est remplacée par des nanofils de cuivre ou des polymères conducteurs. L'électrode négative est constituée d'une couche relativement épaisse de métal, comme de l'aluminium. Cette électrode est réfléchissante de façon à renvoyer la lumière qui lui parviendrait vers la couche de polymères.

En ajoutant un support flexible, tel qu'un film plastique au-dessus de l'électrode transparente, la cellule a une épaisseur inférieure au millimètre. Le film plastique a un rôle protecteur, il empêche l'infiltration d'eau et du dioxygène de l'air au sein du dispositif. L'oxygène agit comme un accepteur d'électrons efficace qui bloque le processus de migration des électrons du courant électrique. Il participe égale-

ment à la dégradation des polymères. Ces effets tendent à réduire l'efficacité de la cellule solaire. Les questions de dégradation des polymères et donc des processus de vieillissement de ces systèmes commencent seulement à être étudiés.

Un rendement en augmentation

Le développement de nouveaux matériaux et de méthodes de préparation plus performantes, ainsi qu'une meilleure caractérisation de la morphologie des matériaux au sein des cellules solaires à polymères, ont permis d'améliorer les rendements de 0,8 pour cent par an depuis 2005. La Société américaine *Konarka* atteint déjà 8,3 pour cent. Mais de nouvelles innovations pourraient accélérer ces progrès, par exemple les cellules solaires « tandem » dotées d'une structure complexe à plusieurs couches rassemblant des polymères conjugués. Chaque couche absorbe les photons dans différentes bandes du spectre. La Société

allemande *Heliatek* a atteint une efficacité de 9,8 pour cent pour des cellules solaires tandem. Et en février de cette année, la Société japonaise *Sumimoto Chemical* a établi un record à 10,6 pour cent.

Le domaine des cellules solaires à polymères progresse de façon régulière en parallèle des avancées dans le domaine des matériaux. Au-delà du rendement qui reste plus faible que le silicium, deux questions se posent : quelle est la durée de vie de ces composants et peut-on passer à une phase d'industrialisation ? Aujourd'hui, les dispositifs ont une durée de vie de l'ordre de trois à quatre ans. Christoph Brabec, de l'Université d'Erlangen et Nuremberg, considère qu'une efficacité de sept pour cent et une durée de vie de sept ans seraient le seuil à franchir pour une exploitation industrielle de ces dispositifs beaucoup moins onéreux que les cellules à silicium. L'enjeu majeur est donc l'accroissement de la longévité de ces cellules à base de polymères pour s'imposer dans le domaine de la production d'électricité à partir du Soleil. ■

La sélection de livres

■ POUR LA SCIENCE

Au programme des lectures de mai proposées par *Pour la Science*, découvrez des ouvrages de réflexion sur notre ère façonnée par les nouvelles technologies, les étonnants progrès de la logique scientifique, la recherche contre le cancer...

En partenariat
avec les éditeurs

Belin:
ÉDITEUR INDÉPENDANT
DEPUIS 1777



Tous ces livres sont
également disponibles
en librairie.

Petite Poucette

Michel Serres

De l'essor des nouvelles technologies, un nouvel humain est né : « Petite Poucette » – clin d'œil à la maestria avec laquelle les messages fusent de ses pouces. « Petite Poucette » va devoir réinventer une manière de vivre ensemble, des institutions, une manière d'être et de connaître...

Éditions Le Pommier 2012

84 pages – 9,50 euros – ISBN 978-2-7465-0605-3



Nouveauté

Réf. 090605*

Nouveau regard sur le cancer Pour une révolution des traitements

Jean-Pascal Capp

Contestant une vision purement génétique de l'origine du cancer, l'auteur souligne le rôle essentiel de l'environnement des cellules. Sa théorie débouche sur des propositions concrètes pour la recherche thérapeutique, ouvrant la voie à une révolution des traitements.

Éditions Belin/Pour la Science 2012

288 pages – 20,30 euros – ISBN 978-2-7011-5614-9



Nouveauté

Réf. 005614

La logique, un aiguillon pour la pensée

Jean-Paul Delahaye

La logique – prise dans un sens large – a connu d'incroyables progrès depuis deux siècles : l'infinie variété des infinis, les étranges hyperensembles, l'indécidabilité de Turing, les déconcertants paradoxes probabilistes... Un ouvrage sur la logique moderne des sciences qui intéressera autant mathématiciens, philosophes que curieux, intrigués par le monde abstrait des raisonnements !

Éditions Belin/Pour la Science 2012

224 pages – 27 euros – ISBN 978-2-8424-5115-8



Nouveauté

Réf. 075115

Un éléphant dans ma salle d'attente

Florence Ollivet-Courtois et Sylvie Overnoy

Aider un éléphant à se relever, éduquer un chimpanzé diabétique à sa prise d'insuline... Tel est le quotidien du docteur Florence Ollivet-Courtois, vétérinaire spécialisée dans la faune sauvage, exotique, et souvent « non coopérative ». Une plongée passionnante dans les rapports entre l'humain et le sauvage.

Éditions Belin 2012

248 pages – 18 euros – ISBN 978-2-7011-6046-7



Nouveauté

Réf. 006046

Le Tamagochi de madame Yen et autres histoires

Hugues Bersini

Ces neuf nouvelles intrigantes, se déroulant entre Paris, Tokyo, Sao Paulo et Bruxelles, questionnent le lecteur sur des problèmes éthiques troublants : les greffes neuronales seront-elles possibles un jour ? affecteront-elles notre vécu subjectif ? Et vous, laisseriez-vous à un logiciel superpuissant le soin de déclencher un conflit nucléaire ?

Éditions Le Pommier 2012

320 pages – 17 euros – ISBN 978-2-7465-0599-5



Nouveauté

Réf. 090599*