

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).

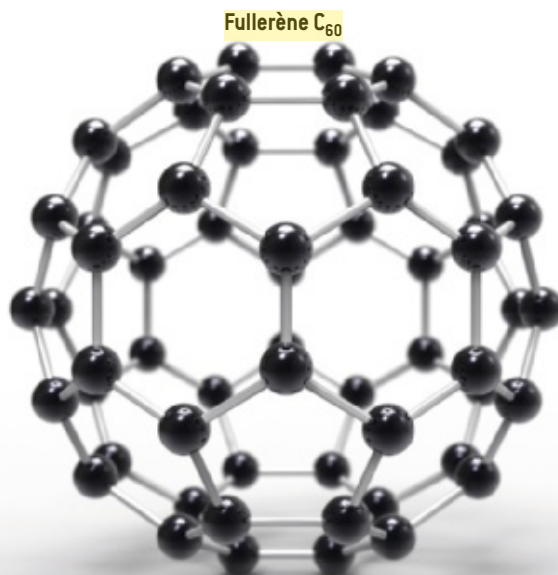
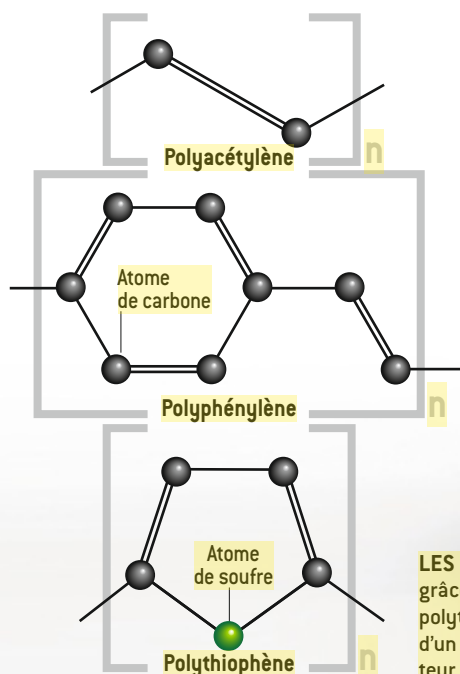
Augmenter les interfaces

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.

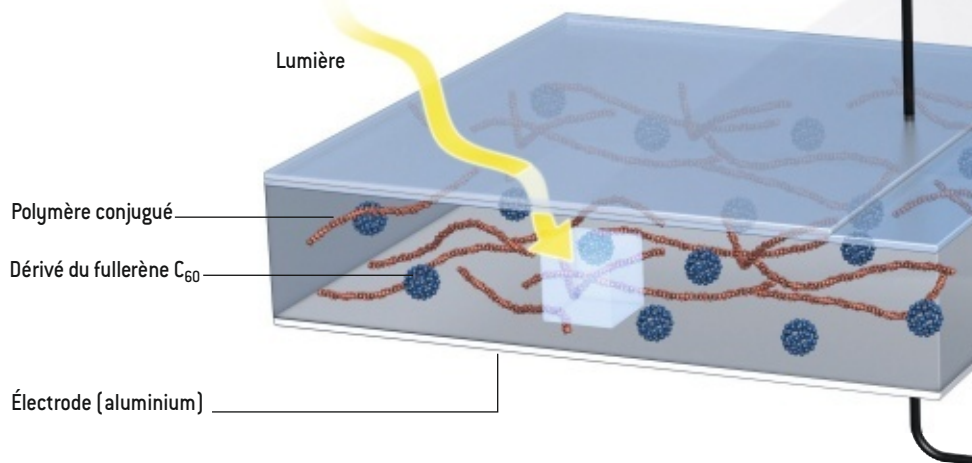
En 1995, A. Heeger proposa de fabriquer des réseaux interpénétrés de matériaux donneurs et accepteurs d'électrons pour augmenter les interfaces où la dissociation des excitons est possible. Dans ce procédé, nommé interface massivement hétérogène, un exciton est toujours produit près d'une limite entre 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.

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.



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.

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