

Élaborer des architectures moléculaires conjuguées pour le photovoltaïque organique

Inépuisable, faiblement émettrice de gaz à effet de serre, l'énergie solaire est en plein essor, mais pour s'imposer comme une source essentielle du bouquet énergétique, le prix de l'électricité photovoltaïque doit être réduit de façon significative. Faciles à mettre en œuvre et peu onéreux, les matériaux organiques sont d'excellents candidats pour développer des cellules solaires flexibles à bas coût. Constituant une alternative aux cellules classiques à base de silicium, les cellules photovoltaïques organiques et hybrides font l'objet de nombreuses études pour optimiser leurs performances.



Synthèse d'un copolymère photo-actif destiné à des applications en cellules photovoltaïques organiques.

La filière photovoltaïque convertit directement l'énergie lumineuse du Soleil en électricité par l'intermédiaire de cellules solaires. La conversion des photons en électrons est réalisée dans un matériau actif, de type **semi-conducteur**. Moins chers à produire et à purifier, légers, flexibles, aux propriétés optiques et électroniques aisément modulables par modification chimique de leurs structures, les matériaux organiques représentent un matériau actif de choix, utilisés seuls ou en combinaison. Apparues au début des années 90, les cellules photovoltaïques organiques et hybrides se sont imposées en recherche, comme une approche à fort potentiel pour la conversion d'énergie. Un de leurs principaux avantages réside dans l'abaissement du coût de l'électricité photovoltaïque. En revanche, ces cellules n'offrent, pour l'instant, que des rendements de conversion relativement faibles et une dégradation rapide. Pour percer sur le marché, elles devront présenter des rendements d'au moins 10% et des durées de vie

de plusieurs années, tout en proposant des coûts de fabrication bien inférieurs à ceux des cellules classiques à base de silicium.

Des matériaux prometteurs pour la couche active

Les matériaux pour la couche active de ces cellules photovoltaïques de nouvelle génération sont développés selon trois approches. La première fait appel à des composés organiques moléculaires évaporables, dont la mise en œuvre s'effectue par des techniques d'évaporation sous vide. La seconde a recours à des **polymères** ou des **oligomères** solubles. Leur mise en œuvre peut être réalisée en solution sous forme d'encre et les technologies d'impression sont parfois sollicitées. Lorsque ces polymères sont employés en combinaison avec des **nanoparticules** inorganiques, le chimiste parle alors de composites et de cellules hybrides. La dernière approche, radicalement différente, requiert des colorants **organométalliques** ou purement organiques qui sont greffés sur des nanostructures inorganiques de type **oxyde** métallique. Ces molécules sont utilisées en combinaison avec un **électrolyte**. La caractéristique commune à tous ces matériaux est leur structure électronique pi-conjuguée. Une molécule pi-conjuguée possède une structure chimique, principalement à base de carbone, dans laquelle les atomes sont liés entre eux de manière **covalente** grâce à une alternance de liaisons simples (liaisons σ créées entre deux atomes par recouvrement axial d'orbitales) et de liaisons doubles (liaisons π formées entre deux atomes par recouvrement latéral d'orbitales). Les électrons situés dans les orbitales π (pi) peuvent alors se délocaliser sur l'ensemble de l'architecture et ainsi conférer des propriétés semi-conductrices au matériau. Quelle que soit l'approche considérée, la conception de nouveaux matériaux pi-conjugués pour les cellules photovoltaïques exige d'une part, de tenir compte de plusieurs phénomènes physiques qui contribuent à la génération du courant électrique et d'autre part, d'optimiser certaines de leurs propriétés directement liées au principe de fonctionnement des cellules.

Optimiser chaque étape du fonctionnement

Le premier paramètre à optimiser se rapporte à l'absorption de la lumière solaire (figure 1). Les molécules ou polymères doivent être capables d'absorber les photons émis par le Soleil sur une large gamme de longueurs d'onde, et de manière intense. En effet, lors de cette étape, les excitons – paires électron-trou liés par interaction électrostatique – sont générés dans le matériau. Il faut ensuite être en mesure de les dissocier pour garantir la formation de charges non liées qui seront collectées aux électrodes. Cette phase fait appel au concept d'hétérojonction, qui consiste à réaliser une interface entre un matériau de type p (donneur d'électrons) et un matériau de type n (accepteur d'électrons). Une dissociation efficace des excitons nécessite donc un positionnement relatif adéquat des niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO (la plus haute en énergie, occupée par au moins un électron) et LUMO (la plus basse en énergie, non occupée) des deux matériaux. Un autre paramètre à prendre en compte concerne la longueur de diffusion des excitons qui, dans les matériaux organiques, se limite à une dizaine de nanomètres. Par conséquent, pour qu'une hétérojonction soit parfaitement adaptée, la ségrégation de phase entre le matériau donneur et le matériau accepteur doit conduire à la formation de domaines dont les dimensions sont de l'ordre de 10 nm. Dans le cas des dispositifs à base de molécules évaporables, les hétérojonctions sont en général planaires. Ceux à base de polymères font appel au concept d'hétérojonction volumique (figure 1). Une fois les charges créées, les molécules ou les polymères sont tenus d'assurer leur acheminement jusqu'aux électrodes. Il convient donc que les mobilités en trous soient élevées dans le matériau donneur et, réciproquement, que les mobilités en électrons soient élevées dans le matériau accepteur.

En tenant compte de ces prérequis, les chimistes ont développé, ces vingt dernières années, des matériaux organiques semi-conducteurs, spécifiquement pour la conversion photovoltaïque. En combinant des motifs chimiques différents au sein d'architectures pi-conjuguées, ils sont parvenus à synthétiser des matériaux possédant des gammes d'absorption décalées dans le visible jusqu'au proche infrarouge et des propriétés de transport des charges optimisées.

Les petites molécules évaporables

Les premières cellules organiques mettant en œuvre de petites molécules évaporables ont été réalisées en 1986. À cette époque, un rendement de 1% avait été obtenu pour une hétérojonction planaire, en employant une phthalocyanine de cuivre (donneur) et un dérivé du pérylène (accepteur); figure 2. Ces dernières décennies, grâce à l'élaboration de nouvelles petites molécules, dont le poids moléculaire dépasse rarement 800 g/mol, les rendements de ce type de cellules ont été améliorés de manière significative. Une avancée majeure dans ce domaine a consisté à décomposer le « travail » de la cellule par couche, en mettant au point des matériaux évaporables spécifiquement adaptés pour absorber la lumière et créer les charges, et d'autres plus particulièrement conçus

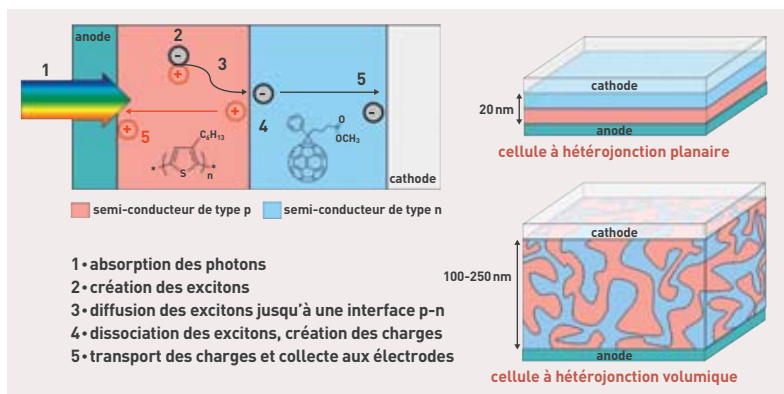


Figure 1. Principe de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction et structure de dispositifs à hétérojonction planaire et à hétérojonction volumique.

pour le transport des électrons ou des trous. En emplant ces molécules couche par couche de manière appropriée, les rendements de conversion ont atteint 7,7% pour une taille de 1 cm²(1). Ces résultats ont bénéficié des avancées technologiques et du développement de molécules également utilisées dans les diodes organiques électroluminescentes, technologie qui a déjà trouvé des débouchés en termes de marchés.

Les polymères pi-conjugués

Plus de trente ans après la découverte des polymères conducteurs et onze ans après l'attribution du prix Nobel de chimie à Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid et Alan J. Heeger pour leurs travaux sur cette classe de matériaux pi-conjugués, ce domaine de recherche, à la frontière de la chimie et de la physique, est toujours en pleine expansion.

Les polymères pi-conjugués se sont largement imposés dans la fabrication des cellules à hétérojonction volumique. Ils sont utilisés comme semi-conducteurs de type p en combinaison avec des dérivés fullerènes ou des nanocristaux inorganiques (semi-conducteurs de type n). Les fullerènes et les nanocristaux sont en général dotés d'une capacité d'absorption assez limitée. Aussi, afin de collecter un maximum de photons, un effort important a été mené ces dernières années pour développer des polymères à faible *gap*, présentant de larges domaines d'absorption dans la partie visible du spectre jusqu'au proche infrarouge. Ces polymères peuvent être des homopolymères comme le Poly(3-Hexyl)Thiophène, mais la plupart des nouveaux systèmes sont des copolymères alternés, dont les structures chimiques sont plus complexes (figure 2). Ces nouveaux matériaux renferment des segments à caractère électro-donneur (riches en électrons) contenant, par exemple, des hétérocycles aromatiques tels que le thiophène, qui influenceront directement la position énergétique de la HOMO, et d'autres à caractère électro-accepteur (moins riches en électrons), qui détermineront la position du niveau LUMO du polymère. Ces différents motifs sont organisés en alternance au sein de la chaîne. Cette stratégie offre la possibilité d'obtenir des matériaux qui absorbent de manière plus efficace dans le domaine visible du spectre solaire, et aussi

(1) Voir le site <http://www.heliatek.com>.

de mieux contrôler la position énergétique des orbitales frontières. Afin de pouvoir mettre en œuvre ces matériaux par voie liquide, les structures sont le plus souvent décorées de chaînes latérales de type alkyl ($-C_nH_{2n+1}$). Ces substituants permettent de rendre solubles ces nouveaux systèmes et de mieux contrôler leur auto-organisation au sein des couches, ce qui contribue à améliorer leurs propriétés de transport des charges générées par les photons. En suivant les règles de conception précédemment énoncées, ces dernières années, de nouveaux polymères, dont les rendements de conversion en cellule solaire sont compris entre 6 et 8,3 %, ont été préparés. Plus récemment, de petites molécules solubles ont été mises au point selon ces règles et utilisées avec succès dans ce type de cellules (rendement de 4 %).

Ces copolymères sont en grande majorité élaborés par **copolymérisation** de **monomères** correctement substitués l'un par rapport à l'autre, en faisant appel à la **catalyse** organométallique. Les méthodes de couplage développées par John K. Stille ou encore par Akira Suzuki, Ei-ichi Negishi et Richard F. Heck, lauréats du prix Nobel de chimie en 2010, sont largement mises en œuvre pour la préparation de ces matériaux.

Les colorants organiques pour sensibiliser des oxydes

Les colorants organiques sont utilisés dans les cellules hybrides appelées *Dye-Sensitized Solar Cells* ou cellules de Grätzel⁽²⁾. Dans ces cellules photo-électrochimiques, inventées au début des années 90, les colorants organiques sont employés pour sensibiliser un oxyde transparent conducteur, le plus souvent un oxyde de titane (TiO_2) nanostructuré. Les colorants organiques photo-actifs sont greffés à la surface de l'oxyde pour former une monocouche. Sous irradiation lumineuse, les excitons engendrés dans cette couche vont être dissociés par transfert électronique dans l'oxyde. Les électrons créés seront acheminés par ce dernier à la **cathode**. Les colorants, qui se retrouvent alors dans un état **oxydé**, sont régénérés

■ (2) Voir à ce sujet *Clefs CEA* N° 59, Été 2010, p. 83.



Échantillons de polymères pi-conjugués et prototypes tests de cellules photovoltaïques fabriquées à partir de ceux-ci.

P. Avavian/CEA

grâce à un électrolyte. À l'heure actuelle, les colorants les plus efficaces sont des **complexes** organométalliques à base de ruthénium (Ru) avec des rendements record établis à 11 %. Cependant, ces complexes sont chers à produire car le ruthénium fait partie des métaux rares sur Terre. De plus, certains dérivés sont extrêmement toxiques. C'est pourquoi, ces dernières années ont vu se développer de nouvelles familles de colorants purement organiques. Les efficacités des molécules organiques progressent rapidement et atteignent désormais 9 % (figure 2).

Outre le fait que ces molécules soient tenues de présenter une absorption large et intense, principalement assurée par un squelette pi-conjugué, il faut qu'elles soient également conçues pour s'ancrer de manière stable à la surface de l'oxyde. Pour cela, des fonctions carboxyliques ($-COOH$) ou phosphoriques ($-P(O)(OH)_2$) sont généralement introduites à l'une des extrémités des molécules. Lors du fonctionnement de la cellule, ces molécules vont devoir subir de nombreux cycles d'oxydation et de **réduction** sans se dégrader. Pour garantir cette intégrité, des groupements à propriété **redox** stables, tels que des dérivés d'amines aromatiques ($(Ar)_2N-$), sont en général introduits sur les composés purement organiques.

Après ce passage en revue rapide des différentes approches dans le domaine du photovoltaïque organique et hybride, il apparaît évident que la chimie continue de jouer un rôle crucial dans le développement de ces nouvelles technologies qui deviendront certainement, dans les années à venir, une source complémentaire d'énergie renouvelable.

> **Renaud Demadrille**

Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble

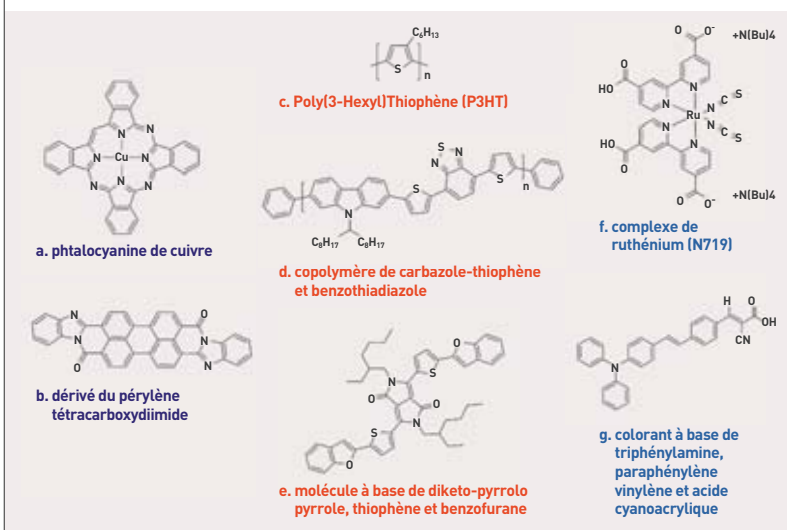


Figure 2. Exemples de molécules évaporables (a, b), de polymères et petites molécules solubles permettant une mise en œuvre par voie liquide pour des cellules à hétérojonction volumique (c, d, e) et de colorants pour des cellules de Grätzel (f, g).