



© Heliatek

L'ESSENTIEL

✓ **L'énergie solaire offre des perspectives intéressantes pour produire de l'électricité.**

✓ **Les panneaux solaires au silicium dominent le marché grâce à de bons rendements, mais ils sont chers à fabriquer.**

✓ **Les polymères conjugués, qui se comportent comme des semi-conducteurs, offrent une alternative prometteuse.**

✓ **Les panneaux solaires à base de polymères sont bon marché et souples. Leurs performances sont en progrès constant depuis 20 ans.**

l'exploitation de l'énergie solaire est modulable : au lieu d'une centrale unique qui alimente une région, chaque habitation ou infrastructure peut être équipée de panneaux solaires en fonction de ses besoins. Ce choix énergétique s'accompagne de la mise au point d'un réseau « intelligent » de distribution de l'électricité : en cas de production insuffisante, due à un manque de soleil, l'électricité est acheminée d'un autre site de production.

En revanche, ces différents aspects positifs sont contrebalancés par le coût élevé de la fabrication des panneaux solaires à base de silicium. Et, absurdité des marchés, ces derniers sont, en grande partie, fabriqués en Chine où l'électricité est produite par des centrales à charbon, particulièrement polluantes.

D'autres matériaux pourraient-ils réduire le coût des panneaux solaires ? Depuis une vingtaine d'années, on explore la possibilité de remplacer le silicium par des polymères. Les panneaux solaires à base de polymères sont bon marché et leur flexibilité les rend faciles à installer sur de nombreux supports. Comment peut-on passer des semi-conducteurs à base de silicium aux polymères, comment les polymères peuvent-ils conduire l'électricité, et comment les chimistes et les ingénieurs améliorent-ils les rendements des panneaux qu'ils produisent ?

Les premières cellules photovoltaïques à base de silicium ont été construites par les Laboratoires *Bell* dans les années 1950. Elles reposent sur l'effet photoélectrique, expliqué par Albert Einstein en 1905 : dans

certains matériaux, un électron peut être arraché d'un atome en absorbant un photon de lumière. De tels électrons forment un courant lorsque le matériau est placé entre deux électrodes. Plus précisément, dans un solide, les électrons occupent certaines gammes d'énergies nommées bandes. La dernière bande complètement remplie est la bande de valence. Dans le cas des semi-conducteurs, la bande suivante, dite de conduction, est vide mais proche ; un faible apport d'énergie – sous forme de photon par exemple – suffit alors à faire passer des électrons dans cette bande et à créer un courant (voir l'encadré page 66).

Le silicium, un matériau efficace

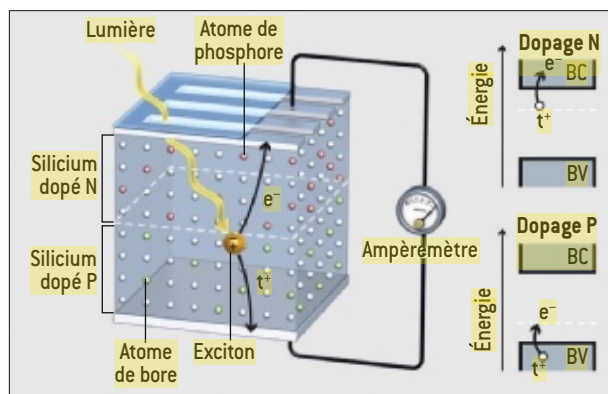
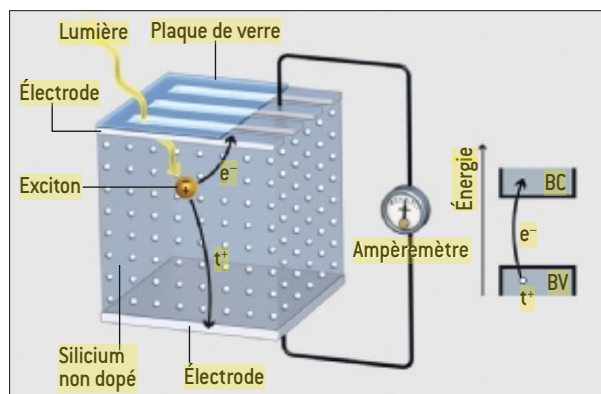
Dans un panneau solaire à base de silicium, un électron qui absorbe un photon passe ainsi dans la bande de conduction et laisse un « trou » chargé positivement à sa place dans la bande de valence. On cherche à attirer les charges négatives vers une électrode et les positives vers l'autre afin de créer un courant. On améliore cette séparation des électrons et des trous en dopant le matériau, c'est-à-dire en ajoutant des atomes au silicium pour l'enrichir ou l'appauvrir en électrons.

Une couche dopée N (pour dopage négatif) est obtenue en incorporant des atomes de phosphore ou d'arsenic, riches en électrons. Une couche dopée P (pour dopage positif) est appauvrie en électrons par l'ajout d'atomes de bore. L'association d'un élément de silicium dopé P et d'un autre dopé N crée une tension à la jonction qui sépare les électrons des trous. Un tel dopage renforce la capacité d'un semi-conducteur à produire de l'électricité.

Un semi-conducteur au silicium est efficace pour produire un courant, le plus compliqué étant la production du silicium lui-même. Cet élément – le plus abondant à la surface de la Terre après l'oxygène – n'existe pas à l'état libre, mais essentiellement sous forme de silice – quartz et sable – ou de silicates. Par conséquent, il convient de réduire la silice pour produire le silicium. Dans les cellules photovoltaïques, le silicium doit être d'une extrême pureté (99,9999 pour cent). De telles contraintes ont un coût énergétique : il faut l'équivalent de deux à cinq ans de production d'électricité pour compenser l'énergie nécessaire à la fabrication d'un panneau solaire ! Les polymères ont un coût de

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 inférieur 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).

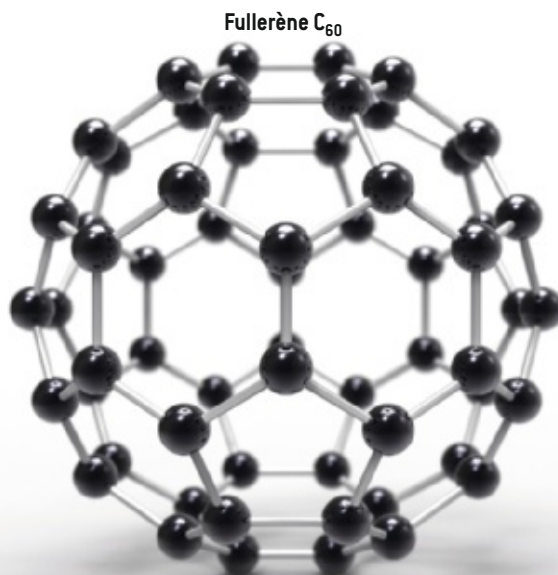
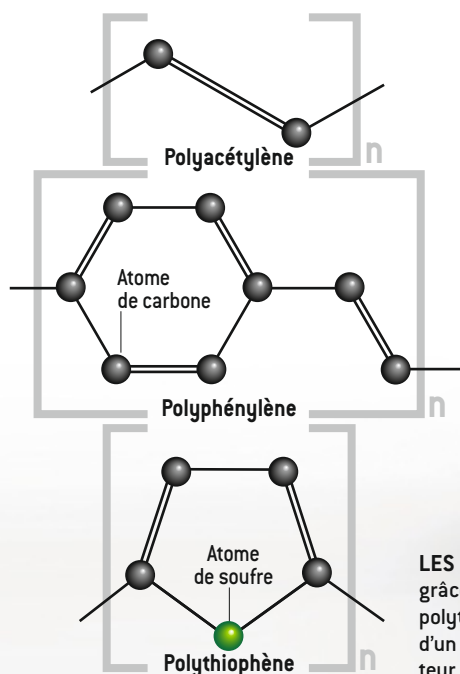
Augmenter les interfaces

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 C₆₀ – un très bon accepteur d'électrons – donne des rendements prometteurs.