

Introduction :

La population mondiale continuant à augmenter, les économistes prévoient une croissance de la consommation énergétique mondiale de l'ordre de 2 % à 2,5 % par an. Une croissance de 2 % au niveau mondial entraînera une augmentation de la demande en énergie de 50 % d'ici à 2020¹. Il va donc falloir diversifier nos approvisionnements tout en minimisant les effets négatifs sur l'environnement (par exemple l'effet de serre). Dans ce contexte, la demande croissante d'utilisation des énergies renouvelables suscite une recherche permanente, tout particulièrement dans le but d'obtenir des cellules solaires moins chères et plus efficaces. En effet, toutes les 40 minutes le soleil fournit autant d'énergie à la terre que ce que les hommes consomment en un an². Bien sûr, tout n'est pas utilisable mais pourquoi pas essayer de mieux utiliser cette énergie.

Les premiers travaux concernant l'obtention d'énergie électrique par conversion de l'énergie solaire par l'effet photovoltaïque ont été publiés par Edmond Becquerel en 1839. Dès 1870, des cristaux de sélénium atteignent un rendement de conversion de 1 %. Toutefois la possibilité de convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique a réellement pris corps il y a une cinquantaine d'années avec l'apparition des premières cellules photovoltaïques au silicium cristallin (Figure 1).

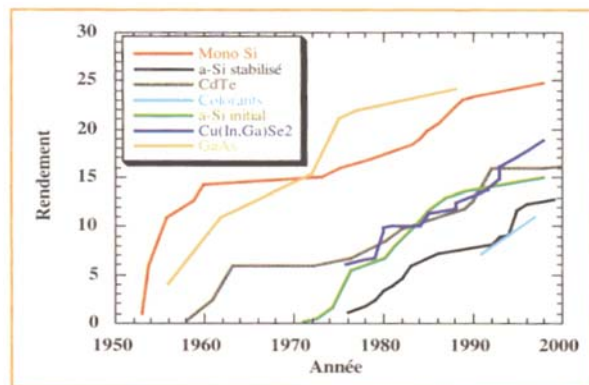


Figure 1 : Evolution des rendements records sur les cellules de laboratoire des différentes filières de matériaux photovoltaïques³.

Mais il faut attendre le début de la conquête spatiale dans les années 60 (où les cellules solaires se sont imposées dans la construction des satellites pour des raisons de poids et de

¹ *Prospective 2010*, Direction de la recherche technologique, CEA, Edition 2001.

² *Compte rendu du séminaire sur les cellules photovoltaïques organiques*, 17 septembre 2002, Union Internationale des Chemins de Fer-Paris, (CNRS/SPI, ADEME, CEA).

³ D. Lincot, *L'actualité chimique*, mars 2002, **3**, 144-149.

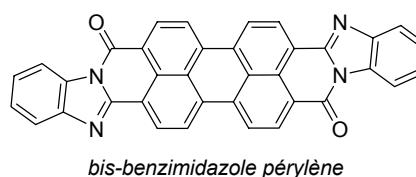
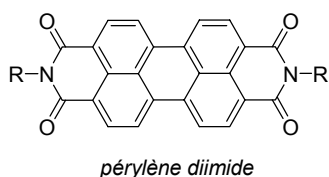
fiabilité) et, plus tard, la contribution de l'industrie des semi-conducteurs pour voir augmenter les rendements des cellules à base de silicium et, parallèlement, un certain intérêt pour cette source d'énergie.

Aujourd'hui, leur rendement maximum atteint 24,4 % en laboratoire pour 12 à 16 % au niveau des modules commercialisés. Les modules à base de silicium (cristallin et amorphe) représentent pratiquement 99 % de la production mondiale annuelle.

La filière des cellules solaires à base de silicium va se trouver rapidement confrontée à un problème de pénurie du matériau de base. En effet, le silicium actuellement utilisé pour la conversion photovoltaïque est un sous-produit de l'industrie électronique et, d'autre part, la transformation du silicium métallurgique n'a pas une pureté suffisante pour des applications photovoltaïques et sa transformation est excessivement coûteuse. En raison de leur mise en forme facile et de leur faible coût de production, l'utilisation de matériaux organiques pour la préparation de dispositifs photovoltaïques dits « plastiques » semble être une alternative à la filière inorganique.

On utilise des molécules ou des polymères de type accepteur et donneur. Lorsque le composant est exposé à la lumière, des transferts d'électrons photoinduits s'observent d'un site donneur à un site accepteur, créant des charges libres dans la phase active. Sous l'influence d'un potentiel, les charges sont drainées vers les électrodes opposées et une tension apparaît à travers le composant.

La priorité des chimistes doit concerner la mise au point de semi-conducteurs organiques thermiquement et photochimiquement stables. L'objectif de cette thèse a consisté à développer des semi-conducteurs de type n (accepteurs d'électrons) en utilisant des matériaux dérivés de pigments organiques utilisés pour la reprographie et/ou la peinture automobile. Une famille de pigments a été étudiée en particulier, les pérylènes diimides (et les *bis*-benzimidazole pérylènes) :



Ces dérivés de base sont très peu solubles. Afin de pouvoir les purifier, et de faciliter la mise en œuvre des cellules photovoltaïques et les mesures physiques, l'objectif fixé consiste à les rendre suffisamment solubles.

Après une présentation des bases sur le photovoltaïque, et la chimie des pérylènes (et des périnones) diimides, la première grande partie du travail de la thèse concerne l'étude de diverses possibilités de solubilisation de la famille des pérylènes diimides.

La deuxième partie développe différents systèmes où le pérylène diimide (accepteur) sera lié à une molécule D (donneur d'électrons) afin de créer un système D- σ -A lié.

Enfin dans une dernière partie, des cellules photovoltaïques de type bicouche Accepteur/Donneur, utilisant en tant que matériaux accepteurs différents pérylènes diimides synthétisés, ont été réalisées et caractérisées.

Chapitre I : Introduction au photovoltaïque.

1.1. Panorama sur les différents types de cellules photovoltaïques.

La recherche à moyen et long terme dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire a pour but de réduire de manière significative le coût de ces dispositifs photovoltaïques pour les applications terrestres (tuiles solaires photovoltaïques, ...) et d'abaisser le prix du kW/h : le photovoltaïque est pour l'instant trop cher et la fabrication d'une cellule solaire demande beaucoup d'énergie. Les autres critères qui doivent être pris en compte, hormis le coût, sont : la faisabilité, le rendement maximum, la fiabilité et la productivité.

I.1.1. Les cellules solaires inorganiques.

Le premier champ d'investigation concerne les cellules solaires classiques en silicium massif. Différentes solutions visant à réduire leur coût sont étudiées actuellement. L'une des voies est de réduire la quantité de silicium utilisée dans les cellules. Les rendements maximums sont de 24,4 % en laboratoire et de 16 % en production³. Cette filière fournit de très bons rendements mais devrait se trouver confrontée rapidement à un problème de pénurie du matériau de base. Jusqu'à présent, l'industrie photovoltaïque a réussi à s'approvisionner avec les rebuts (têtes et queues de lingots) de l'industrie électronique, avec un coût très lié au marché. La progression en volume du marché des photopiles, si elle continue d'être supérieure à celle du marché électronique, devrait conduire à une dangereuse pénurie d'ici 2 à 3 ans. En effet, le silicium métallurgique n'a pas une pureté suffisante pour des applications photovoltaïques et sa transformation est excessivement coûteuse (technologie haute température : 400-1400°C).

Un second champ d'investigation concerne le développement de cellules solaires réalisées en couches minces de silicium (polymorphe, amorphe, polycristallin, monocristallin, microcristallin, ...) ou de type CdTe, CIS... De très nombreuses études sont menées dans ce sens en France, dans le but de développer des techniques alternatives. Cette étape est au stade du prototype de laboratoire et les rendements maxima avoisinent 15 %. Cette filière fournit des rendements moyens mais présente des avantages certains, tels que la capacité à produire

de grandes surfaces avec une consommation de matière très réduite. En contrepartie, des techniques difficiles à mettre en œuvre (techniques de dépôt sous vide, réactions chimiques en phase vapeur, avec au moins une étape à très haute température dans le procédé de fabrication) et des temps de fabrication longs dus à la faible vitesse de croissance des couches minces ne constituent pas un progrès face au silicium.

I.1.2. Les cellules solaires organiques.

Un troisième domaine d'intérêt concerne l'investigation de nouveaux matériaux en vue du **développement de cellules solaires plastiques**. La motivation est liée aux avantages que présentent les matériaux organiques : très bas coût, aucun problème d'approvisionnement de matières, grandes surfaces, grande facilité de mise en œuvre, flexibilité, dépôt sur des substrats souples ou de conformations diverses (exemples des tuiles dans le bâtiment).

I.1.2.a. Cellules solaires électrochimiques.

Il existe aujourd'hui des cellules photovoltaïques organiques dont le rendement solaire dépasse la barre des 10 % en condition AM1.5. Celles-ci reposent sur la technologie dite de Grätzel : semi-conducteur TiO_2 ou ZnO + colorants / électrolyte / couple redox / contre électrode (SnO_2)⁴. Elles sont développées par SOLARONIX (Suisse) pour les applications basse puissance, et par l'INAP (Allemagne) pour les applications haute puissance.

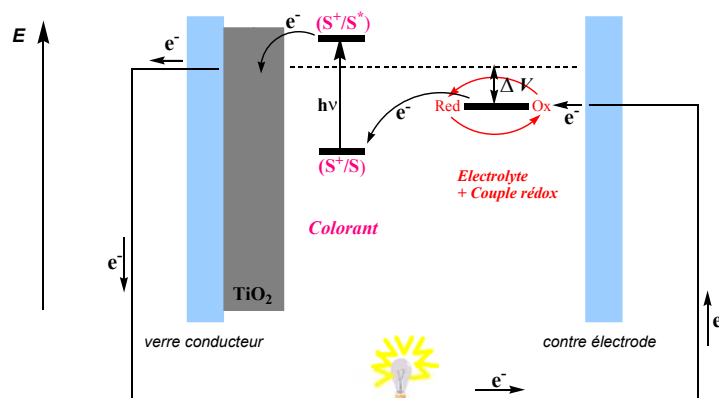


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque électrochimique.

⁴ a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.

b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 269-277.

Le fonctionnement est basé sur la séparation des fonctions d'absorption de la lumière et de transport des porteurs de charge (Figure 2). Les photons sont absorbés par un colorant (une mono couche de dérivé de ruthénium par exemple) qui injecte des électrons directement dans la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2), lequel transporte alors les charges vers le circuit extérieur. Le colorant est régénéré par un transfert d'électrons issus d'un couple redox présent dans l'électrolyte qui est réduit à la contre-électrode de SnO_2 . Malgré leurs performances, l'inconvénient de ces cellules est la présence d'un électrolyte liquide, ce qui entraîne des problèmes d'étanchéité. De plus, ces électrolytes liquides ont une faible stabilité et ne fonctionnent que dans une plage de température limitée. La substitution de l'électrolyte actuel par un électrolyte solide constitue la prochaine étape du développement de cette approche.

1.1.2.b. Cellules solaires organiques (à base de molécules ou de polymères).

Notre recherche s'oriente vers un autre type de cellule solaire constituant une vraie rupture technologique : **le photovoltaïque totalement organique** (systèmes mono-couche, ou multi-couche). Dans cette dernière filière, les meilleures performances actuelles correspondent à un rendement de conversion de 3,6 %.

Il existe de nombreuses raisons à l'utilisation de composés organiques dans l'application photovoltaïque telles que leur coût, la facilité de dépôt de ces composés, leur production possible en large quantité et leur ingénierie variée. Ces composés organiques sont donc des matériaux de choix pour l'électronique plastique et les cellules photovoltaïques.

La recherche sur l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques débute dans les années 50 lorsque plusieurs groupes mesurèrent des photo-FEMs avec divers semi-conducteurs organiques sur des substrats inorganiques⁵ : des tensions de 1V furent observées. Ces premiers résultats encourageants ont permis de poursuivre les travaux et de parvenir à un rendement d'environ 10^{-5} % dans le début des années 70 jusqu'à 3,6 % récemment.

L'utilisation de matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été étudiée de manière intensive il y a une vingtaine d'années⁶ dans le but de développer des

⁵ G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, 1983, **8**, 47-83.

⁶ A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 5982.

cellules solaires à bas coût et de grande surface. Ces premières études ont buté sur les faibles rendements de conversion d'énergie des matériaux, en raison d'une faible efficacité de séparation des charges photoinduites et d'un transport des charges photogénérées médiocres. L'activité sur le sujet s'est alors arrêtée en France, faute de rendements acceptables.

Le sujet repart aujourd'hui en Europe, aux Etats-Unis et au Japon avec un effort de recherche important. Cet effort est stimulé par la découverte de nouveaux matériaux dans le début des années 90, comme le fullerène C_{60} ou le poly(phénylène vinylène).

Les meilleures efficacités⁷ obtenues aujourd'hui vont de **2,5%** sous éclairement solaire (**PPV/PCBM** ; conditions AM 1.5 ; 80 mW/cm² ; 50°C ; Linz, Autriche - février 2001) à **3,6%** pour un éclairement de **1,5 fois** l'éclairement solaire (**CuPc/C₆₀** ; conditions AM 1.5 ; 150 mW/cm² ; Forrest - avril 2001), et on trouve de nombreuses publications avec des rendements en puissance externe supérieurs à 15%, mais ceux-ci sont obtenus en éclairements monochromatiques ou avec de faibles flux lumineux.

I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

I.2.1. L'effet photovoltaïque.

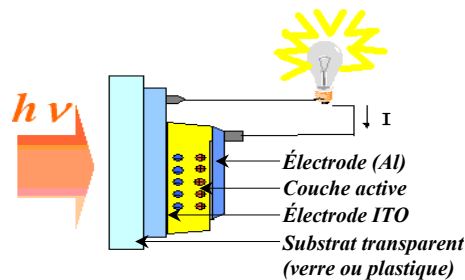


Figure 3.

L'effet photovoltaïque est un processus qui transforme l'énergie solaire en énergie électrique sous forme de courant continu^{8,9}. En effet, l'énergie absorbée provoque un transfert

⁷ a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Letters*, 2001, **78**, 841-843.

b) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, *Synthetic Metals*, 2001, **121**, 1517-1520.

c) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11** (1), 15-25.

d) P. Pneumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 126-128.

⁸ Thèse : Lionel Sicot (1999-Orsay) : *Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère.*

électronique photoinduit entre les molécules et ainsi des porteurs de charges appelés excitons sont créés. Les excitons sont composés d'une paire électron-trou très fortement liés par attraction électrostatique, leur durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde.

La dissociation de ces excitons par un champ interne implique la création d'un courant continu. La diffusion des charges du matériau vers le circuit électrique extérieur nécessite l'utilisation de matériaux semi-conducteurs organiques présentant un système conjugué d'électrons π (Figure 4).

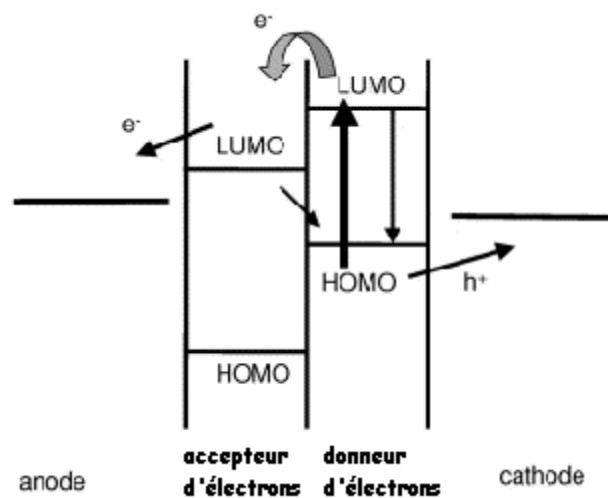


Figure 4 : Diagramme d'énergie d'une hétérojonction type p-n.

Les paires électron-trou générées (excitons) sont ainsi séparées à l'interface entre les zones n et p de la jonction. Il en résulte l'apparition d'un photocourant dans le circuit extérieur (I_1), qui s'ajoute au courant normal de la diode dans l'obscurité.

⁹ J-M. Nunzi, *Comptes Rendus Physique*, 2002, **3**, 523-542.

La production d'énergie électrique à partir de la lumière solaire incidente est le résultat d'une succession de processus que l'on peut décrire par le diagramme de la Figure 5:

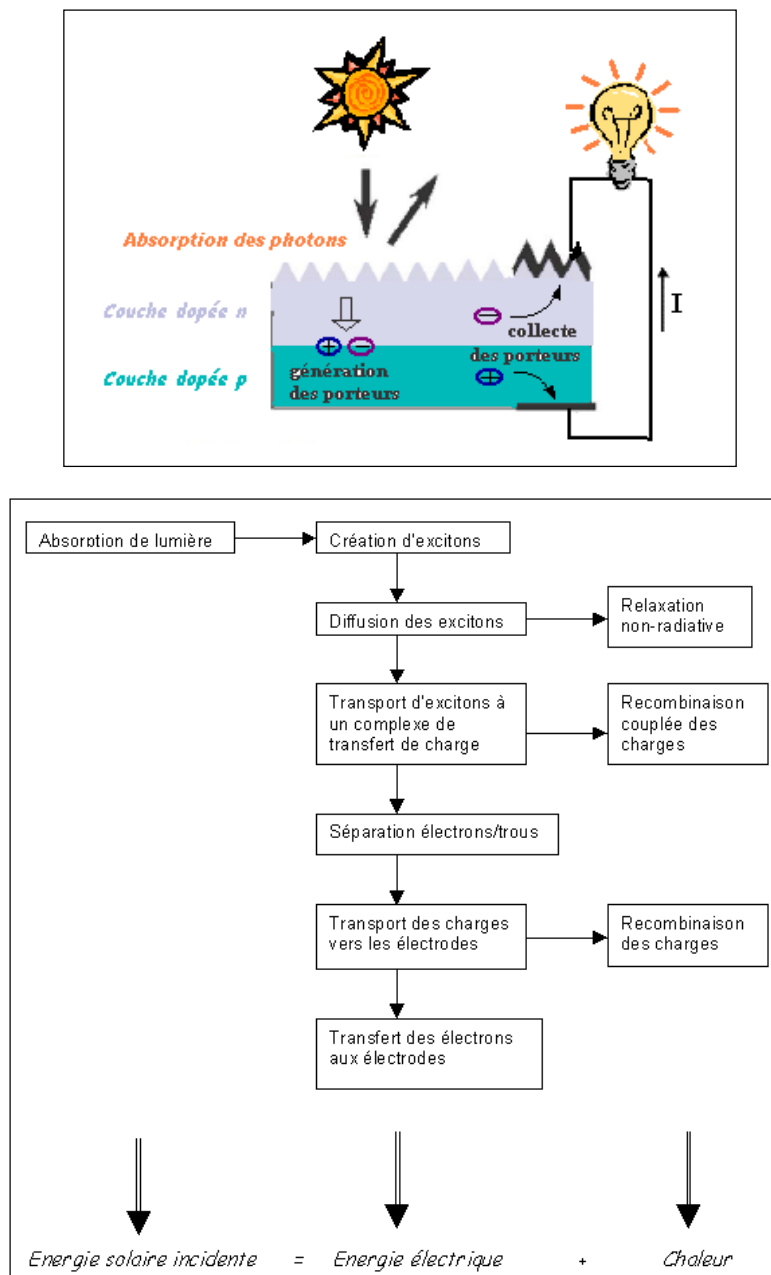


Figure 5 : Mécanisme de la conversion photovoltaïque (conversions et pertes)¹⁰

¹⁰ G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, 1983, **8**, 47-83.

I.2.2. Origine de la conduction.

Le caractère semi-conducteur d'un matériau, et donc le transport des charges est lié à la conjugaison des liaisons (alternance de liaisons simples et doubles). Dans un système conjugué, les électrons π sont délocalisés sur la chaîne conjuguée : n'ayant qu'une faible barrière de potentiel à passer (comparé à l'énergie d'ionisation), ils peuvent donc sauter de site en site. Ceci correspond à une conduction **intramoléculaire**, c'est-à-dire le long d'une même chaîne conjuguée.

La proximité de chaînes polymères, où l'empilement de petites molécules à liaisons conjuguées, peut entraîner le chevauchement d'orbitales $2p_z$ appartenant à deux chaînes polymères différentes ou deux molécules différentes et ainsi permettre à l'électron de changer de chaîne ou de molécule. On est alors en présence d'une conduction **intermoléculaire**.

L'interaction entre les électrons et la chaîne conjuguée génère une distorsion qui entraîne l'ouverture d'une bande interdite entre les niveaux d'énergie, pour une énergie égale à celle du niveau de Fermi E_F ⁸. La Figure 6 représente le diagramme d'énergie obtenu.

La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est la bande de valence (HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée). La première bande permise après la bande interdite est la bande de conduction (LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante).

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée E_g (gap). La distinction entre un isolant et un semi-conducteur organique est liée à la largeur des bandes de valence et de conduction. On a affaire à un semi-conducteur si celles-ci ont une largeur supérieure à 0,2 eV : typiquement l'énergie du couplage électron-vibration.

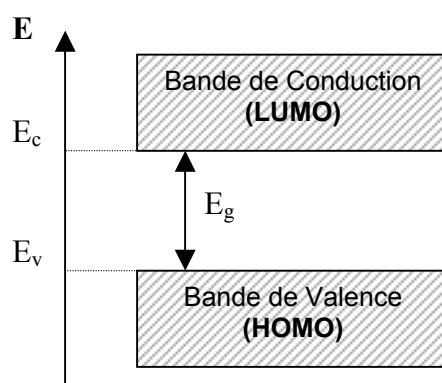


Figure 6 : Diagramme d'énergie dans un matériau semi-conducteur.

La comparaison des positions relatives des niveaux HOMO et LUMO de différents matériaux organiques permet de les classer en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons. Une telle classification n'est évidemment valable que par comparaison de différents matériaux les uns par rapport aux autres.

Un matériau donneur (D) doit avoir un haut niveau E_v . Lorsqu'il est mis en contact avec un accepteur (A), il va transférer un électron dans la Bande de Valence de l'accepteur. Le matériau accepteur doit avoir un faible niveau E_c afin d'accepter un électron de la Bande de Conduction du matériau donneur.

I.2.3. Absorption de l'énergie solaire.

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique nécessite en premier lieu l'absorption des photons émis par le soleil. Le spectre d'émission du soleil est représenté Figure 7.

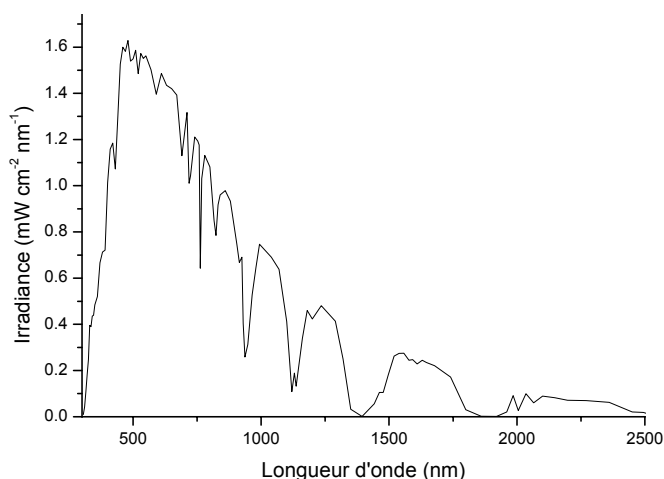


Figure 7 : Spectre d'émission solaire sous AM1.5

Le spectre solaire s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge. L'éclairement maximum se situe dans le visible : de 450 à 700 nm. La plus basse limite des longueurs d'onde qui atteignent la surface de la terre est de 290 nm. La distribution de l'énergie solaire sur la terre est telle qu'environ 2 % des longueurs d'onde sont dans l'ultraviolet, environ 40% dans le visible, et le reste dans l'infrarouge.

On se tournera donc vers un matériau organique possédant un spectre d'absorption qui épousera au mieux le spectre d'émission du soleil dans sa partie visible.

La donnée AM_x, appelée masse d'air, correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé à un point au niveau de la mer directement à l'aplomb (cf. Figure 8 : définition de la norme AM).

A chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par la relation:
$$AM = \frac{P}{P_0} \times \frac{1}{\cos\theta}$$

(où : P est la pression locale de l'air, et $P_0 = 1,013.10^5$ Pa ; θ est l'angle mesuré depuis le zénith)

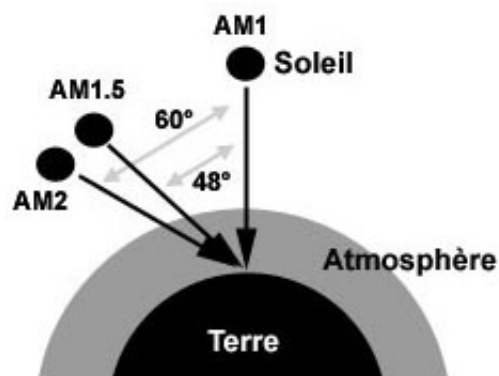


Figure 8 : Définition de la norme AM.

Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5. Afin d'effectuer des comparaisons sensées entre laboratoires, le standard AM1.5 global a été adopté.

I.2.4. Paramètres photovoltaïques.

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, dans le noir et surtout sous éclairage, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque³ (Figure 9).

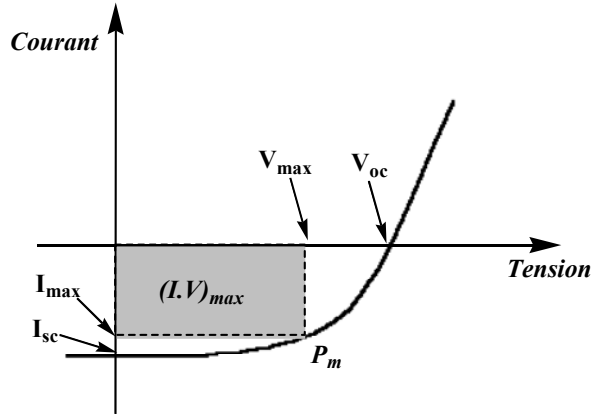


Figure 9 : Caractéristique I-V et définitions des paramètres photovoltaïques (sous éclairement).

La caractéristique courant-tension donnée par la relation simplifiée $I = I_0 \exp(qV/kT) - I_l$ est schématisée par la Figure 9. Elle présente un quadrant dans lequel le système est moteur ($P = I \cdot V < 0$).

La puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque est obtenue au point de fonctionnement :

$$P_m = I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF$$

où I_{sc} est le courant de court-circuit, V_{oc} la tension de circuit ouvert et FF le facteur de forme qui est égal à :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

Le **rendement de conversion photovoltaïque externe** est le rapport entre P_m et la puissance lumineuse incidente P_i (W/cm^2) :

$$\eta = P_m / P_i$$

Le rendement de conversion photovoltaïque externe, souvent exprimé en pour-cent, est un paramètre clé de productivité des cellules (qui ne doit pas être confondu avec l'*IPCE*).

Sous un éclairage monochromatique de longueur d'onde λ , on définit un **rendement quantique monochromatique** qui exprime le rendement de génération d'électrons par photons absorbés. On appelle ce rendement **IPCE** (Internal Photon to Current Efficiency), il est défini par la relation :

$$\text{IPCE} = \frac{J_{sc}}{P_i \times e} \times \frac{hc}{\lambda}$$

où J_{sc} est la densité de courant en court-circuit (A/cm^2), h la constante de Planck, c la célérité de la lumière et e la charge électrique.

(Numériquement, l'IPCE s'écrit : $\text{IPCE} = \frac{1240 \times J_{sc}}{P_i \times \lambda}$ avec λ exprimé en nm, J_{sc} en A/cm^2 et P_i en W/cm^2 .)

Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule. Dans une certaine mesure, on peut également comparer les performances de différentes cellules photovoltaïques simplement à partir de leur rendement. Cette comparaison n'est possible et n'a de réel intérêt que si l'on connaît précisément le contexte dans lequel les mesures ont été effectuées (excitation polychromatique (*rendement de conversion photovoltaïque externe* : η) ou monochromatique (*rendement quantique monochromatique* : *IPCE*), à faible ou forte intensité lumineuse, ...).

1.3. Choix du type de cellule, choix des matériaux.

1.3.1. Système Donneur/Accepteur (cellule solaire organique).

Les nombreux avantages du photovoltaïque entièrement organique (faible coût, pas de problème d’approvisionnement de matière, substrats souples, grandes surfaces, mise en forme aisée, ...) en font un système très prometteur.

Notre priorité concerne la mise au point de semi-conducteurs organiques de type n et p thermiquement et photochimiquement stables. Les cellules photovoltaïques organiques peuvent être à base de polymères, ou de molécules.



Figure 10 : Architecture des cellules solaires de type Schottky, et jonction p-n.

Une cellule est constituée : d’un substrat (le verre), d’une électrode (ITO : oxyde d’indium et d’étain), d’une couche active, et d’une électrode (Aluminium, ou Or).

Les cellules photovoltaïques organiques peuvent être réalisées selon deux types de structures :

- La cellule de **type Schottky** : constituée d’un seul semi-conducteur (de type p ou n) entre deux électrodes (Figure 10). La photogénération s’effectue à l’interface entre le semi-conducteur et l’une des électrodes métalliques. Les inconvénients de ce type de cellule sont : la faible épaisseur de la région photoactive, et la migration des charges dans le même matériau qui implique une importante recombinaison des charges.
- La cellule de **type hétérojonction p-n ou Donneur/Accepteur** : deux semi-conducteurs de type différent sont pris en sandwich entre les deux électrodes métalliques (Figure 10). La photogénération s’effectue alors à l’interface des deux semi-conducteurs.

Dans le cas d'une hétérojonction p-n, on peut se retrouver dans trois cas différents :

- **La couche active est constituée de 2 couches superposées** : système bicouche, le matériau donneur (ou de type p) est en contact avec l'électrode au plus grand travail de sortie, comme l'ITO, et le matériau accepteur (de type n) avec l'électrode au plus faible travail de sortie, comme l'aluminium. La zone de photogénération se crée à l'interface entre ces deux couches.
- On peut également utiliser **un réseau interpénétré des 2 matériaux** (mélange 3D des 2 matériaux organiques : l'un accepteur, l'autre donneur) : il s'agit d'une jonction p-n en volume (« *bulk heterojunction p-n* » : cf. Figure 11). Les cellules de ce type présentent ainsi une plus grande interface D/A, les excitons atteignent également plus vite les sites de dissociation.
- On peut également concevoir une **couche unique constituée d'un matériau D- σ -A** : le donneur et l'accepteur sont alors liés entre eux par une liaison σ .

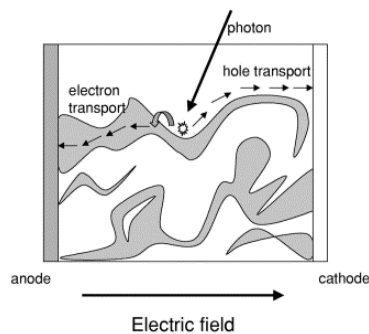


Figure 11 : Jonction p-n en volume (« *bulk heterojunction p-n* »).

Les matériaux les plus utilisés dans ce type de système D/A sont les suivants :

- pour les Donneurs : des polymères: MEH-PPV, polythiophènes, ... ; des molécules : porphyrines (5,10,15,20-tétraphénylporphyrine, chlorophylle), phtalocyanines (de cuivre, de zinc, de chloro aluminium), ...
- pour les Accepteurs : dérivés solubles du C₆₀ (PCBM, ...), pérylènes diimides, ...

Actuellement l'une des meilleures efficacités obtenues avec ce type de système est de 2,5 % sous éclairement solaire (conditions AM1.5; 80 mW/cm²; 50°C) : il s'agit de cellules photovoltaïques constituées d'un réseau interpénétré PPV/PCBM développées par l'Université de Linz en Autriche⁷ (Figure 12).

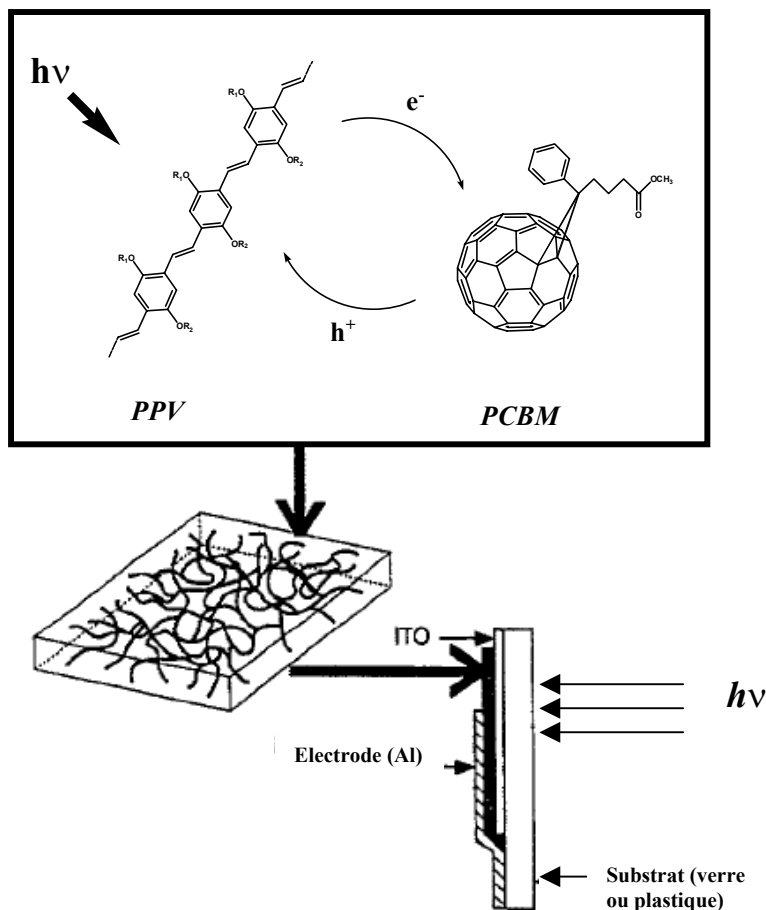


Figure 22 : Représentation du transfert de charge photoinduit dans un réseau interpénétré D/A :
MEH-PPV / PCBM (dérivé soluble du C₆₀)

De nouveaux domaines de la chimie et de la physique sont nés en 1985 avec la découverte des variétés moléculaires du carbone, nanotubes et fullerènes, C_n, dont notamment le fullerène C₆₀¹¹. De par sa structure originale tridimensionnelle de haute symétrie, ses propriétés physico-chimiques et électroniques tout à fait remarquables, le C₆₀ et ses dérivés suscitent depuis un intérêt croissant¹². Après l'optimisation des procédés de production en 1990¹³, la recherche sur les fullerènes démarre véritablement, couvrant tous les domaines possibles, de la chimie à la physique, en passant par la science des matériaux.

¹¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.

¹² a) A. Hirsch, *The chemistry of fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1994.

b) A. Hirsch, *Synthesis*, 1995, 895.

c) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, 1996, **271**, 317.

d) Tetrahedron Symposia-in-print n°60: *Fullerene chemistry*, 1996, **52**, 4925.

¹³ a) W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 1990, **357**, 354.

b) H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1213.

Dans ce dernier domaine, l'aptitude du C_{60} à accepter réversiblement jusqu'à six électrons le désigne naturellement comme candidat potentiel dans les phénomènes de stockage d'énergie et de conversion photovoltaïque. D'autre part, d'un point de vue purement économique, la Société *Frontier Carbon Corporation (Filiale Mitsubishi - Japon)* vient d'annoncer la production d'ici 2007 de 1500 tonnes de fullerènes à des prix de 10 à 100 fois inférieurs au tarif actuel (3,5€/g en 2003 pour une production annuelle de 40 tonnes) afin de rendre possible les applications envisagées dans les domaines de l'électronique, l'énergie et les matériaux¹⁴.

La mise au point d'une nouvelle technologie de production, utilisant la combustion du toluène (un des constituants principaux du pétrole) au lieu de l'arc électrique appliqué entre deux barreaux de carbone graphite, rend accessible tous ces futurs développements.

Pour notre part, suite à une concertation avec la société **Total**, l'objectif de cette thèse a consisté à développer des nouveaux semi-conducteurs de type n (accepteurs) en utilisant des matériaux dérivés de pigments organiques utilisés pour la reprographie et/ou la peinture automobile. Ces composés basés sur des structures planes et rigides (pérylènes diimides, acridones, périnones diimides, dikétopyrrolopyrroles, flavanthrone, isoviolanthrone, etc ...) sont connus pour leur excellente photostabilité. Bien que favorable à une forte mobilité électronique et excitonique, leur propension à former des empilements compacts les rend pratiquement insolubles. Ainsi, bien que certains d'entre eux aient déjà été étudiés ou envisagés pour la conversion photovoltaïque, leurs propriétés électroniques sont encore aujourd'hui assez mal connues du fait même de leur insolubilité.

I.3.2. Présentation des différentes familles de pigments utilisables.

Les principales propriétés que l'on attend des matériaux utilisables pour ce type de cellules sont :

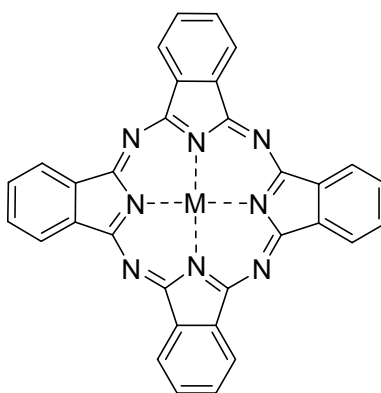
- une bonne absorption du spectre solaire (le colorant va absorber la lumière en plus de jouer son rôle de transporteur de charge),
- mobilité des trous ou des électrons,
- stabilité vis-à-vis de la chaleur et de la lumière, durée de vie,

¹⁴ <http://www.f-carbon.com>

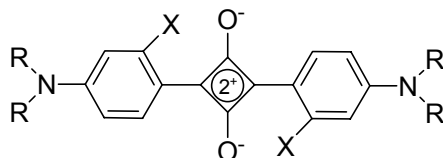
- stabilité vis-à-vis de l'air et de l'eau,
- solubilité ou vaporisation (lié à la méthode de dépôt : par « spin-coating » pour les polymères ou les molécules filmogènes, par sublimation sous vide pour la majorité des molécules).

Les matériaux dérivés de **pigments organiques** sont connus pour leur excellente photostabilité. Parmi les nombreuses familles de pigments, les différentes familles de colorants utilisables en photovoltaïque sont ¹⁵ :

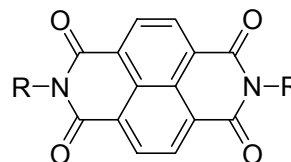
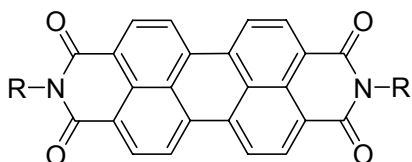
- **Les phthalocyanines** : famille déjà très travaillée.



- **Les squarines** : sels (insolubles).



- **Les pérylènes et les périnones diimides** :



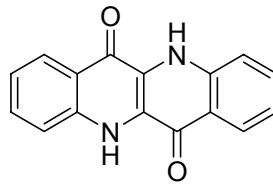
¹⁵ a) W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments (Production, Properties, Applications)*, Second Completely Revised Edition (VCH, A Wiley company).

b) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*.

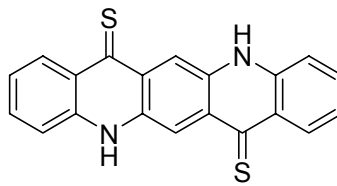
c) Heinrich Zollinger, *Color Chemistry (Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments)*, Second revised edition (VCH, A Wiley company), 1991.

d) Kock-Yee Law, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 449-486.

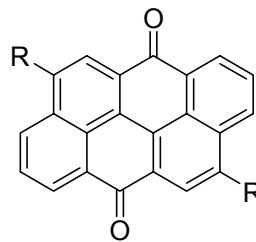
- Les épindolidiones :



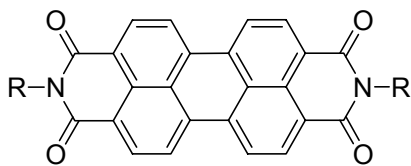
- Les quinacridones :



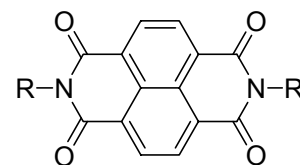
- Les anthantrones :



La famille de pigments qui sera étudiée est celle des pérylènes et des périnones diimides :



PERYLENE DIIMIDE



PERINONE DIIMIDE

Les pérylènes diimides appartiennent à la famille de pigments la plus intéressante et ils ont été utilisés dans de nombreux domaines : transistors à effet de champs¹⁶, diodes (LED)¹⁷ et cellules solaires¹⁸.

Dans les cellules solaires, ils sont utilisés comme matériaux n, ou simplement comme chromophore afin d'augmenter l'absorption de photons et ainsi augmenter le rendement photovoltaïque¹⁹.

Les dérivés de pérylènes sont des semi-conducteurs organiques prometteurs pour l'électronique plastique. La majorité des matériaux conducteurs organiques sont des semi-conducteurs de type p et les trous de la bande de valence sont les porteurs majoritaires. A l'opposé, pour ces dérivés de pérylène (les pérylènes diimides), la majorité des porteurs de charges sont des électrons dans la bande de conduction, et ce matériau peut être classé comme un semi-conducteur organique de type n.

Cependant ces dérivés pérylènes présentent une très faible solubilité les rendant difficilement processables. Notre principal objectif a donc été d'élaborer des analogues solubles de cette famille.

¹⁶ F. Würthner, *Angew. Chem. Ind. Ed.*, 2001, **40**, 1037-1039.

¹⁷ I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Met.*, 2000, **111-112**, 15-18.

¹⁸ L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119-1122.

¹⁹ L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **63**, 49-60.

Chapitre V : Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques.

V.1. Préparation des cellules photovoltaïques.

Les diverses cellules photovoltaïques décrites dans cette partie ont été réalisées et testées par Rémi de Bettignies et David Troadec, respectivement doctorant et post-doctorant du laboratoire POMA à Angers.

La géométrie des cellules préparées est décrite sur la Figure 29. Les cellules sont préparées par dépôt sous vide de matériaux donneurs et accepteurs sur un substrat de verre recouvert d'un motif d'ITO (c'est un semi-conducteur composé d'un mélange de In_2O_3 et de SnO_2). Une couche d'aluminium (en forme d'haltère) est ensuite déposée par évaporation afin de former l'électrode supérieure.

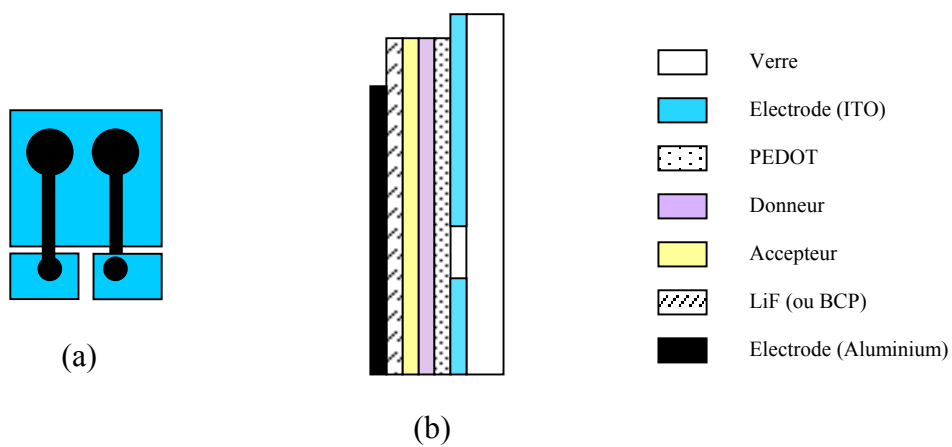


Figure 29 : Géométrie des cellules utilisées : vue du dessus (a), vue de profil (b).

Compte tenu du rôle majeur des interfaces entre les électrodes et les matériaux actifs dans les performances des cellules solaires, chacune de ces électrodes fait l'objet d'un prétraitement spécifique.

Les électrodes d'ITO sont recouvertes d'un film de PEDOT (poly(éthylènedioxythiophène dopé) déposé à la tournette. Ce film permet à la fois de lisser les défauts de surface de l'ITO et de faciliter la collecte des trous.

L'évaporation de l'électrode d'aluminium, est précédée de l'intercalation d'une fine couche de fluorure de lithium (LiF) ou de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (BCP). Ils agissent en tant que dipôles orientés favorisant le transport des électrons de l'accepteur à la cathode en aluminium.

V.2. Principe photovoltaïque.

Le fonctionnement d'une cellule solaire se déroule selon les 4 étapes principales suivantes :

- Absorption de la lumière,
- Génération, diffusion et dissociation des excitons,
- Séparation des porteurs de charges et transport aux électrodes,
- Collection des charges dans le circuit extérieur sous forme de courant.

Les Figures 30 et 31 décrivent les phénomènes intervenant au sein de la cellule photovoltaïque, tout d'abord lorsque le circuit est ouvert ($I=0, V=V_{oc}$), puis lorsqu'il est fermé ($I=I_{sc}, V=0$).

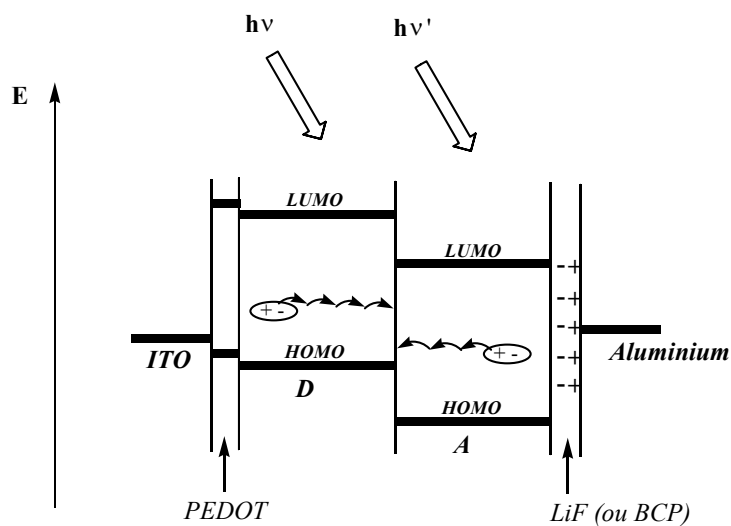


Figure 30 : Diagramme d'énergie de la cellule Donneur/ Accepteur (en circuit ouvert).

On voit sur la Figure 30 que la règle concernant la tension de circuit ouvert est simple : $V_{oc(MAX)} = E_{LUMO}(A) - E_{HOMO}(D)$.

Le rayonnement incident génère au niveau de l'accepteur et/ou du donneur des paires électron-trou suite à la transition d'électrons entre les niveaux π (HOMO) et π^* (LUMO). La séparation des paires ainsi créées se réalise au voisinage de la jonction. L'accepteur accueille de façon énergiquement favorable dans sa bande LUMO les électrons photogénérés dans la bande LUMO du donneur, ceci est dû au fait que le niveau d'énergie LUMO de l'accepteur est inférieur au niveau LUMO du donneur (cf. Figure 30). Les trous sont accueillis par le niveau d'énergie HOMO du donneur.

Sous l'influence du champ interne qui existe aux bornes du composant, les charges ainsi photogénérées et séparées sont propulsées et donc collectées dans les directions opposées (cf. Figure 31).

Après la mise en contact, c'est l'alignement des niveaux de Fermi qui ajuste la position des bandes, et en l'absence de tension externe appliquée ($V=0$), on obtient un basculement des bandes de la couche active²⁰ (Figure 31).

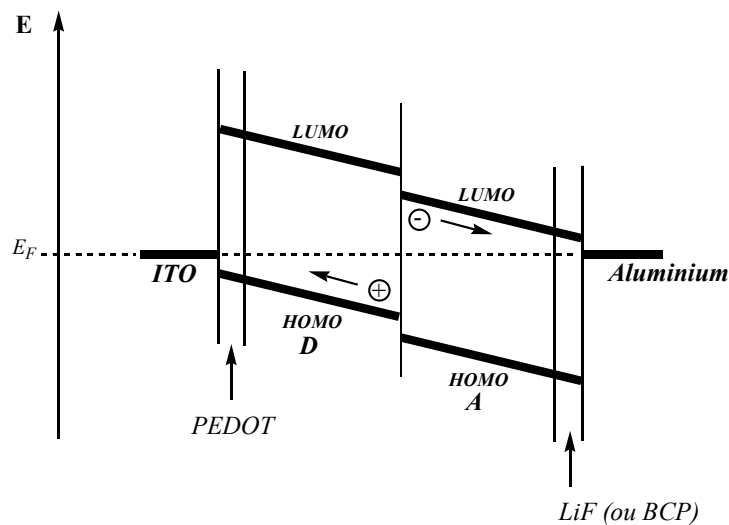


Figure 31 : Diagramme d'énergie de la cellule Donneur/ Accepteur (en circuit fermé).

La règle concernant $I_{sc(MAX)}$ est un peu plus complexe : c'est le produit du rendement quantique de photogénération par photons absorbés intégré sur le spectre solaire.

²⁰ André Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer, 2003 (p281-295).

V.3. Propriétés électriques des cellules photovoltaïques.

V.3.1. Un peu de théorie : circuit équivalent.⁹

La caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque dans le noir est celle d'une diode standard. La cellule commence à conduire (courant I_d) lorsque que la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil.

La Figure 32 présente le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage. La cellule est assimilée à une source de courant (I_L) en parallèle avec la jonction. I_L provient de la génération de charge sous illumination. R_L est la résistance de charge du circuit extérieur.

Le courant I du circuit extérieur est alors égal à : $I = I_d - I_L$

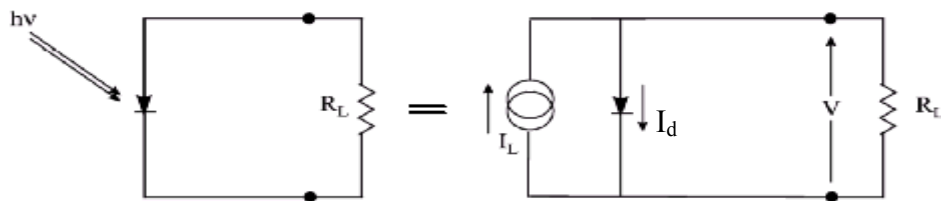


Figure 32 : Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairage.

Pour le circuit équivalent d'une cellule solaire réelle (Figure 33), il faut modifier le schéma électrique en prenant en compte les pertes dues aux résistances série et shunt (R_s et R_{sh}) de la cellule.

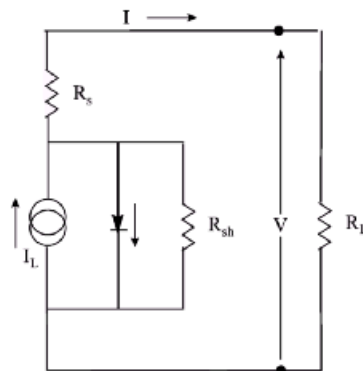


Figure 33 : Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage.

La résistance série dépend de la résistivité du matériau, des électrodes et de la résistance de contact entre les électrodes et le semi-conducteur organique. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique I-V à $V > V_{oc}$ (idéalement, R_s doit tendre vers 0).

La résistance shunt correspond à une fuite de courant dans la diode, c'est l'inverse de la pente à $V=0$ (R_{sh} doit idéalement tendre vers l'infini).

V.3.2. Résultats obtenus.

Les premières cellules photovoltaïques discutées sont de structure suivante : {ITO/PEDOT/20nm CuPc/20nm Pérylène/8nm BCP/Al}. Les différents accepteurs dérivés des pérylènes diimides ont été évalués en configuration de cellule bicouche A/D en association avec la phtalocyanine de cuivre (CuPc) utilisée comme composé donneur de référence.

Pour une telle cellule bicouche Donneur/Accepteur, **le rendement quantique monochromatique IPCE** (défini comme le rendement de génération d'électrons par photons incidents) est une caractéristique importante (Figure 34). Une source d'excitation fournit un faisceau monochromatique dans une gamme allant de 300 à 800 nm, l'illumination se faisant du côté de l'électrode d'ITO.

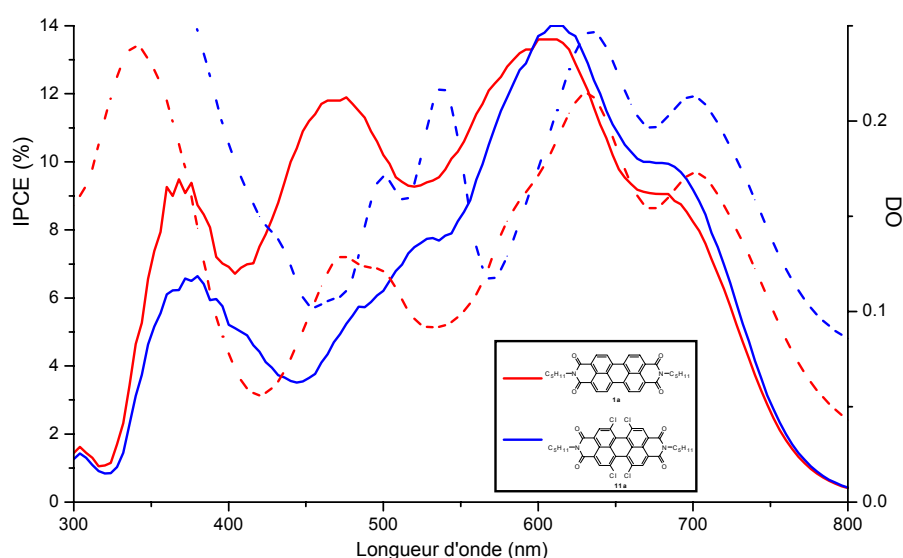


Figure 34 : Spectre d'action (IPCE) par illumination à travers l'ITO de la cellule (trait plein). Spectre d'absorption du film CuPc/Pérylène (en pointillés).

Deux tailles de cellules ont été réalisées : surface de 6 mm² et 31 mm². Les caractéristiques I-V ont été mesurées dans l'obscurité et pour des éclairagements de : 2, 10, 50 et 100 mW/cm². La Figure 35 montre les caractéristiques I-V dans le cas de la cellule de surface 31 mm².

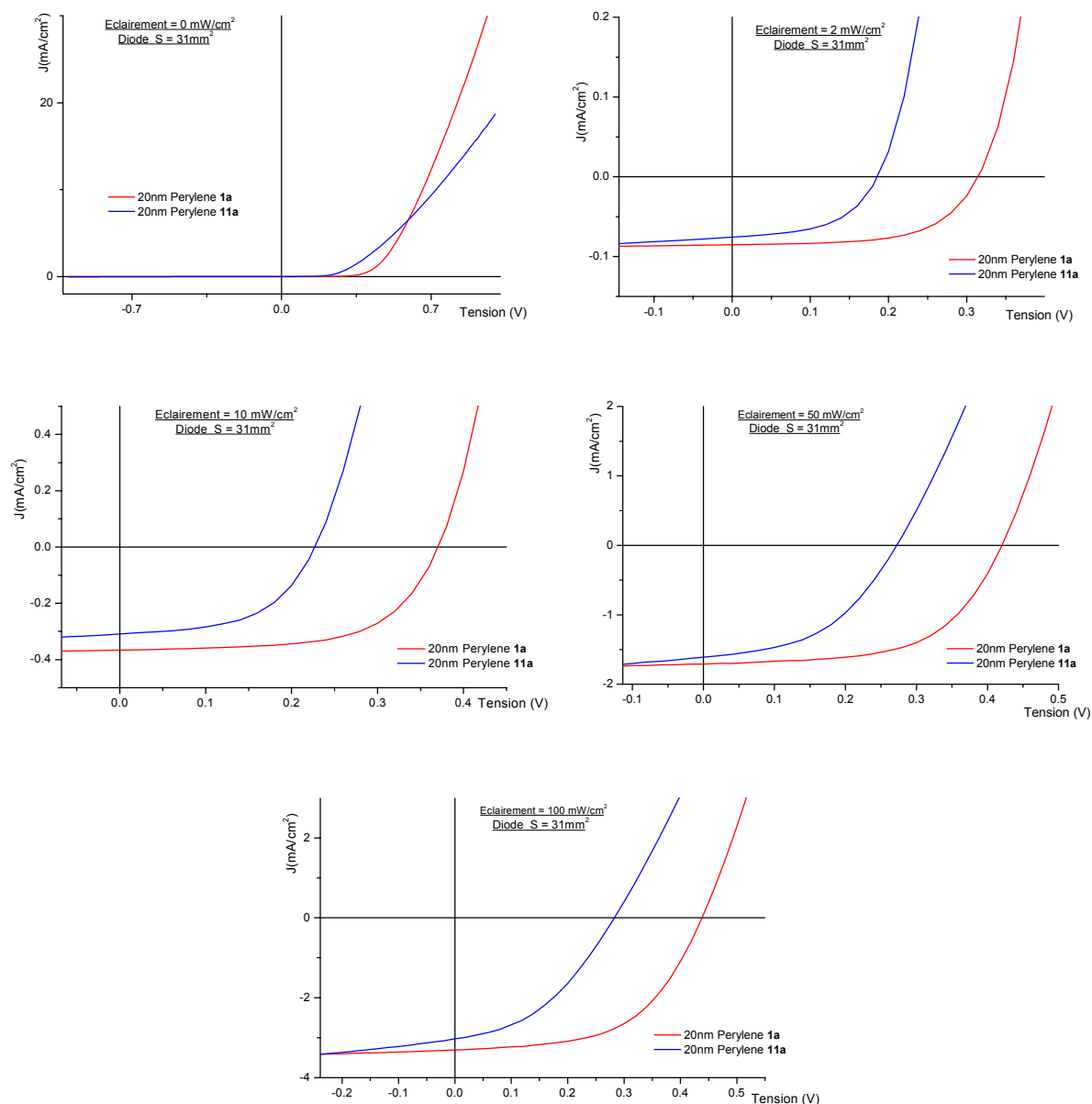


Figure 35 : Caractéristiques I-V dans l'obscurité et sous divers éclairagements : 2, 10, 50 et 100 mW/cm².

Les caractéristiques courant-tension (J-V ou I-V) ont été réalisées en mesurant le courant généré par la cellule photovoltaïque en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. Les caractéristiques sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage (utilisation

d'un simulateur solaire AM 1.5). Un jeu de filtres neutres permet de faire varier l'éclairement de 1mW/cm² à 100mW/cm² (puissance maximum délivrée par le soleil).

La caractéristique courant-tension d'une cellule permet d'évaluer les performances photovoltaïques et le comportement électrique des cellules solaires :

- la densité de courant de court-circuit J_{sc} est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0V.
- la tension en circuit ouvert V_{oc} est mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- J_{max} et V_{max} sont déterminés au point de fonctionnement où la puissance est maximale
 $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$.

Le rendement de conversion photovoltaïque externe η est ensuite calculé selon la relation :

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_i}$$

Composé	Eclairement	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Rendement η (%)
1a	2 mW/cm ²	0.32	-0.09	58.9	0.854
1a	10 mW/cm ²	0.36	-0.39	62.9	0.881
1a	50 mW/cm ²	0.42	-1.86	61.2	0.936
1a	100 mW/cm ²	0.44	-3.47	57.1	0.872
11a	2 mW/cm ²	0.18	-0.08	54.4	0.385
11a	10 mW/cm ²	0.22	-0.32	54.6	0.387
11a	50 mW/cm ²	0.28	-1.73	45.4	0.439
11a	100 mW/cm ²	0.28	-3.31	39.8	0.368

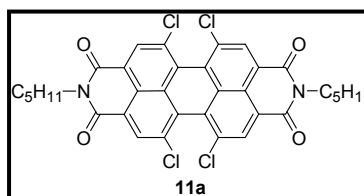
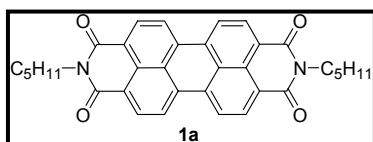


Tableau 5 : Paramètres photovoltaïques dans le cas de la petite cellule (**surface = 6 mm²**) sous divers éclairements : 2, 10, 50 et 100 mW/cm².

Composé	Eclairement	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Rendement η (%)
1a	2 mW/cm ²	0.32	-0.09	59.5	0.812
1a	10 mW/cm ²	0.38	-0.37	60.2	0.837
1a	50 mW/cm ²	0.42	-1.71	58.4	0.838
1a	100 mW/cm ²	0.44	-3.31	54.6	0.795
11a	2 mW/cm ²	0.18	-0.08	52.8	0.360
11a	10 mW/cm ²	0.22	-0.31	55.2	0.376
11a	50 mW/cm ²	0.28	-1.61	45.4	0.410
11a	100 mW/cm ²	0.28	-3.03	41.1	0.349

Tableau 6 : Paramètres photovoltaïques dans le cas de la grande cellule (*surface* = 31 mm²) sous divers éclairements : 2, 10, 50 et 100 mW/cm².

Les meilleurs rendements sont obtenus pour un éclairement de 50 mW/cm² pour ces deux composés. Ceci est dû à la mobilité qui limite le transport des charges à partir de 1,6-1,7 mA/cm². Le composé tétrachloré **11a** se caractérise par un rendement photovoltaïque deux fois plus faible que le composé **1a** non substitué au cœur. La substitution du cœur pérylène conduit à une diminution importante de l'efficacité.

Les rendements obtenus pour les cellules de petite surface sont supérieurs à ceux obtenus avec les cellules de grande surface. Ceci est dû à la quantité de lumière non négligeable qui passe sur les bords et qui est relativement plus importante dans le cas des petites cellules. Afin de se placer dans de bonnes conditions de caractérisation, il faut donc utiliser des cellules de grande surface.

Le tableau suivant (Tableau 7) regroupe l'ensemble des paramètres photovoltaïques à deux éclairements différents (≈2 et 100 mW/cm²) pour différentes diodes CuPc/Accepteur Pérylène²¹. A la différence du cas précédent, la couche qui est intercalée entre la cathode et

²¹ Thèse : Rémi de Bettignies (23 septembre 2003-Angers) : *Cellules Photovoltaïques Organiques dérivées de Nouveaux Systèmes Conjugués*.

l'accepteur est une fine couche de LiF (et non de BCP). Les cellules sont donc de la structure suivante : {ITO / PEDOT / 20nm CuPc / 20nm Pérylène / LiF / Al}.


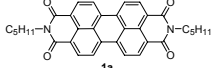
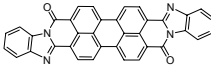
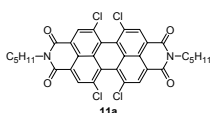
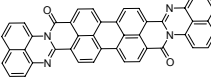
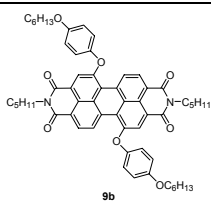
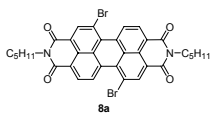
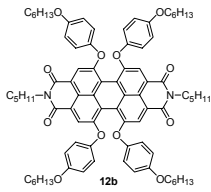
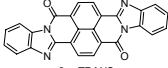
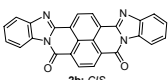
Couple A/D (illuminations en mW/cm ²)	Accepteur	Voc (V)		Jsc (μA/cm ²)		η %		IPCE % (à λnm)
C₆₀/CuPc (2.1/100)	 C ₆₀	0.087	0.24	6.7	293.9	0.008	0.022	0.47 (618)
1a/CuPc (2.5/100.7)	 1a	0.35	0.44	82.1	2205	0.62	0.46	10.7 (612)
5/CuPc (2.35/101.6)	 5: mélange des formes cis et trans	0.25	0.35	90.8	3110	0.41	0.50	15.5 (616)
11a/CuPc (3.1 / 77)	 11a	0.24	0.35	59	1370	0.17	0.09	6.6 (616)
6/CuPc (2.4/101.8)	 6: mélange des formes cis et trans	0.29	0.37	27.6	938	0.08	0.16	5 (618)
9b/CuPc (2.23/102)	 9b	0.42	0.62	18.1	355	0.10	0.046	3.82 (608)
8a/CuPc (2.56/100)	 8a	0.25	0.38	43.4	750	0.098	0.045	7.6 (612)
12b/CuPc (2.43 / 100)	 12b	0.60	0.86	1.83	53	0.017	0.012	0.36 (596)
2a/CuPc (2.7/101.5)	 2a: TRANS	0.59	0.95	0.27	47.5	0.0014	0.0074	0.84 (615)
2b/CuPc (2.4/102.7)	 2b: CIS	0.66	0.86	0.15	20	0.0011	0.002	0.26 (612)

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des cellules photovoltaïques de type : {ITO/PEDOT/20nm CuPc/20nm Pérylène/LiF/Al} réalisées (surface = 32 mm²).

Si l'on compare les résultats pour les mêmes dérivés (**1a** et **11a**), d'une part avec une cellule du type : {ITO / PEDOT / 20nm CuPc / 20nm Pérylène / 8nm BCP / Al}, et d'autre part avec une cellule du type {ITO / PEDOT / 20nm CuPc / 20nm Pérylène / LiF / Al}, on remarque que les courants obtenus avec l'intercalation d'une couche de BCP sont supérieurs à ceux obtenus avec la couche de LiF. Les rendements donnés ci-dessus sont donc améliorables par modification des interfaces. Aussi, le rendement photovoltaïque n'est pas une propriété moléculaire mais plutôt la propriété physique d'un dispositif.

V.3.3. Conclusion.

La plupart des accepteurs dérivés des pérylènes diimides permettent d'atteindre des efficacités supérieures à celles de la diode de référence {ITO/PEDOT/CuPc/C₆₀/LiF/Al}. Ce résultat est lié au fait que les molécules de dérivés pérylènes sont d'une part plus absorbantes, et d'autre part beaucoup plus « plates » que le C₆₀. Ce dernier point les rend plus adaptées à la réalisation de cellules bicouches A/D. En effet, des molécules « plates » devraient favoriser la diffusion excitonique⁹³.

Les dérivés périnones (**2a** et **2b**) ont de très faibles rendements de conversion photovoltaïque externe η . La substitution du pérylène sur le « cœur », aussi bien par des atomes de chlore (**11a**), de brome (**8a**) ou des groupements phénoxy (**9b** et **12b**) conduit à une diminution importante des rendements probablement en raison de problèmes de stacking.

La diminution du stacking dans ces matériaux nuit à la mobilité des charges, il s'agit donc de trouver un compromis acceptable entre la solubilité des composés et la mobilité des charges.