



Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère...

Au-delà de l'amélioration des performances en termes de rendement et de fiabilité des dispositifs photovoltaïques, le véritable enjeu est de réduire de façon significative le coût du kilowattheure produit. Les matériaux organiques plastiques ou polymères, faciles à mettre en œuvre, sont en passe de s'imposer à côté du silicium pour la fabrication des cellules solaires, même si des verrous technologiques restent à lever.

Si le marché des **cellules photovoltaïques** est aujourd'hui dominé à plus de 90 % par le **silicium cristallin**, les **composites** organique/inorganique, encore au stade de l'étude de la faisabilité d'introduction sur le marché en termes de rendement et de fiabilité, sont appelés à s'imposer là où les technologies du silicium et, plus largement, de l'inorganique sont ou seront mal positionnées.

L'organique, autrement dit les plastiques, moins onéreux, apparaît en effet de plus en plus comme une voie d'avenir complémentaire, séduisante et crédible. Dégradables, les **polymères** garantissent une techno-



F. Vigouroux/CEA

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des **photons** par le **polymère**, des **paires électron-trou** liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photocourant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la **jonction**, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P⁺) vers l'**anode** (ITO) et le transport des électrons (e⁻) vers la **cathode** métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère **semi-conducteur** (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.

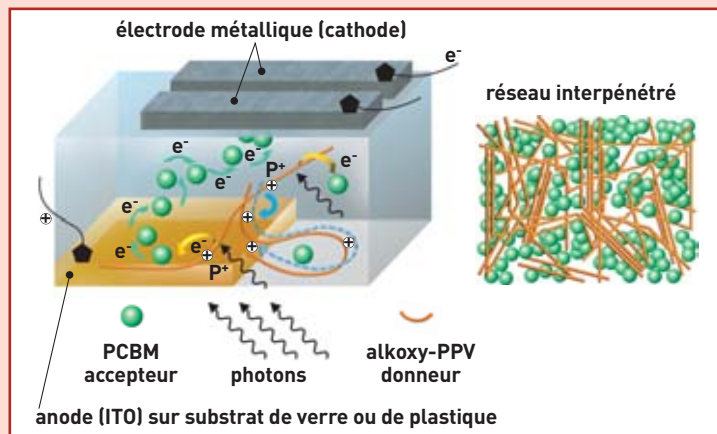


Figure tirée d'une présentation de S. Santic (http://www.ios.at)

La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.

Plate-forme de fabrication et de caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques du Genec.

logie propre dans un contexte de développement durable. Faciles à manipuler, leur choix comme matériaux de base permettrait aux industriels de n'avoir recours pour l'ensemble de l'ingénierie de la cellule (du substrat jusqu'à la capsule protectrice) qu'à une seule et même technologie peu coûteuse, car proche des techniques éprouvées de l'imprimerie (procédés au défilé). Autre avantage, ces plastiques permettraient également d'étendre l'offre à des produits souples ou de conformations diverses (tuiles de bâtiments par exemple), donnant accès à des marchés inaccessibles aux technologies classiques, notamment par leur intégration à des systèmes multifonctionnels.

Un nouvel essor

L'utilisation des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été étudiée de manière intensive durant les vingt dernières années (encadré ci-contre). Faute d'une approche innovante, ces premières études ont buté sur de faibles **rendements de conversion** des matériaux. La recherche redémarre très fortement depuis six ou sept ans en Europe, aux États-Unis et au Japon avec un effort motivé d'une part par les progrès récents réalisés en particulier dans le domaine des afficheurs électroluminescents et, d'autre part, par la découverte de matériaux innovants ainsi que par la mise en œuvre de nouveaux types de **jonctions**. Les développements en cours devraient permettre d'envisager les premiers produits commerciaux en 2005

(échéance annoncée récemment par Siemens) et, à terme, d'atteindre des coûts de production compétitifs. D'ici là, de nombreux verrous technologiques restent à lever, notamment sur les matériaux, l'architecture des composants et les techniques de fabrication.

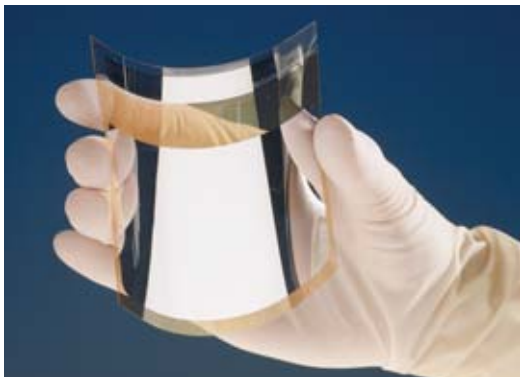
Un réseau de collaborations nationales

Initiés, dès 1996, dans le cadre d'une thèse et d'un contrat européen, les travaux dans ce domaine du Laboratoire d'innovations pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) du CEA ont en particulier donné lieu à un brevet concernant un principe physique original qui permet, grâce à l'induction d'un champ électrique interne créé par l'orientation de molécules **polaires** au sein de la structure, d'y augmenter significativement la collection des charges.

Depuis le début 2003, le Laboratoire cellules et composants du Service photovoltaïque et stockage électrochimique (Genec) pilote un projet national alliant des équipes de recherche amont du CEA, du **CNRS** et de l'Université (projet CSPVP: Cellules Solaires PhotoVoltaïques Plastiques). L'objectif? S'appuyer sur la synergie d'équipes complémentaires en vue de franchir rapidement un cap de crédibilité au sein de la communauté internationale et de jouer un rôle stratégique incontournable dans la mise en place d'une filière industrielle.

Réduire le coût du kilowattheure, un projet ambitieux

Moins d'un euro par **watt** avec des cellules plastiques, c'est l'objectif du projet CSPVP. Ce programme ambitieux, d'un coût global de 10 millions d'euros cofinancé par l'**Ademe**, a pour enjeu de démontrer, en quatre ans, l'intérêt de cette filière et, dans un premier temps, la faisabilité de cellules photovoltaïques polymères ayant une efficacité supérieure à 5 % sous éclairage solaire et stables sur au moins 5000 heures. Pour cela, les équipes aujourd'hui implantées sur le centre de Saclay disposent d'une ligne de fabrication de prototypes de cellules de grande dimension (100 mm × 100 mm) en boîte à gants, ainsi que de nombreux moyens de **nanostucturation** et de caractérisations optoélectroniques. Des études par des moyens d'analyse de surface ont notamment été lancées, en collaboration avec d'autres composantes du CEA: l'Institut national des sciences et techniques



Cellule solaire plastique souple de grande dimension (100 mm × 100 mm) fabriquée au Genec.



P. Stroppa/CEA

L'une des phases de fabrication des cellules photovoltaïques polymères: le dépôt à la tournette du matériau polymère photoactif.

nucléaires (INSTN), le Département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules (DRECAM) et le Laboratoire Pierre Süe (LPS) pour optimiser le procédé et mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des cellules. Un banc de mesures par la méthode du temps de vol a également été mis en place pour permettre la mesure systématique des mobilités de charge dans le matériau actif de la cellule. Les résultats obtenus après dix-huit mois sont encourageants, puisque les rendements dépassent désormais les 3 % et que de nouveaux matériaux optimisés ont été synthétisés.

De fructueuses collaborations internationales

En juin 2002, un partenariat de recherche a été signé avec l'Université de Linz, *leader* du domaine et des ingénieurs CEA ont déjà passé plusieurs semaines en Autriche. Des relations privilégiées ont également été établies avec l'IMEC/IMOMECE⁽¹⁾ concernant l'approvisionnement de matériaux (**polymères conjugués**) ultrapurs.

Dans le cadre du **6^e PCRDT** enfin, le CEA/Liten s'est positionné de façon ambitieuse, assurant, depuis début 2004, la coordination du programme STREP (Small Targeted REsearch Project) "*Molecular Orientation, Low bandgap and new hYbrid device concepts for the Improvement of flexible organic solar CELLS (Molycell)*". Ce réseau structurant associe autour de deux industriels, Siemens et Konarka, neuf grands laboratoires de recherche reconnus dans le domaine des matériaux et technologies organiques, parmi lesquels l'IMEC, l'Institut pour le solaire organique de Linz, l'École polytechnique de Lausanne (Suisse), l'Institut Fraunhofer pour les systèmes énergétiques solaires (ISE, Allemagne), le Centre de recherche de l'énergie des Pays-Bas (ECN) et l'*Imperial College of London* (Grande-Bretagne).

Ce projet ambitieux, d'un budget global de 4,5 M€ sur 30 mois, a pour enjeu de lever les principaux verrous permettant l'essor de filières compétitives de fabrication de cellules solaires photovoltaïques tout organiques et hybrides.

> Gilles Vériot et Muriel Firon

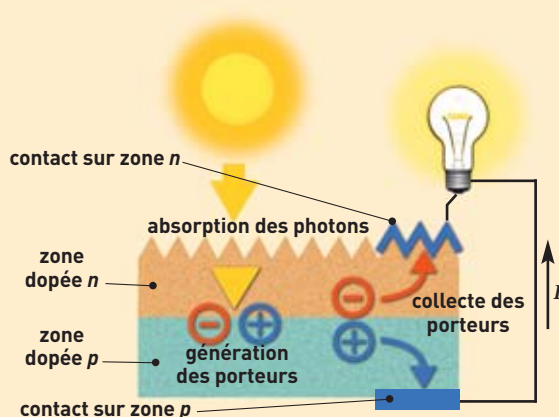
Direction de la recherche technologique
CEA centre de Saclay

(1) IMEC/IMOMECE: IMOMECE (*Institute for Materials Research in Microelectronics*) est un département de IMEC (*Interuniversity MicroElectronics Center*), centre de recherche européen indépendant situé en Belgique.

D Comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque ?

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites

respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une **jonction** (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une **diode** est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les **photons** d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la **bande interdite** communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la **bande de valence** dans la **bande de conduction** et laisse aussi



un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une **paire électron-trou**. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure). L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la **conductivité**. Le **silicium** employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de **valence** sur sa couche périphérique [colonne IV du tableau de Mendeleïev]. Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est

remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons ; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons ; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

N.B. Voir dans *Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère...* le principe des cellules photovoltaïques organiques (encadré, p. 122).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des **photons** par le **polymère**, des **paires électron-trou** liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photocourant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la **jonction**, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P^+) vers l'**anode** (ITO) et le transport des électrons (e^-) vers la **cathode** métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère **semi-conducteur** (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.

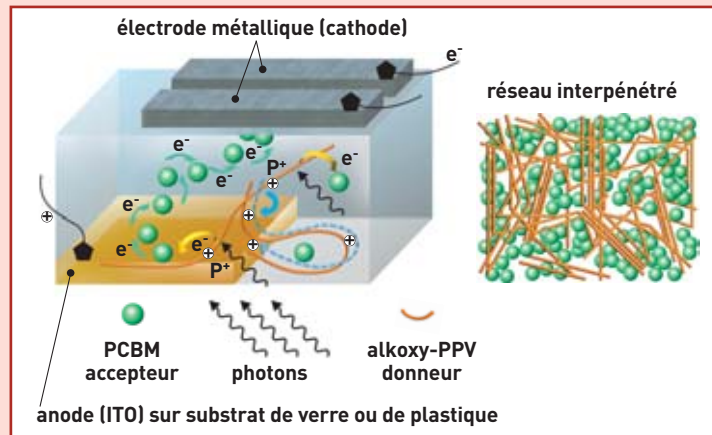


Figure tirée d'une présentation de S. Sariciffici (www.ios.at)

La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.