



**HAL**  
open science

## Photovoltaïque organique

Nicolas Leclerc, Patrick Leveque

► **To cite this version:**

Nicolas Leclerc, Patrick Leveque. Photovoltaïque organique. Nanotechnologies pour l'énergie, l'environnement et la santé: Connaître les opportunités de développement et d'innovation apportées par les nanotechnologies, 2021, 10.51257/a-v2-nm5205 . hal-03795567

**HAL Id: hal-03795567**

**<https://hal.science/hal-03795567v1>**

Submitted on 4 Oct 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Photovoltaïque Organique.

Etat de l'art et futurs développements.

## *Organic solar cells, state of the art and future developments.*

par **Nicolas LECLERC**

Directeur de Recherche CNRS

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 02, France.

par **Patrick LEVEQUE**

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7357, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France.

### **Résumé**

Le photovoltaïque organique présente de nombreux avantages par rapport aux autres technologies photovoltaïques pour devenir un acteur majeur de la production durable d'électricité partout dans le monde. Les spécificités du photovoltaïque organique sont exposées de même que les principes de fonctionnement de cette technologie, depuis les matériaux employés jusqu'aux dispositifs. L'état de l'art et les verrous à lever pour que cette technologie d'avenir arrive à sa pleine maturité sont également évoqués.

### **Abstract**

*Organic photovoltaics has many advantages over other photovoltaic technologies to become a major player in sustainable electricity production worldwide. The specificities of organic photovoltaics are presented as well as the operating principles of this technology, from the materials used to the devices. The state of the art and the obstacles to be overcome in order for this technology of the future to reach full maturity are also discussed.*

**Mots-clés : semi-conducteurs organiques, photovoltaïque**

**Keywords: organic semiconductors, photovoltaic**

### **Introduction**

*Dans cet article, est présenté l'état de l'art du photovoltaïque organique et les points clés qui doivent être encore développés afin de rendre cette technologie complètement mature. La production d'énergie électrique à partir du rayonnement solaire est actuellement dominée par des panneaux photovoltaïques dont la couche permettant la conversion est constituée de silicium. Le photovoltaïque organique présente une couche de conversion basée sur des semi-conducteurs organiques et des propriétés bien spécifiques. Ces propriétés spécifiques donnent au photovoltaïque organique de véritables atouts afin de compléter l'offre actuelle pour une production durable et renouvelable d'électricité. Les principes de fonctionnement du photovoltaïque organique sont exposés ainsi que les points clés à respecter afin d'obtenir des cellules solaires organiques efficaces. Les matériaux utilisés ainsi que les architectures de dispositifs à haut rendement de conversion sont présentés. Enfin, les pistes devant être encore explorées pour donner à cette technologie une vraie chance industrielle sont décrites.*

## Points clés

**Domaine** : Production renouvelable d'électricité

**Degré de diffusion de la technologie** : Croissance

**Technologies impliquées** : synthèse de semi-conducteurs organiques, dépôt par voie humide, ingénierie des dispositifs électroniques.

**Domaines d'application** : production d'électricité nomade, architecture, rénovation énergétique.

**Principaux acteurs français** :

- Centres de compétence : Ines, IPVF, CNRS
- Industriels : ARMOR

**Contact** : [leclercn@unistra.fr](mailto:leclercn@unistra.fr), [patrick.leveque@unistra.fr](mailto:patrick.leveque@unistra.fr)

## 1 Contexte

A la fin de 2020, les installations photovoltaïques cumulées représentaient 635 GW dans le monde pour une consommation mondiale d'électricité photovoltaïque d'environ 585 TWh. Au niveau mondial, 2,2% de l'électricité consommée était d'origine photovoltaïque. La part de l'électricité photovoltaïque montait à 3,9% pour les pays de l'union européenne. En 2020, les technologies silicium massif (mono et multi-cristallin) dominaient encore outrageusement le marché avec une part de 95% [1].

D'autres technologies photovoltaïques existent pourtant. Certaines technologies en films minces (CIGS, CdTe) existent de longue date et ont des rendements de conversion certifiés sur des cellules de laboratoire dépassant 20%. D'autres technologies à très hauts rendements (certifiés au-delà de 45%) sont basées sur des hétérojonctions de semi-conducteurs III-V et des systèmes de concentrateurs qui limitent leur utilisation aux centrales photovoltaïques et au spatial. D'autres technologies plus récentes font appel à des semi-conducteurs organiques uniquement ou bien associent les matériaux organiques et inorganiques. Les cellules perovskites, dont des rendements certifiés sont mesurés depuis 2015 (et atteignent désormais plus de 25%), appartiennent à cette dernière catégorie mais présentent encore des problèmes de stabilité et de toxicité [2].

Dans le présent article, nous ne parlerons que de cellules photovoltaïques dont la couche active est constituée uniquement de matériaux semi-conducteurs organiques (SCOs) [3]. Les cellules solaires organiques apparaissent prometteuses à plusieurs titres : elles peuvent être déposées à température ambiante et à partir d'une solution sur de grandes surfaces. Ainsi, l'énergie dépensée pour produire des panneaux photovoltaïques est supposée être faible. En outre, leur poids contenu permet d'éviter la construction de coûteuses structures porteuses et leurs propriétés de flexibilité et de semi-transparence autorisent toutes les fantaisies architecturales et esthétiques. Pourtant, la commercialisation de ces panneaux reste marginale et ce essentiellement à cause d'un rendement de conversion modeste, associé à une stabilité qui reste à améliorer. Néanmoins, depuis le milieu des années 1990, le rendement des cellules organiques a progressé régulièrement pour atteindre aujourd'hui les 19% [4]. Peut-être sommes-nous à la veille d'une percée majeure du photovoltaïque organique, pas seulement pour des applications nomades mais également pour des systèmes photovoltaïques reliés au réseau.

Nous présenterons dans cet article les évolutions majeures qui ont permis d'atteindre ces rendements qui deviennent pertinents d'un point de vue industriel. Nous nous attarderons également sur les verrous qui restent à lever afin d'offrir une vraie chance à cette technologie originale de production d'électricité.

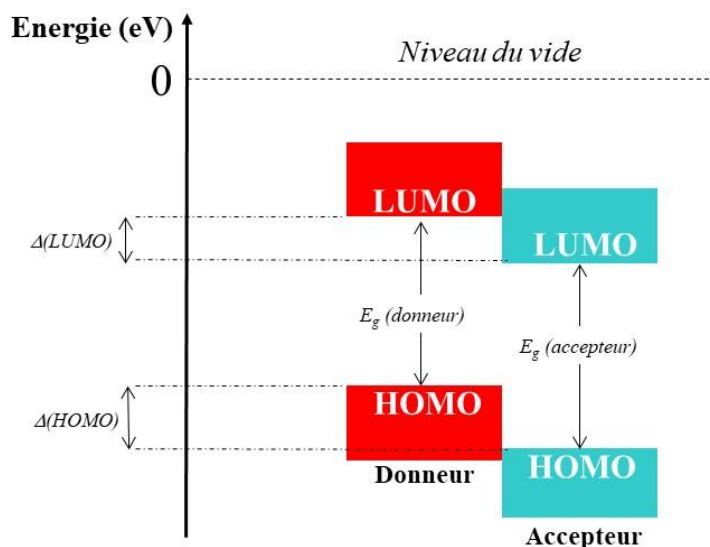
## À retenir

- Fin 2020, 2,2% de l'électricité mondiale consommée était d'origine photovoltaïque.
- Les technologies photovoltaïques commercialisées reposent à 95% sur du silicium massif.
- Le rendement de conversion record du photovoltaïque organique est actuellement de 19%.

## 2 Description de fonctionnement

L'acte de naissance de la première cellule photovoltaïque organique est souvent considéré comme étant la publication de C.W. Tang qui en 1986 a mesuré des rendements de conversion de l'ordre de 1% avec une bicouche constituée de petites molécules : la phthalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé de pérylène tétracarboxylique dibenzimidazole (PV d'après la dénomination de C.W. Tang appelé par la suite PDI pour éviter les confusions) (**Figure 3a**) [5]. La notion d'hétérojonction est déjà présente avec le CuPc ayant le rôle de donneur d'électrons (D) par rapport au PDI ayant le rôle d'accepteur d'électrons (A). Concrètement, cela signifie que les niveaux énergétiques frontières du CuPc sont plus proches du niveau du vide que ceux du PDI (on peut également dire que le CuPc possède un potentiel d'ionisation et une affinité électronique plus faibles que le PDI).

Figure 1 - Niveaux énergétiques dans une hétérojonction donneur:accepteur d'électrons ou (D:A).

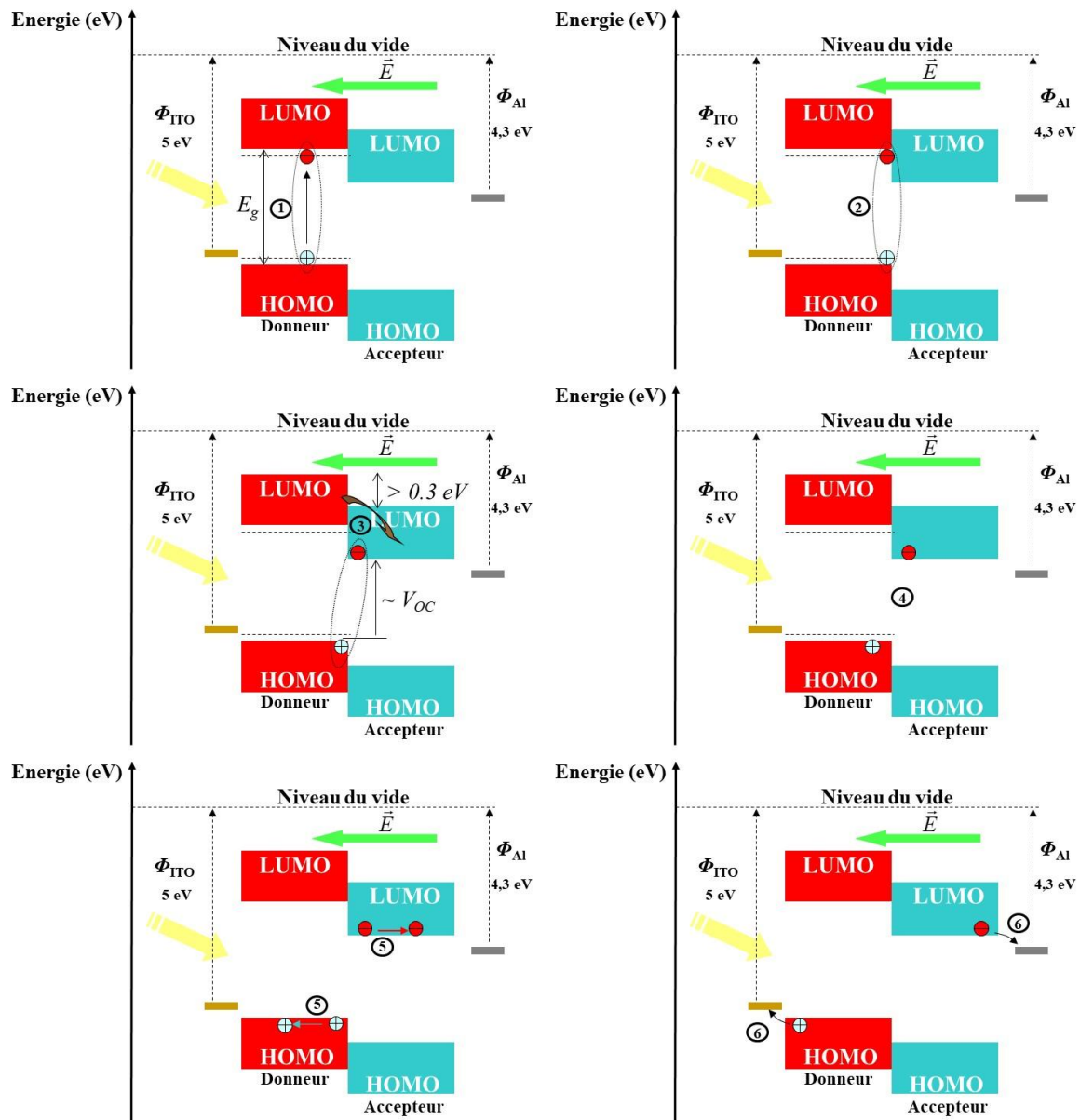


Ces niveaux frontières régulièrement appelés HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau énergétique plein d'électrons (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) et le premier niveau autorisé totalement vide d'électrons (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'écart énergétique entre la LUMO et la HOMO de chacun des composants ne contient aucun niveau énergétique disponible pour les électrons. On appelle cet intervalle la bande interdite et sa valeur en énergie, la largeur de bande interdite (ou énergie de gap,  $E_g$  en anglais) ce qui nous amène à une autre définition d'un semi-conducteur : un semi-conducteur est un matériau ayant une largeur de bande interdite de l'ordre de l'électron-volt (eV).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique va nous permettre d'explicitier les différents verrous et les avancées majeures dans ce domaine. On peut séparer en 6 grandes étapes les mécanismes menant de

l'absorption de photons par la couche active des cellules organiques à l'extraction d'un courant à l'extérieur de ces cellules (**Figure 2**).

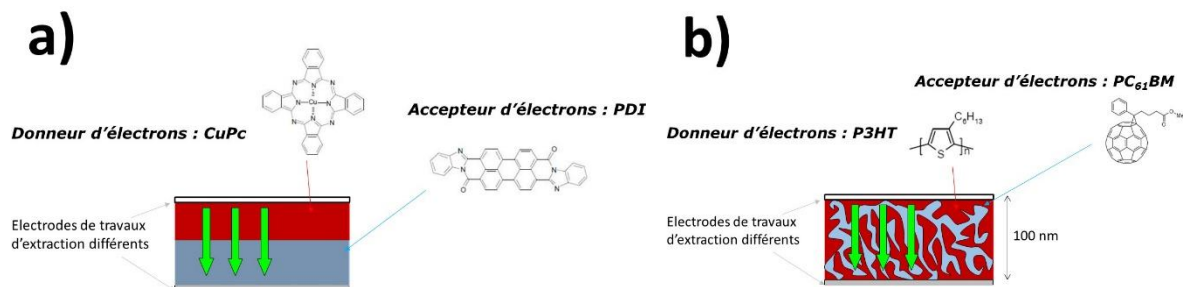
Figure 2 - Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique en différentes étapes. ① Absorption d'un photon d'énergie suffisante et création d'un exciton. ② Diffusion de l'exciton. ③ Création d'un état à transfert de charges. ④ Dissociation de l'état à transfert de charges. ⑤ Transport des charges libres vers les électrodes. ⑥ Extraction des charges aux électrodes.



L'effet photovoltaïque commence par l'absorption d'un photon par un composant de la couche active. Nous avons choisi d'absorber ce photon (① **Figure 2**) sur le donneur d'électrons (D). C'est donc l'énergie de bande interdite du donneur qui détermine la portion du spectre solaire qui est absorbée. La constante diélectrique des matériaux organiques étant faible par rapport à tous les matériaux semi-conducteurs inorganiques, un photon suffisamment énergétique va créer dans un semi-conducteur organique une paire électron/trou liée (appelée exciton). L'exciton possède une énergie de liaison qu'il va falloir vaincre pour créer des charges libres. La dissociation de l'exciton est favorisée à l'interface entre le donneur (D) et l'accepteur (A) d'électrons. En effet, si la différence énergétique entre les LUMO des deux matériaux est plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton (typiquement 0,3 eV), l'électron lié a tout intérêt à aller sur A (③ **Figure 2**). La seconde étape consiste donc en une diffusion de l'exciton vers une interface (D:A) avant de se recombiner

(② **Figure 2**). Son libre parcours moyen étant de l'ordre de 10 nm, afin de favoriser la dissociation de l'exciton, la morphologie de la couche active doit donc être contrôlée à l'échelle nanométrique, l'un des gros défis du photovoltaïque organique. La meilleure approche actuellement repose sur l'élaboration d'une hétérojonction volumique ou Bulk HeteroJunction (BHJ) en anglais (**Figure 3b**) [6]. L'exciton ne se dissocie pas immédiatement en charges libres. Si l'électron passe sur la LUMO de A (③ **Figure 2**), il est néanmoins proche du trou resté sur D et la force électrostatique liant l'électron et le trou reste non négligeable. La paire électron/trou forme alors un état à transfert de charges (CTS en anglais pour Charge Transfert State). On peut noter que le trou reste sur D car sinon, l'énergie du trou augmenterait. Ceci fixe aussi la position relative des HOMO entre D et A (**Figure 1**). Enfin, un des paramètres photovoltaïques clés, la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$  en anglais pour open-circuit Voltage : ③ **Figure 2**), dépend comme nous le verrons par la suite de la différence entre la HOMO de D et la LUMO de A. La séparation complète de cet état (④ **Figure 2**) peut dépendre du champ électrique présent dans la cellule. Le travail d'extraction différent des deux électrodes introduit un champ électrique dans l'ensemble de la couche active de la cellule qui peut avoir un rôle sur la séparation de l'état à transfert de charges.

Figure 3 - a) hétérojonction planaire et b) hétérojonction volumique. La flèche verte représente le champ électrique interne du aux travaux d'extraction différents pour les deux électrodes.



Une fois les charges libres, elles vont pouvoir se déplacer, sous l'action du champ électrique, vers leurs électrodes respectives (⑤ **Figure 2**). Ces charges libres doivent avoir des chemins de percolation vers leurs électrodes d'où un contrôle fin de la morphologie de la couche active. Une fois que les charges ont rejoint leurs électrodes respectives, elles sont collectées (⑥ **Figure 2**) en évitant au maximum les recombinaisons.

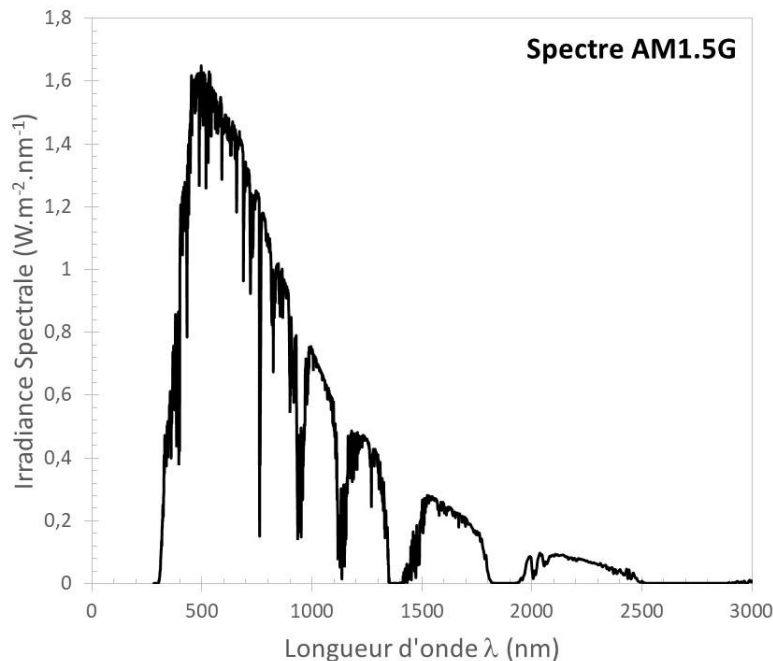
Les points essentiels qui ressortent de ce principe de fonctionnement sont les suivants :

- Les niveaux énergétiques frontières des matériaux composants la couche active doivent être parfaitement ajustés pour maximiser l'absorption des photons, favoriser la dissociation des excitons et avoir une tension de circuit ouverte la plus élevée possible.
- La morphologie de l'hétérojonction volumique doit être contrôlée à l'échelle du nanomètre pour favoriser la dissociation de l'exciton et le transport des charges libres. La couche active doit présenter à la fois des domaines séparés de chacun des constituants mais aussi des réseaux de transport des charges bicontinus et percolant aux électrodes pour chacune des charges.
- Les électrodes doivent avoir des travaux d'extraction judicieusement choisis pour limiter les pertes lors de l'extraction des charges. Pour éviter les recombinaisons de charges aux électrodes, une ingénierie des interfaces est nécessaire afin de rendre les contacts sélectifs.

D'autres points sont également à prendre en compte tels que la stabilité de la couche active et des interfaces (durée de vie des dispositifs), l'éventuelle toxicité des

moyens d'élaboration des dispositifs (facilité de synthèse des matériaux actifs, solvants de dépôt), le recyclage des dispositifs etc... Avant d'aborder ces différents points, il convient d'expliquer comment caractériser les cellules photovoltaïques (organiques ou non). La surface active  $S$  d'une cellule photovoltaïque est définie par l'architecture de la cellule (la surface recouverte par les deux électrodes). Le spectre solaire servant de référence dans les régions tempérées (AM1.5G) est parfaitement défini et représenté sur la **figure 4** [7]. En utilisant un simulateur solaire calibré (appelé de classe AAA), la personne effectuant la mesure garantit un spectre d'émission du simulateur proche du spectre solaire, sur une surface maximale et avec une stabilité dans le temps définie par le constructeur du simulateur. La puissance totale lumineuse incidente par unité de surface intégrée sur toutes les longueurs d'onde correspond à  $P_{lum.} = 1000 \text{ W/m}^2$ . Seuls quelques organismes sont autorisés à délivrer des mesures photovoltaïques certifiées mais les laboratoires étudiant les cellules solaires sont censés effectuer des mesures avec des simulateurs de classe AAA calibrés régulièrement.

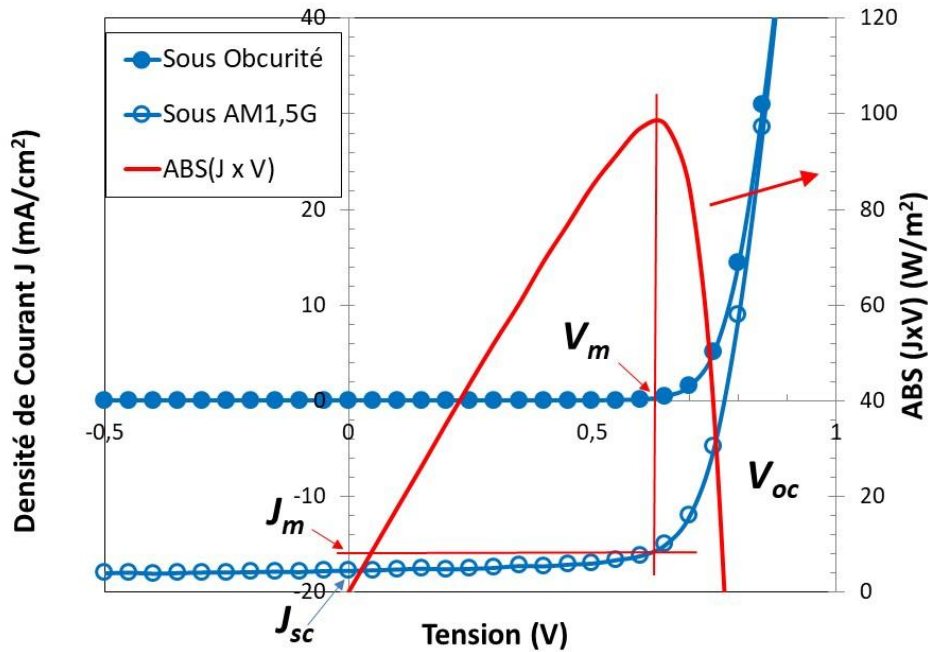
Figure 4 - Spectre solaire AM1.5G.



Lorsqu'une cellule solaire est plongée dans le noir, on peut mesurer sa caractéristique ( $J$ - $V$ ) c'est-à-dire mesurer la densité de courant  $J$  (le courant divisé par la surface active  $S$ ) pour plusieurs différences de potentiel  $V$  appliquées entre ses électrodes. On obtient une caractéristique de diode classique telle que celle tracée sur la **figure 5**. En supposant que l'on éclaire cette cellule photovoltaïque sur toute la surface  $S$  avec un spectre AM1.5G, la caractéristique ( $J$ - $V$ ) est simplement décalée vers le bas d'une quantité correspondant à la densité de courant photogénérée. Cette courbe sous illumination permet de définir 4 paramètres photovoltaïques essentiels. En premier, la tension de circuit ouvert ou  $V_{oc}$  en anglais (open-circuit Voltage) qui est égale à la tension sous illumination lorsque la densité de courant est nulle lue directement sur la **figure 5**. En second, la densité de courant de court-circuit ou  $J_{sc}$  en anglais (short-circuit current density) qui est la densité de courant mesurée sous éclairement pour une différence de potentiel nulle aux bornes de la cellule photovoltaïque.

Figure 5 - Courbes ( $J$ - $V$ ) mesurées sur une cellule photovoltaïque organique sous obscurité (cercles bleus pleins) et sous illumination AM1.5G (cercles bleus vides). La valeur absolue de la puissance électrique est représentée en trait plein rouges. Les positions de  $J_{sc}$  ( $17,77 \text{ mA/cm}^2$ ),  $J_m$  ( $15,04 \text{ mA/cm}^2$ ),  $V_{oc}$  ( $0,77 \text{ V}$ ) et  $V_m$  ( $0,65 \text{ V}$ ) sont représentées sur la figure. Ces valeurs correspondent à un facteur de forme  $FF$  de

71% (équation (1)) et un rendement de conversion PCE de 9,7% (équation (2)).



La puissance électrique par unité de surface ( $P_{él.}$ ) délivrée ou consommée par la cellule est définie par le produit ( $J \times V$ ). La cellule photovoltaïque délivre une certaine puissance (négative par convention) lorsque la tension  $V$  est positive et la densité de courant  $J$  négative. En traçant  $P_{él.}$  (**Figure 5**), on remarque qu'elle atteint un maximum pour une différence de potentiel  $V_m$  et une densité de courant  $J_m$ . Ceci permet de définir un troisième paramètre photovoltaïque  $FF$  pour facteur de forme ou fill factor en anglais. Celui-ci est simplement défini par :

$$(1) FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

$FF$  est sans unité et une cellule photovoltaïque organique fonctionnant très bien a un  $FF$  typiquement supérieur à 0,70 ou 70%. Finalement, le rendement de conversion d'une cellule, ou quatrième paramètre photovoltaïque, est égal à la puissance électrique maximale fournie sous un éclairage donné. C'est pourquoi, afin de normaliser les mesures et de pouvoir comparer les rendements d'un laboratoire à un autre, l'éclairage doit correspondre au spectre AM1.5G avec une puissance lumineuse incidente  $P_{lum.} = 1000 \text{ W/m}^2$ . Le rendement de conversion appelé PCE en anglais pour Power Conversion Efficiency s'exprime alors par :

$$(2) PCE = \frac{J_m \times V_m}{P_{lum.}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc} \text{ (W/m}^2\text{)}}{1000 \text{ (W/m}^2\text{)}}$$

Les cellules solaires organiques les plus efficaces approchent actuellement un PCE de 19%.

### À retenir

- La couche active permettant l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques est une hétérojonction volumique.
- Le contrôle des niveaux énergétiques frontières des deux semi-conducteurs constituant cette hétérojonction est primordial pour absorber le maximum d'énergie lumineuse du spectre solaire et pour favoriser la dissociation des excitons.
- Le contrôle de la morphologie de cette hétérojonction est capital pour favoriser la dissociation des excitons et permettre le transport des charges libres vers leurs électrodes respectives.



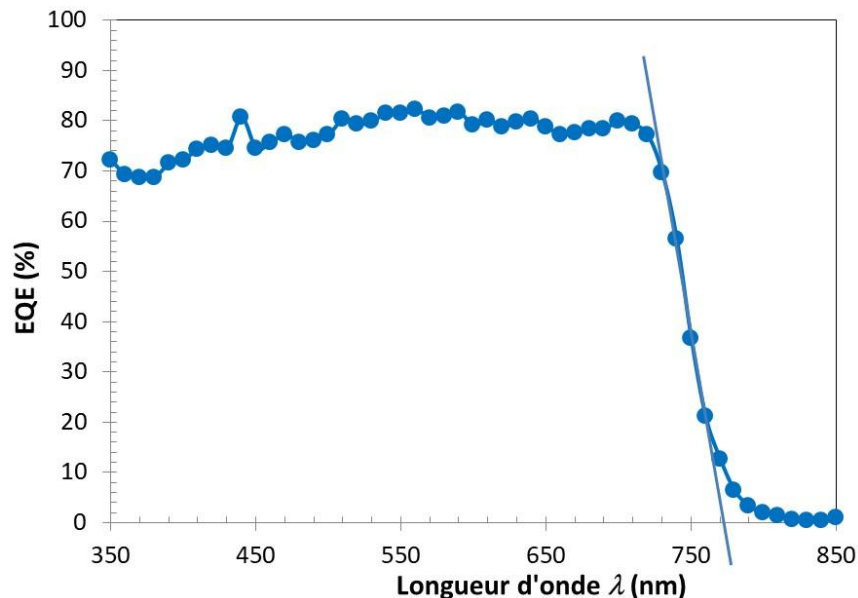
### 3 Niveaux énergétiques frontières

Les niveaux énergétiques frontières peuvent s'ajuster finement par ingénierie moléculaire. Voyons d'abord quelle est leur influence sur les performances des cellules photovoltaïques organiques. Un semi-conducteur organique (SCO) peut absorber des photons d'énergie supérieure à la formation d'un exciton. La relation entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie est donnée par :

$$(3) E = \frac{hc}{\lambda} \text{ soit } E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde du photon considéré. Tout photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite  $E_g$  du SCO sera absorbé et générera un exciton. Soit un matériau semi-conducteur  $D$  avec une énergie de bande interdite de 1,6 eV, tout photon d'énergie supérieure à 1,6 eV c'est-à-dire de longueur d'onde inférieure à 775 nm générera un exciton. Le spectre solaire servant de référence dans les régions tempérées (AM1.5G) représenté sur la **figure 4** permet alors d'estimer la densité de courant de court-circuit si on connaît l'efficacité quantique externe (ou EQE pour External Quantum Efficiency) de la cellule photovoltaïque organique. En effet, l'EQE représente, pour chaque photon incident à une certaine longueur d'onde, le nombre d'électrons collectés en sortie de la cellule photovoltaïque. L'EQE de la cellule de la **figure 5** est représenté **figure 6**.

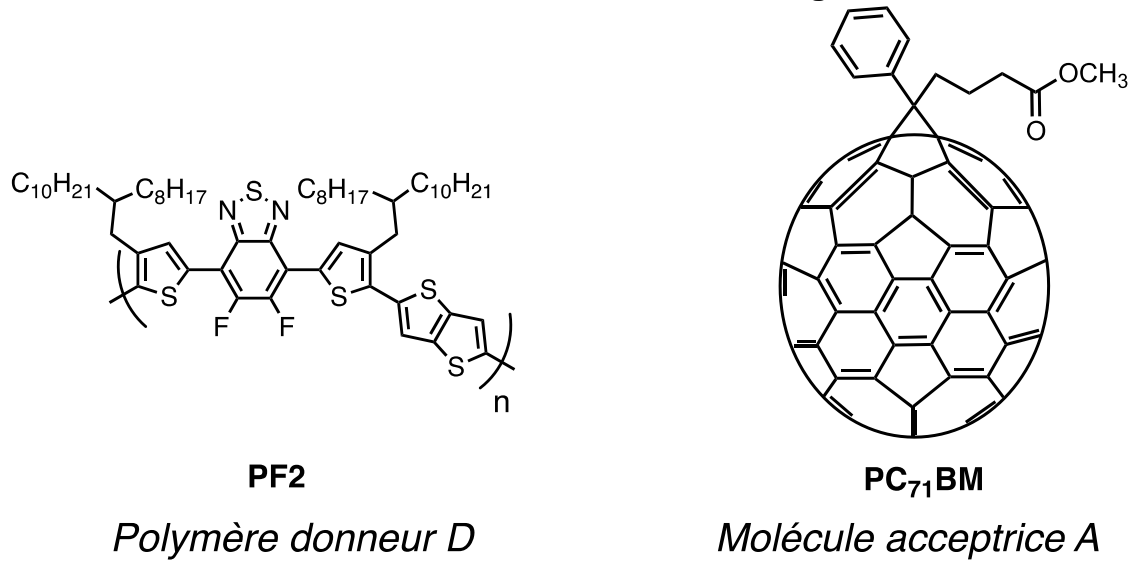
Figure 6 - EQE de la cellule dont les courbes (J-V) sont représentées **figure 5**.



La cellule photovoltaïque organique (**figures 5 et 6**) en question est composée d'un matériau polymère donneur (nommé PF2) mélangé en hétérojonction volumique avec une petite molécule acceptrice dérivée du fullerène, le PC<sub>71</sub>BM (**figure 7**) qui absorbe très peu dans le visible [8]. C'est donc le PF2 qui absorbe et qui a une longueur d'onde de seuil d'absorption de 775 nm avec une énergie correspondant à ce seuil donc une énergie de bande interdite de 1,6 eV. Pour toutes les longueurs d'onde inférieures à 775 nm, environ 75% des photons du spectre solaire sont convertis en électrons collectés. A l'aide du spectre solaire de la **figure 4**, on peut en déduire la densité de courant photo-générée, approximativement égale à  $J_{sc}$ . Il suffit pour cela de convertir, pour chaque longueur d'onde, la puissance par unité de surface de la **figure 4** en nombre de photons par unité de surface, de multiplier ce nombre par l'EQE d'environ 75% pour calculer le nombre d'électrons collectés pour chaque longueur d'onde, puis

à calculer, en intégrant sur toutes les longueurs d'ondes, la densité de courant correspondante. On trouve une densité de courant  $J_{sc}$  très proche de la densité de courant mesurée sur la **figure 5**, à savoir 17,7 mA/cm<sup>2</sup>.

Figure 7 - Polymère donneur (PF2) et petite molécule acceptrice (PC<sub>71</sub>BM) constituants de la couche active de la cellule caractérisée **figures 5 et 6**.



Si seul un constituant de la couche active absorbe, il est donc très facile d'estimer sans la mesurer la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  en connaissant simplement l'énergie de bande interdite du semi-conducteur absorbant et en partant du principe qu'une bonne cellule a un EQE de l'ordre de 75%. La tension de circuit ouvert peut également être estimée simplement dans le cas des dérivés de PCBM (PC<sub>61</sub>BM et PC<sub>71</sub>BM) en tant que matériau accepteur dans l'hétérojonction volumique. En effet, une étude systématique sur un grand nombre d'hétérojonction avec du PCBM a montré que [9] :

$$(4) V_{oc} = \frac{1}{q} (E_D^{HOMO} - E_A^{LUMO}) - 0,3 V$$

où  $q$  est la charge élémentaire et les deux termes de la parenthèse, respectivement l'énergie de la HOMO du donneur et de la LUMO du PCBM. C'est donc l'énergie de la HOMO du donneur (dans le cas du PF2, -5,4 eV) qui va fixer la tension de circuit ouverte considérant que PC<sub>71</sub>BM a une position de LUMO fixe (-4,3 eV). On aura donc pour une hétérojonction volumique efficace  $V_{oc} = (5,4 - 4,3) - 0,3 = 0,8 V$ . Cette valeur est très proche de la valeur mesurée de 0,77 V (**figure 5**). Comme un facteur de forme  $FF$  de 70% est attendu pour une cellule solaire organique efficace, en utilisant l'équation (2) on obtient un rendement de conversion calculé de :

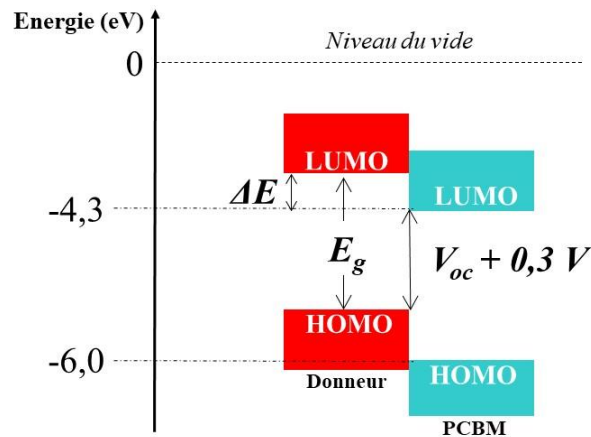
$$(5) PCE = \frac{70\% \times 17,7 \times 0,8 \text{ (mW/cm}^2\text{)}}{100 \text{ (mW/cm}^2\text{)}}$$

On doit remarquer que les valeurs utilisées dans l'équation (5) sont calculées uniquement à partir de données concernant les niveaux énergétiques frontières, accessibles par voltampérométrie cyclique par exemple, et sans avoir à élaborer et caractériser des cellules photovoltaïques. Le rendement de conversion calculé est proche de celui réellement mesuré et surtout, cela permet d'avoir une idée des valeurs précises de HOMO et de LUMO du matériau donneur à mélanger avec le PC<sub>71</sub>BM afin de respecter les limites indiquées sur la **figure 8** et d'obtenir une cellule efficace.

Ainsi, on peut estimer que le rendement maximal théorique en hétérojonction avec du PC<sub>71</sub>BM (environ 14%) est obtenu pour un matériau donneur ayant une LUMO légèrement supérieure à celle du PC<sub>71</sub>BM d'une énergie  $\Delta E$  correspondant à

l'énergie de liaison de l'exciton (0,3 eV). Concernant l'énergie de bande interdite, le meilleur compromis entre une absorption suffisamment large (petite énergie de bande interdite donc  $J_{sc}$  élevé : équation (3)) et une tension de circuit ouverte élevée (large bande interdite : équation (4)), est obtenu pour  $E_D^{LUMO} = -4$  eV et  $E_D^{HOMO} = -5,5$  eV, soit une énergie de bande interdite de 1,5 eV [10].

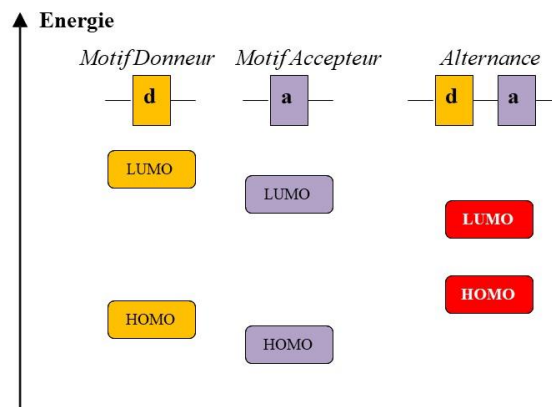
Figure 8 - Limites énergétiques des niveaux frontières pour une hétérojonction volumique avec du PCBM.



La question maintenant est de savoir comment moduler les niveaux énergétiques du matériau donneur à mélanger au PCBM.

L'approche la plus couramment utilisée repose sur la synthèse de petites molécules ou de polymères qui alternent dans leur structure des motifs plutôt pauvres en électrons (abusivement notés **a** pour accepteur d'électrons) et plutôt riches en électrons (abusivement notés **d** pour donneur d'électrons). En jouant avec l'efficacité de l'hybridation des orbitales frontières des unités mises en jeu et donc sur l'amplitude de la levée de dégénérescence associée, cette alternance permet à la fois de réduire l'énergie de bande interdite et de contrôler assez finement la position des niveaux HOMO et LUMO du matériau final (**Figure 9**).

Figure 9 - Principe d'ingénierie des niveaux énergétiques.

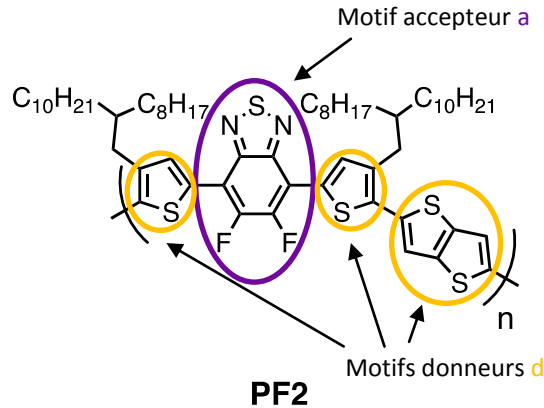


En effet, si l'hybridation des orbitales des motifs **d** et **a** est efficace, le motif alterné **d-a** aura une LUMO plus basse que **a** et une HOMO plus haute que **d**. En choisissant judicieusement les motifs alternés, il est possible de contrôler parfaitement les niveaux frontières de la molécule ou du polymère donneur. Cette approche a été celle adoptée pour choisir la structure du polymère PF2 comme indiqué sur la **figure 10**.

D'autres techniques d'ingénierie des niveaux d'énergie existent, telles que, entre autres, le recours aux formes pro-quinoïdales, l'introduction d'atomes ou de substituants ayant un effet électronique fort (exemple du fluor très électronégatif introduit sur PF2, **figure 10**) ou encore la rigidification du squelette conjugué. Le principe reste le même, contrôler au mieux les niveaux énergétiques du matériau

donneur pour atteindre les valeurs idéales de HOMO et LUMO en adéquation avec les propriétés des dérivés de PCBM.

Figure 10 - Motifs donneurs **d** et accepteur **a** dans le cas du PF2.



### *Polymère donneur D*

Comme on le voit sur la **figure 6**, même des polymères donneurs efficaces en mélange avec du PC<sub>71</sub>BM ne permettent pas d'absorber tout le spectre solaire reçu sur terre (**figure 4**). Diminuer la largeur de bande interdite du matériau donneur d'électrons est efficace mais se heurte vite aux contraintes imposées par les niveaux frontières des dérivés de PCBM. Il est donc nécessaire de changer d'accepteur d'électrons afin de dépasser la limite des 14% de rendement énergétique maximal. C'est le principe des NFA pour Non-Fullerene Acceptors en Anglais qui absorbent fortement dans le visible et permettent beaucoup plus de variations chimiques. En combinaison avec les donneurs les plus performants, c'est l'utilisation des NFA qui a permis de passer un nouveau cap au milieu des années 2010 et d'atteindre aujourd'hui des rendements supérieurs à 18%. L'utilisation de mélanges binaires de deux matériaux possédant des spectres d'absorption complémentaires permet d'absorber une portion beaucoup plus large du spectre solaire. Chaque matériau de l'hétérojonction volumique absorbe efficacement une partie du spectre solaire et l'EQE de la cellule s'en trouve d'autant élargi, à condition évidemment de respecter les règles en matière de position des niveaux d'énergie.

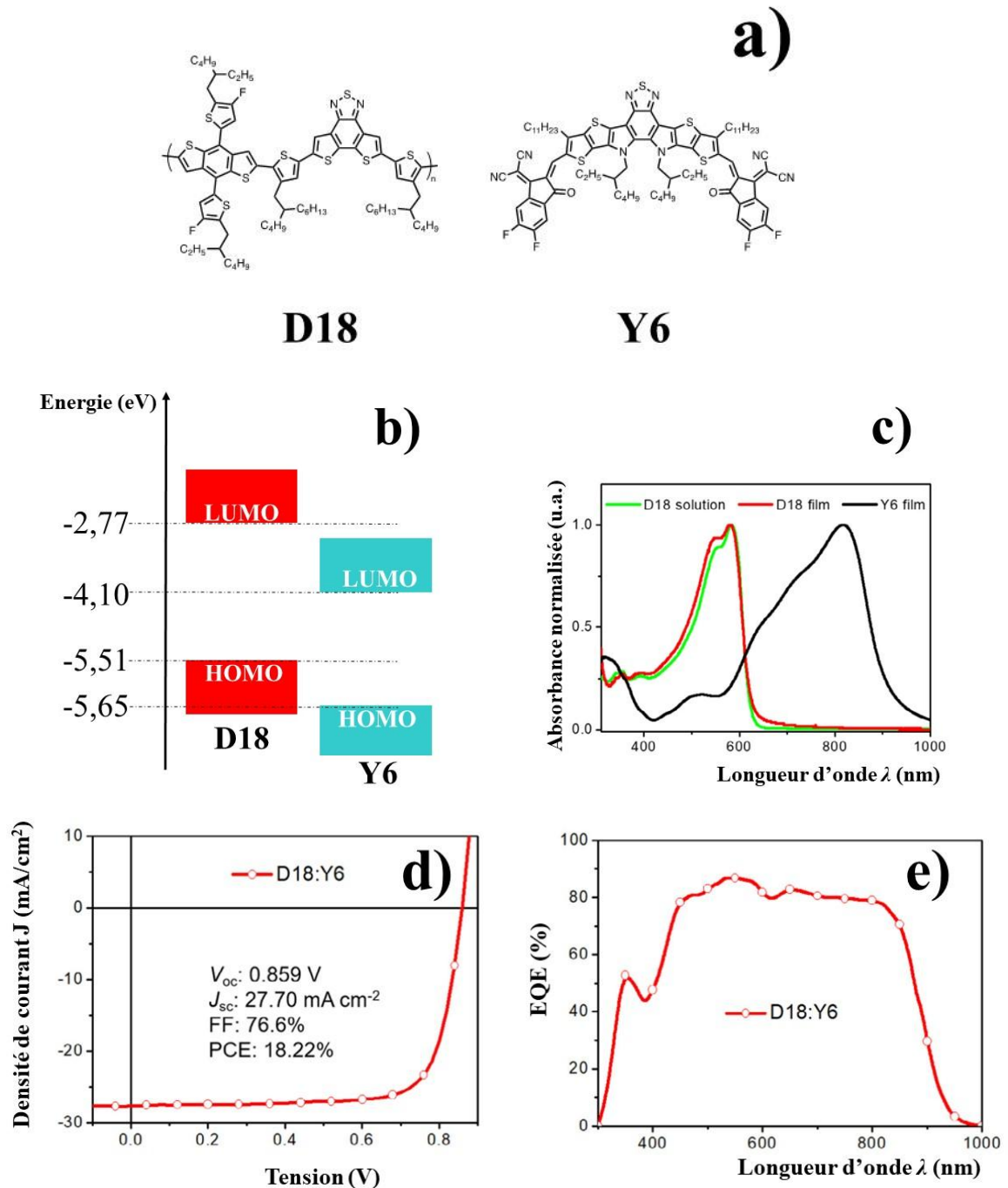
Ces NFA sont principalement des molécules organiques conjuguées présentant également une alternance d'unités riches et pauvres en électrons. Ces molécules possèdent cependant, presque systématiquement, des substituants très électroattracteurs aux extrémités afin d'augmenter significativement leur affinité électronique. Mais les NFA peuvent être également des polymères.

L'exemple de la **figure 11** montre la complémentarité entre les matériaux D (D18) et A (Y6) de l'hétérojonction volumique, leurs niveaux énergétiques frontière respectifs ainsi que la courbe (J-V) mesurée sous illumination standard montrant un PCE supérieur à 18%. L'EQE pour cette cellule est plus large que celui de la **figure 6** avec un seuil d'absorption supérieur à 900 nm [11].

Pour élargir encore le spectre d'absorption, certains laboratoires recourent à des cellules tandem [12]. Ces cellules reprennent le principe des cellules III-V à très haut rendement avec plusieurs cellules élaborées l'une sur l'autre avec une connexion électrique « en série ». La couche absorbante de chaque cellule étant dévolue à l'absorption d'une certaine gamme de longueurs d'onde du spectre solaire. Pour les cellules solaires organiques, les cellules tandem nécessitent soit l'évaporation de petites molécules sous vide, sous l'élaboration du sandwich multicouche à partir de solutions utilisant des solvants orthogonaux afin de ne pas dissoudre par un nouveau dépôt la couche située juste en dessous. A l'heure actuelle, les cellules tandem organiques ne présentent pas de gain en efficacité par rapport à une hétérojonction simple du fait de pertes électriques importantes non compensées par le gain en largeur de spectre d'absorption.



Figure 11 - Exemple d'utilisation efficace d'un NFA. Ci-dessous, un mélange à base d'un polymère donneur (D18) et d'une petite molécule acceptrice (Y6) (a) montrant l'accord des niveaux énergétiques frontières (b) et la complémentarité d'absorption (c) ainsi que la caractéristique (J-V) sous illumination (d) et l'EQE correspondant (e).



Une autre stratégie, plus efficace et aujourd'hui plus courante, consiste à employer plus de deux matériaux dans l'hétérojonction volumique et de recourir à des mélanges ternaires ou plus rarement quaternaires de matériaux possédants des spectres d'absorption complémentaires les uns aux autres. Bien que cette stratégie soit efficace, le gain en efficacité en rapport à l'augmentation de complexité lié au contrôle de la morphologie de ces mélanges peut être débattu. En effet, dépendamment des niveaux d'énergie de chacun des constituants, les mécanismes de transfert de charges et/ou d'énergie diffèrent et nécessitent des morphologies adaptées [13]. Or, comme on va le voir dans la suite de cet article, seule une approche empirique permet de trouver les bonnes conditions de mise en œuvre des

couches actives. De fait, plus on augmente le nombre de constituants, plus on augmente le nombre de paramètres à faire varier.

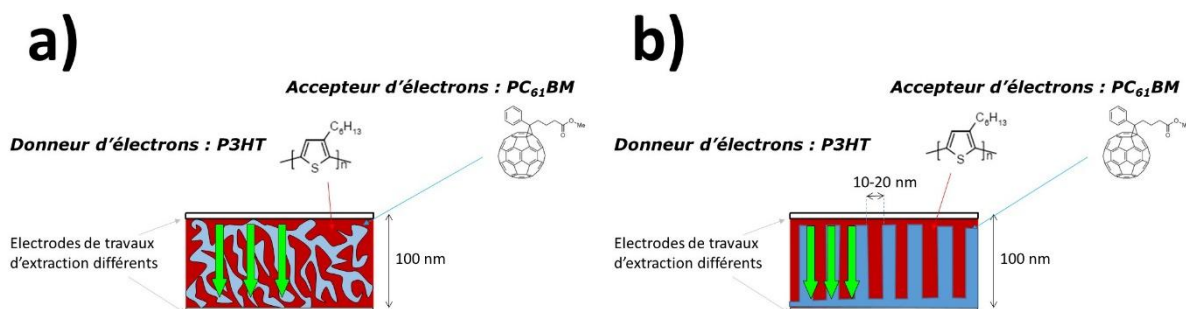
### À retenir

- Plusieurs stratégies de synthèse efficaces ont été mises en œuvre pour ajuster les niveaux énergétiques frontières du donneur d'électrons (D) et de l'accepteur d'électrons (A) de la couche active.
- Longtemps appliquées aux seuls matériaux D en mélange avec des dérivés solubles du fullerène, ces stratégies s'étendent aussi aux matériaux A.
- Les mélanges binaires voir ternaires permettent d'absorber une grande gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire.

## 4 Morphologie de la couche active

Au début de cet article, nous avons vu qu'il existait deux types de morphologie de couche active, la bicouche et l'hétérojonction volumique. La bicouche possède une limite intrinsèque difficile à contourner, à savoir son inadéquation avec la longueur de diffusion de l'exciton. En effet, celle-ci est d'environ 10 à 15 nm. Et donc au-delà d'une telle distance les excitons photogénérés ont toutes les chances de se recombiner et de ne pas contribuer à la conversion photovoltaïque. Donc l'épaisseur de couche active qui contribue à l'absorption dans une bicouche est d'environ 30 nm (si l'on considère un mélange binaire avec un NFA qui absorbe) ce qui limite considérablement le nombre de charges générées. En contrepartie, le transport des charges libres vers leurs électrodes respectives est supposé très efficace. L'hétérojonction volumique souffre souvent du mal opposé, à savoir, une interface D/A très large qui permet de dissocier de nombreux excitons, mais une bicontinuité des réseaux D et A au sein de la couche moins évidente qui rend parfois le transport des charges libres difficile et augmente le taux de recombinaisons bimoléculaires. Néanmoins ça reste aujourd'hui et de loin, la morphologie la plus efficace. Cependant, une dernière morphologie apparaît comme idéale et pouvant combiner les avantages de chacune des structures ci-dessus, il s'agit d'une structure dite interdigitée (**figure 12**) [14]. Cette structure idéale est imaginée comme une couche lamellaire parfaite, dont les lamelles sont orientées perpendiculairement au plan des électrodes (afin de créer les chemins de percolation pour chacune des charges) et de taille de 20-30 nm (environ le double de la longueur de diffusion de l'exciton, afin d'obtenir un taux de dissociation élevé). Cette couche active lamellaire est idéalement comprise entre deux fines couches de chacun des constituants purs afin de créer la sélectivité aux contacts avec les électrodes.

Figure 12 - a) Hétérojonction volumique réelle et b) hétérojonction volumique idéale. La flèche verte représente le champ électrique interne dû aux travaux d'extraction différents des deux électrodes.



De nombreuses approches ont été étudiées pour atteindre l'hétérojonction volumique idéale. On peut ainsi citer l'utilisation de SCO présentant, par leur structure, une

nano-séparation de phase (des copolymères ou cooligomères à blocs D-A par exemple [15, 16]) permettant l'élaboration spontanée de structures lamellaires. Ou encore l'utilisation de nanoparticules de type janus élaborées *a priori* par des méthodes de nanopréciipitation par exemple [17]. Néanmoins, cette structure idéale reste à l'heure actuelle une chimère et la majorité des travaux de recherche se concentrent sur le contrôle de la mise en œuvre des hétérojonctions volumiques non idéales.

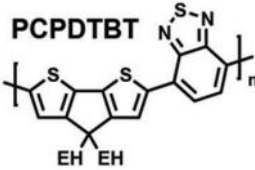
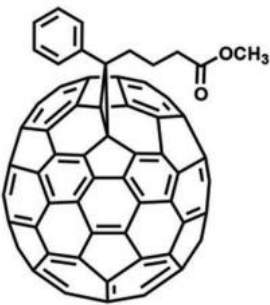
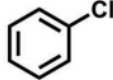
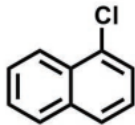
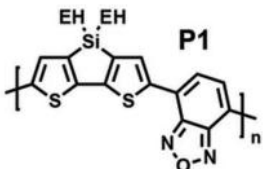

Pendant très longtemps, l'utilisation de techniques après dépôt ont donné les meilleurs résultats avec des systèmes où le PCBM est l'accepteur pour optimiser la morphologie de l'hétérojonction volumique. Après dépôt par voie humide, les domaines D et A n'ont ni les dimensions requises, ni le degré d'organisation et de pureté pour favoriser la dissociation de l'exciton et le transport de charges libres. Très rapidement, le recuit thermique après dépôt de la couche active ou après dépôt des électrodes s'est imposé comme une méthode de choix pour améliorer les performances photovoltaïques [18]. Dans le cas du mélange P3HT:PCBM (**figure 12**), le recuit thermique post-dépôt permet au PCBM de diffuser en dehors des zones amorphes de P3HT afin de former des agrégats purs et de taille d'environ 10 nm tout en facilitant la cristallisation des zones désordonnées de P3HT. Concrètement, le recuit thermique post-dépôt produit des zones D et A ordonnées et de bonne taille pour le photovoltaïque entourées de zones amorphes et mélangées qui facilitent la dissociation de l'exciton et le transport équilibré des charges libres [19]. Le recuit sous vapeur de solvant a également été utilisé pour ramollir la matrice formée par le polymère donneur et permettre une réorganisation de la couche active [20]. En multipliant les couples (D:PCBM) étudiés puis en étudiant les mélanges à base de NFA, il est apparu que l'utilisation de recuits post-élaboration ne suffisait plus dans de nombreux cas. Deux cas schématiquement peuvent apparaître après séchage de la couche active durant la phase de dépôt où un recuit post-dépôt sera inutile : si les deux composants de la couche active sont trop intimement mélangés ou au contraire si les deux composants forment des domaines ordonnés de taille micrométrique. Une méthode efficace dans les deux cas est l'utilisation d'additifs. Un exemple du premier cas est le mélange (PCPDTBT:PC<sub>71</sub>BM) formé d'un polymère donneur et d'une petite molécule dérivée du fullerène (**figure 13**) qui ne se séparent pas suffisamment après dépôt à la tournette depuis une solution de chlorobenzène (CB) [21]. L'utilisation d'octanedithiol (ODT, **figure 13**) en tant qu'additif (en concentration volumique de l'ordre de 3%) a montré son efficacité pour modifier favorablement la morphologie durant le dépôt. L'ODT a un point d'ébullition plus élevé que le solvant CB et de plus, il dissout préférentiellement le PCBM. Pendant la phase de dépôt, une phase agrégée de polymère se forme lors de l'évaporation du CB. Une phase mélangée polymère:PC<sub>71</sub>BM se forme également durant le dépôt. L'ODT reste présent dans le film après dépôt (point d'ébullition plus élevé) et comme il interagit avec le PCBM, ce dernier forme, après dépôt, des agrégats nanométriques lors de l'évaporation de l'ODT. Un cas opposé est observé avec un copolymère donneur P1 (**figure 13**) qui forme, du fait de sa faible solubilité dans le chlorobenzène, des domaines micrométriques durant le dépôt par voie humide d'une solution (P1:PC<sub>71</sub>BM) [22]. Dans ce cas, l'additif sélectionné a été le 1-chloronaphtalène (1CN, **figure 13**) qui est un meilleur solvant pour le polymère que le CB. Les additifs doivent donc être choisis en fonction du couple (D:A) choisi.

Le lecteur intéressé pourra comprendre les mécanismes sous-jacents pour le choix des additifs selon la nature des semi-conducteurs sélectionnés (petite molécule, polymère, dérivé de fullerène, NFA) en se reportant à la littérature [23]. Enfin, nous avons surtout parlé ici de solvants chlorés qui ne sont pas souhaitables en vue d'une industrialisation. En effet, la plupart du temps, les deux composants semi-conducteurs de la couche active ne sont réellement solubles que dans des solvants chlorés de type chloroforme, chlorobenzène ou *ortho*-dichlorobenzène. Une part active de la recherche actuelle consiste à aller vers des solvants « verts » et



parallèlement vers des additifs adaptés. Un autre point important dans l'utilisation d'additifs est la stabilité de la couche active une fois celle-ci complètement sèche et l'impact de cette stabilité sur la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques. Ce dernier point ne sera pas discuté ici. Cependant, le lecteur intéressé pourra se référer à la littérature [24]. Nous allons par contre brièvement évoquer les électrodes et les couches d'interface.

Figure 13 - Exemples d'utilisation d'additifs pour améliorer les performances photovoltaïques de couples (D:A).

Donneur D	Accepteur A	Solvant	Additif
 <p>PCPDTBT</p>	 <p>PC<sub>71</sub>BM</p>	 <p>Chloro-benzene (CB)</p>	 <p>1-Chloro-naphthalene (1CN)</p>
 <p>P1</p>			 <p>1,8-Di(R)octanes R = SH, Octanedithiol (ODT)</p>

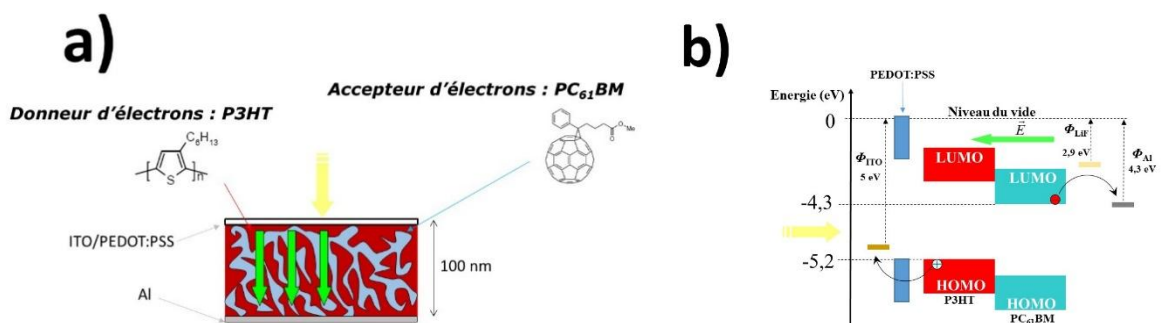
### À retenir

- Le contrôle de la morphologie de la couche active déposée depuis une solution s'est longtemps effectué par des traitements post-dépôt comme des recuits thermiques ou des recuits sous vapeur de solvants.
- Depuis l'utilisation de matériaux de type A efficaces, ces techniques post-dépôt sont souvent remplacées par l'utilisation d'additifs permettant d'obtenir, dès le film formé, une morphologie adéquate.

## 5 Electrodes et couches d'interface

Pour commencer sur ce point, on peut reprendre le schéma général d'une cellule à hétérojonction volumique dont la couche active est constituée de P3HT et de PC<sub>61</sub>BM (**figure 14 a**) et les niveaux énergétiques correspondants (**figure 14b**). On peut noter que ces niveaux énergétiques sont parfois extraits avec des techniques différentes et ils ne sont donnés qu'à titre indicatif.

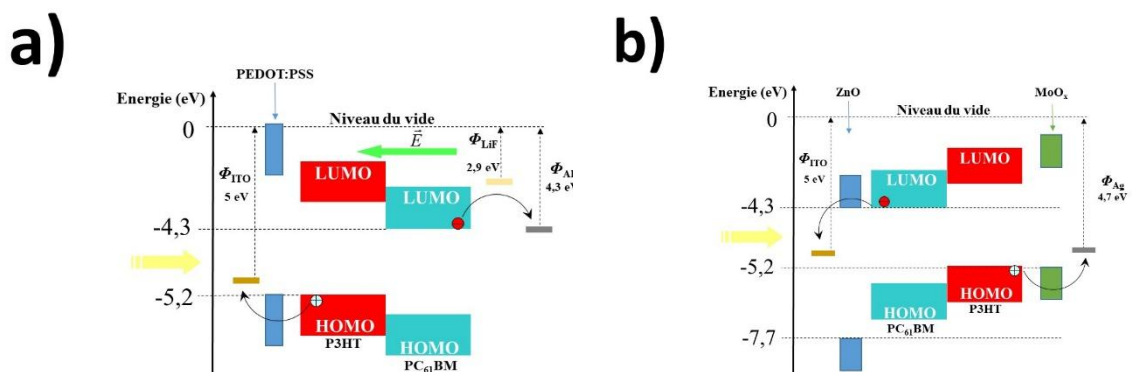
Figure 14 - a) Cellule à hétérojonction volumique et b) Niveaux énergétiques correspondants.



La structure de la **figure 14** est appelée structure directe car la lumière pénètre dans la couche active par l'électrode qui collecte les trous. Une fois les charges libres

formées, l'électron est transporté par le PC<sub>61</sub>BM et le trou par le P3HT. L'électrode collectant les trous doit avoir un travail d'extraction ( $\phi$ ) proche de la HOMO du matériau D de la couche active (P3HT ici). Au contraire, l'électrode collectant les électrons doit avoir un travail d'extraction proche de la LUMO du matériau A de la couche active (PC<sub>61</sub>BM ici). Pour une structure directe, l'électrode de plus fort travail d'extraction doit être transparente. Il s'agit le plus souvent d'ITO pour oxyde d'indium et d'étain. Or, la tension économique sur l'indium est importante. Il entre en effet dans la composition de nombreux objets électroniques nomades et le coût du substrat recouvert d'ITO dans des modules photovoltaïques organiques serait compris selon certaines estimations entre 40 et 50% du coût total du module [25]. De nombreuses recherches s'orientent vers le remplacement de l'ITO par le graphène. L'ITO déposé sur verre est souvent rugueux et une couche de PEDOT:PSS est ajoutée pour limiter la rugosité du substrat et légèrement augmenter le travail d'extraction. L'électrode collectant les électrons est de l'Aluminium dans le cas de la **figure 14**. Cette électrode à faible travail d'extraction peut facilement s'oxyder ce qui limite la durée de vie des dispositifs à structure directe et a favorisé l'usage des structures inverses (voir après). Le dépôt de l'aluminium se fait par évaporation thermique sous vide. Ce dépôt est précédé par le dépôt d'une très fine couche de LiF (**figure 14**) par exemple. Cette couche de LiF, d'une épaisseur inférieure à un nanomètre, améliore le rendement en empêchant la collecte des trous par l'électrode LiF/Al. Le LiF améliore donc la sélectivité de l'électrode supérieure dans la structure directe. Comme indiqué précédemment, la structure dite inverse permet de limiter l'oxydation du dispositif puisque l'électrode à plus faible travail d'extraction est protégée par la couche active. Un exemple de structure inverse est donné sur la **figure 15**.

Figure 15 - a) Exemple de structure directe et b) de structure inverse avec la même couche active.



L'argent, utilisé en tant qu'électrode supérieure dans la structure inverse, est moins sensible à l'oxydation que l'aluminium. Une couche de ZnO, déposée par voie humide, va bloquer les trous et permettre la collecte des électrons par l'ITO. Avant le dépôt de la couche d'argent, une couche de MoO<sub>x</sub> (x voisin de 3) qui va jouer le rôle de couche sélective pour les trous va être déposée par évaporation thermique. Les différentes couches représentées sur la **figure 13** sont données à titre d'exemple et d'autres matériaux jouant les mêmes rôles peuvent être employés. De plus, pour des dépôts sur grande surface, l'évaporation thermique sous vide doit être évitée ce qui limite l'usage de certains matériaux. Enfin, le dispositif ne sera fonctionnel à l'air qu'après encapsulation, c'est-à-dire après avoir déposé une couche barrière protectrice limitant fortement la diffusion d'oxygène et d'eau vers le dispositif. L'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques ne sera pas abordé ici mais elle joue un rôle primordial pour la stabilité des cellules et modules photovoltaïques organiques en conditions réelles d'utilisation.

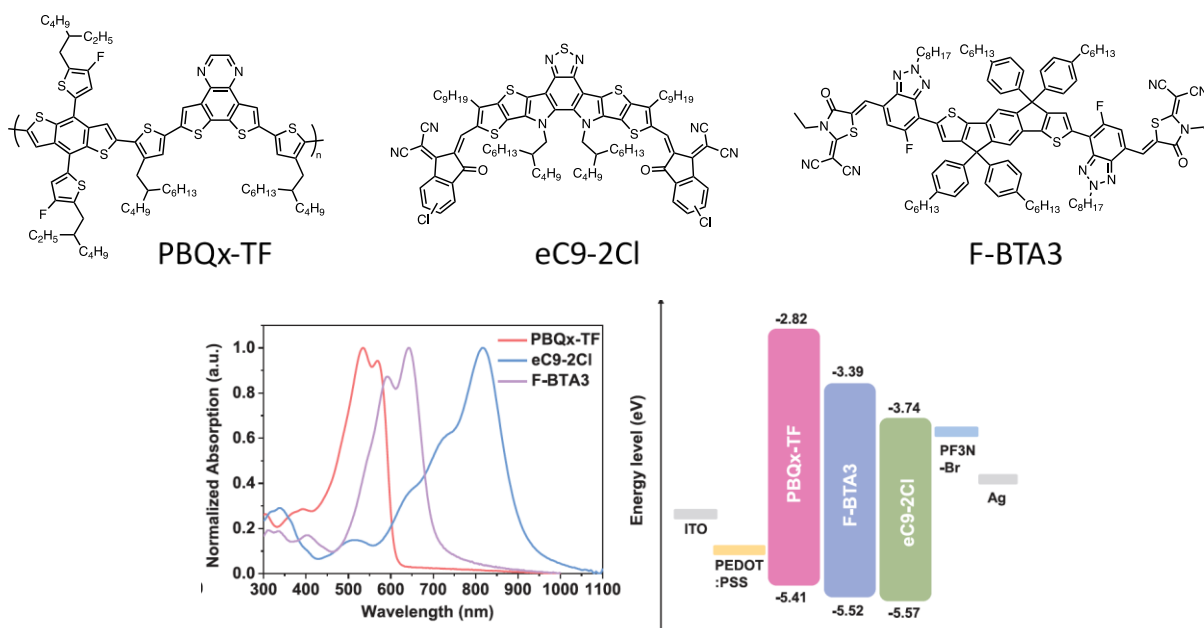
## À retenir

- Les couches d'interface permettent d'augmenter la sélectivité des électrodes.
- La structure inverse avec une électrode à fort travail d'extraction sur le dessus du dispositif est potentiellement plus stable.

## 6 Etat de l'art du photovoltaïque organique

Comme mentionné précédemment, considérant qu'il faut à minima mélanger deux matériaux à caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons pour constituer une couche active efficace, un grand nombre de systèmes différents peuvent être envisagés. Nous ne rentrerons pas ici dans une liste exhaustive inutile et ennuyeuse mais il est intéressant de noter qu'il existe différentes sous-classes de couches actives qui constituent autant d'approches possibles en recherche. Si l'on considère les accepteurs d'électrons dérivés du fullerène comme des matériaux du passé, il reste plusieurs catégories en lice et donc actuellement en cours de développement. Comme mentionné précédemment, on peut ainsi distinguer les couches binaires des couches ternaires ainsi que les matériaux polymères et les matériaux moléculaires.

Figure 16 - Mélange ternaire à base d'un polymère donneur (PBQx-TF) et deux petites molécules acceptrices (eC9-2Cl et F-BTA3) permettant d'absorber de 400 à 950 nm. A droite, cascade énergétique proposée par les niveaux énergétiques frontières de ce mélange ternaire mesuré à 19 % de PCE [26].

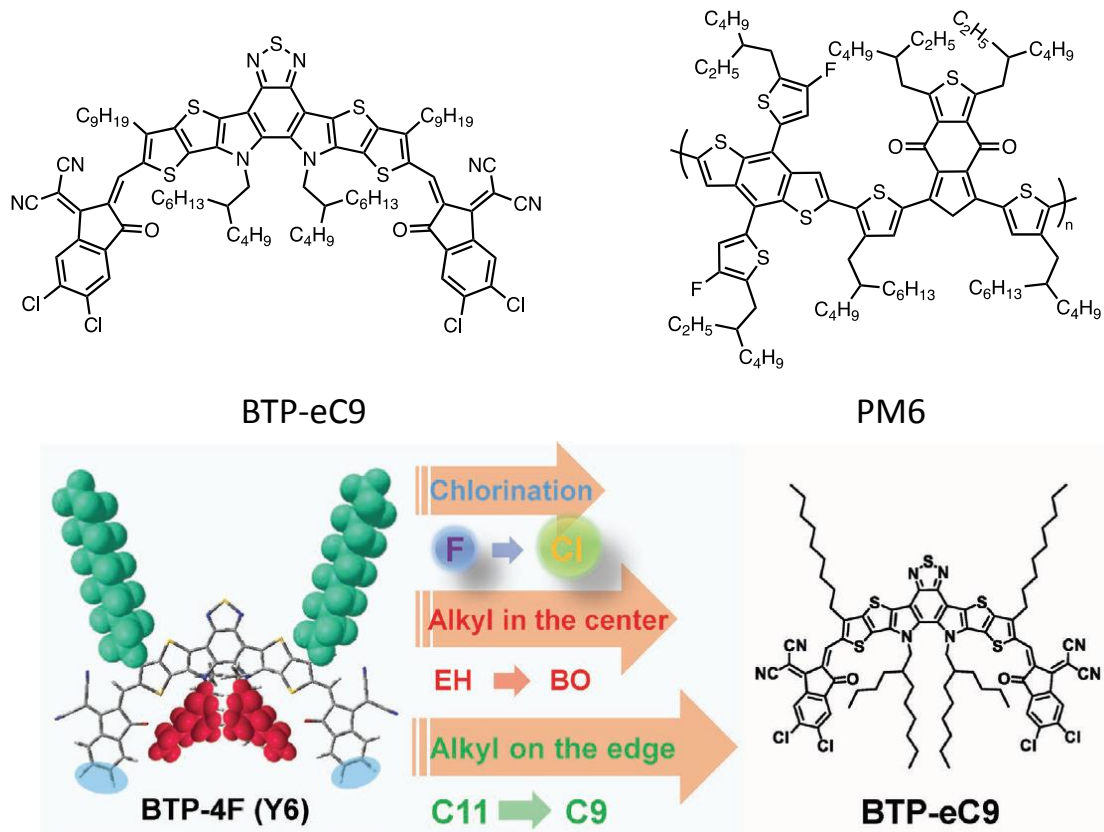


Le record publié de conversion est tout récent (celui-ci est régulièrement amélioré, parfois plusieurs fois par an, preuve de la dynamique actuelle de cette recherche) et repose sur l'utilisation d'une couche ternaire, incluant deux molécules à caractère accepteur d'électrons (NFA) et un polymère donneur d'électrons (**figure 16**) [26]. En optimisant la complémentarité des spectres d'absorption des trois constituants et leurs niveaux d'orbitales frontières afin de permettre une dissociation efficace des excitons photogénérés via une cascade énergétique, les auteurs de ce papier viennent d'atteindre pour la première fois un rendement de conversion de 19%. Le mélange des deux NFA utilisés dans ce travail est intéressant, puisqu'il représente deux approches moléculaires différentes et couramment utilisées. Ainsi le constituant nommé F-BTA3 est un dérivé de la famille des NFA linéaires faisant appel au motif central indacénodithiophène [27]. Son architecture moléculaire recourt classiquement à l'alternance d'unités riches (**d**) et pauvres (**a**) en électrons, ce qui permet de

manipuler assez finement les propriétés optoélectroniques de ce type de matériaux. Elle est ici du type **a-a'-d-a'-a**. Comme montré dans la **figure 16**, ce NFA possède une absorption couvrant la gamme de 500 à 700 nm ce qui en fait un NFA de bande interdite modérée. De fait, ce F-BTA3 est complémentaire en absorption avec le polymère donneur d'électrons, le PBQx-TF, de large bande interdite (absorbant de 400 à 600 nm) utilisé dans cette étude. Cependant, ce mélange binaire ne couvre pas la gamme des longueurs d'onde du rouge-proche infrarouge. C'est pourquoi les auteurs ajoutent un troisième constituant de type NFA, le eC9-2Cl, qui est un dérivé de la famille des NFA du type Y [28]. Ce composant, de structure **a-da'd-a**, diffère par le caractère courbé de son motif central qui fusionne ensemble des motifs riches et pauvres en électrons. Il possède une bande interdite de très faible énergie et absorbe dans la gamme de 650 à 950 nm. Ainsi, ce mélange ternaire qui absorbe de façon quasi panchromatique entre 400 et 950 nm, permet à la cellule solaire d'atteindre une valeur de  $J_{sc}$  très élevée de 26,7 mA.cm<sup>-2</sup>. Associée à des niveaux d'énergie permettant un bon transfert de charges, ce mélange permet d'atteindre une bonne tension de circuit ouverte  $V_{oc}$  et un  $FF$  très élevé, supérieur à 80 %.

Cependant, ce mélange ternaire est finalement à peine supérieur au meilleur mélange binaire reporté à ce jour. Ainsi, la même équipe a récemment publié un mélange binaire donnant un rendement de conversion de 17,8% [29]. Ce mélange est basé sur l'utilisation d'un polymère donneur d'électrons à bande interdite modérée, nommé PM6, très répandu car considéré très efficace avec des NFA (**figure 17**). Le NFA utilisé dans cette étude étant un composé quasi identique au précédent eC9-2Cl, nommé BTP-eC9, incluant 4 atomes de chlore et non deux sur les groupements indène-malononitrile terminaux (**figure 17**). Il est intéressant de noter, que depuis une dizaine d'année, le recours aux halogènes, tels que le fluor ou le chlore, est devenu un outil chimique incontournable pour moduler les niveaux d'énergie des matériaux semi-conducteurs organiques ainsi que leurs propriétés d'auto-assemblage [30].

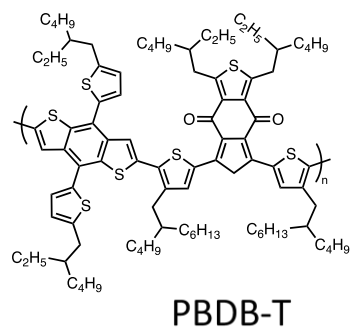
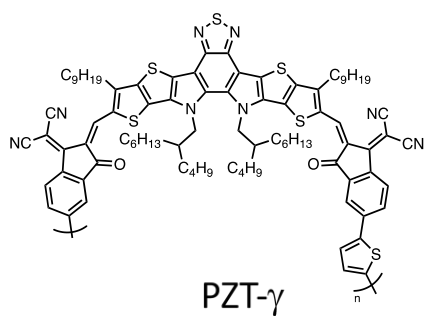
Figure 17 - Mélange binaire à base d'un polymère donneur (PM6) et d'une petite molécule acceptrice (BTP-eC9) concurrençant les meilleurs mélanges ternaires avec un PCE mesuré à presque 18% [29]. En bas, Illustration montrant l'évolution depuis le PM6 vers BTP-eC9.



Enfin, il est nécessaire de présenter les mélanges tout polymères, car ils représentent probablement une voie prometteuse permettant de résoudre les problèmes de stabilité, régulièrement rencontrés dans des mélanges incluant des petites molécules (semi-)cristallines. En effet, si un mélange de deux polymères, respectant les prérequis structuraux mentionnés plus haut, est plus compliqué à obtenir, il est attendu d'un tel mélange, aux longues chaînes enchevêtrées, une plus grande stabilité structurale. Les premiers candidats de type accepteur d'électrons (A) étudiés reposaient sur l'utilisation de motifs de type rylene diimide, reconnus pour leurs excellentes propriétés d'absorption et leur affinité électronique élevée. Cependant, pour des raisons structurales et d'efficacité de transport de charges, ces matériaux n'ont pas permis d'atteindre plus de 10% de *PCE* [31]. Ce n'est que tout récemment, que de nouveaux polymères de type A ont permis de dépasser ces *PCE* pour atteindre aujourd'hui environ 16%, ce qui en fait de sérieux candidats pour le photovoltaïque organique. Leur structure chimique est simplement basée sur celles des NFA les plus performants présentées dans les paragraphes précédents. En remplaçant les atomes de fluor et de chlore aux extrémités par des atomes de brome, plus réactifs vis-à-vis des réactions organométalliques de couplages croisés utilisés en polycondensation, ces NFA se sont transformés en d'efficaces monomères à haute affinité électronique. Une illustration de cette stratégie a été publiée récemment par le groupe de A. Jen *et al.*, qui ont utilisé un NFA dérivé de la famille des Y avec un simple thiophène comme comomère [32] (**figure 18**). En mélange avec du PBDB-T, les auteurs obtiennent un *PCE* de 15.8% et revendiquent une stabilité sensiblement améliorée par rapport aux mélanges standards incluant un NFA moléculaire. Un résultat identique a été obtenu par l'équipe de F. Huang en utilisant le Y6 directement comme comonomère [33] (**figure 18**). Cependant, dans cet article, les auteurs insistent en plus sur la capacité à mettre en œuvre des cellules solaires de surface active importante en conservant des rendements élevés (14,4% sur 1 cm<sup>2</sup>) et des transparences élevées également (*PCE* = 10,3% avec une transmittance supérieure à 20%). Ce résultat démontre que cette technologie émergente se rapproche à grand pas des prérequis industriels.

Figure 18 - Exemple d'un mélange de deux polymères, respectivement, donneur

(PBDB-T) et accepteur d'électrons (PZT- $\gamma$ ) [32]. En bas, Photographies prises au travers d'une cellule solaire, mesurée à 10,3% de PCE, illustrant la transparence [33].



### À retenir

- De nombreux systèmes de matériaux avec des structures de dispositifs optimisées ont permis d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre de 18%.
- Certains systèmes permettent même l'obtention de cellules semi-transparentes et potentiellement stables.

## 7 Autres points à considérer pour l'industrialisation massive du photovoltaïque organique

Quelques points importants pour vérifier l'intérêt économique du photovoltaïque organique ont été décrits dans la littérature. Par exemple, la possibilité de synthétiser de grandes quantités de matériaux de la couche active, a été quantifiée par un indice de complexité synthétique (SC en anglais) [34]. Cet indice SC augmente avec une complexité de synthèse croissante incluant le nombre d'étapes de synthèse mais aussi la dangerosité des produits utilisés pour cette synthèse. Au final, SC rend compte du coût estimatif du matériau de la couche active. SC peut être divisé par le rendement de conversion afin d'obtenir un indice d'intérêt (ou *FOM* pour Figure of Merit) du matériau de la couche active considéré. Un indice industriel ou *i-FOM* incluant la stabilité des dispositifs a également été suggéré [35]. Concernant la stabilité des dispositifs, celle-ci a longtemps été considérée comme un obstacle insurmontable alors que récemment, des durées de vies extrapolées de 30 ans pour les cellules photovoltaïques organiques ont été avancées [36]. Un autre point primordial est l'utilisation de solvants chlorés lors du dépôt de la couche active par voie humide. En termes de sécurité et de processus d'élaboration vertueux, c'est un point bloquant important. De nombreuses études ont montré la possibilité d'utiliser des solvants alternatifs. En particulier une étude systématique partant du PF2 et du PC<sub>71</sub>BM a montré la dégradation du rendement de conversion en partant d'une petite cellule de laboratoire (12 mm<sup>2</sup>) avec l'ITO comme électrode et déposée à partir d'un solvant chloré jusqu'à un module (60 cm<sup>2</sup>) n'utilisant pas d'ITO et déposé uniquement à partir de solvants non chlorés [37]. Le rendement de conversion passe d'environ 10% à 6% entre ces deux configurations mais ce genre d'étude est indispensable pour mettre en avant le potentiel intérêt industriel du photovoltaïque organique.

## 8 Conclusion

Des cellules solaires organiques à haut rendement (19%) ont été élaborées de par le monde. Une recherche foisonnante, depuis la synthèse chimique jusqu'à l'ingénierie des dispositifs a permis de franchir de nombreux obstacles afin de se rapprocher des rendements obtenus avec des cellules à base de silicium tout en promettant une durée de vie estimée de 30 ans. Certains verrous subsistent avant l'industrialisation massive de panneaux photovoltaïques organiques. L'utilisation de solvants « verts », notamment pour les dépôts sur grandes surfaces reste un vrai défi. Limiter l'utilisation de matériaux rares tels que l'indium fait également parti des enjeux. Il est néanmoins raisonnable de penser que le photovoltaïque organique, avec tous ses avantages par rapport aux technologies traditionnelles (semi-transparence, légèreté, flexibilité, faible coût énergétique de production...) est promis à un bel avenir industriel.

## 9 Glossaire

**Hétérojonction** ; *heterojunction*

Une hétérojonction est, dans ce contexte, la juxtaposition de deux matériaux de composition chimique différente.

### **Rendement de conversion ; *power conversion efficiency***

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque a souvent pour unité le %. Il représente la proportion de l'énergie délivrée par le soleil qui est convertie en énergie électrique. Un rendement de conversion de 20% signifie que la cellule photovoltaïque permet de convertir 1/5 de l'énergie solaire en énergie électrique. Par ailleurs, le spectre solaire de référence dans les régions tempérées est connu. Il est appelé AM1.5G et correspond à une distance zénithale de 48,2°. Le « G » signifie « global » car dans ce spectre, on considère le rayonnement direct du soleil et le rayonnement diffusé par le ciel. L'irradiation correspondant au spectre AM1.5G est de l'ordre de 1000 W/m<sup>2</sup>.

### **Semi-conducteur ; *semiconductor***

Il existe plusieurs définitions d'un matériau semi-conducteur. Nous prendrons ici celle d'un matériau ayant les propriétés électriques d'un isolant mais avec une probabilité non négligeable qu'un électron puisse participer à un courant électrique. Pour les semi-conducteurs inorganiques, semi-conducteur III-V signifie qu'un ou plusieurs éléments chimiques entrant dans sa composition se situent dans la colonne III du tableau de Mendeleïev (3 électrons de valence), et un ou plusieurs éléments chimiques se situent dans la colonne V du même tableau (5 électrons de valence).

### **Comonomère ; *comonomer***

Molécule utilisée comme unité de répétition constituant un copolymère. Un copolymère est constitué d'au moins deux comonomères.

## **10 Sigles, notations et symboles**

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
CIGS	Désigne un alliage formé des éléments chimiques Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium. Cet alliage est un matériau semi-conducteur inorganique qui constitue la couche active de cellules photovoltaïques dites CIGS.	-
CdTe	Tellurure de cadmium, semi-conducteur inorganique II-VI.	-
eV	Electron-Volt : énergie cinétique acquise par un électron accéléré, depuis le repos, par une différence de potentiel d'un volt. 1 eV = 1,602x10 <sup>-19</sup> J.	-
BHJ	Bulk Heterojunction ou hétérojonction volumique. A l'opposée d'une bicouche composée de deux matériaux différents (hétérojonction planaire), l'hétérojonction volumique est une hétérojonction dans tout le volume de la couche active.	-
CTS	Charge Transfert State ou état à transfert de charge. Etat intermédiaire entre un exciton et des charges libres.	-
SCO	Semi-Conducteur Organique.	-
AM1.5G	Spectre solaire de référence dans les régions tempérées où AM signifie Air Mass, 1.5 correspond à une distance zénithale de 48,2° ( $1/\cos(48,2^\circ) = 1,5$ ) et G signifie Global c'est-à-dire incluant le rayonnement direct du soleil ainsi que le rayonnement diffusé par le ciel.	-



$V_{oc}$	Open-circuit Voltage ou tension de circuit ouverte. Tension mesurée aux bornes d'une cellule photovoltaïque sous éclairement pour un courant nul la traversant.	V
$J_{sc}$	Short-circuit Current Density ou densité de courant de court-circuit. Densité de courant traversant une cellule photovoltaïque sous éclairement pour une différence de potentiel nulle à ses bornes.	mA.cm <sup>-2</sup>
<i>FF</i>	Fill Factor ou facteur de forme. Rapport entre la puissance électrique maximale par unité de surface délivrée par une cellule photovoltaïque sous éclairement et le produit $V_{oc} \times J_{sc}$ .	%
<i>PCE</i>	Power Conversion Efficiency ou rendement de conversion : voir glossaire	%
NFA	Non-fullerene Acceptors ou accepteurs non dérivés de fullerène.	
ITO	Indium Tin Oxide ou oxyde d'Indium et d'étain. L'ITO est un mélange d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain, dans une proportion massique d'environ 0,9/0,1 nommé ITO d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, déposé sur le substrat transparent et qui sert d'électrode. L'ITO est transparent sur l'ensemble du spectre visible. Sa résistivité électrique sur substrat verre est inférieure à $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .	
PEDOT:PSS	Le PEDOT:PSS ou Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) est un mélange de deux ionomères soluble dans l'eau. Le PEDOT est un polymère $\pi$ -conjugué fortement dopé par transfert de charge avec le PSS. Le mélange se comporte comme un conducteur électrique. La résistivité de l'électrode collectant les trous (la bicouche ITO/PEDOT:PSS) a une résistivité plus élevée que celle de l'ITO ( $> 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Son épaisseur doit rester inférieure à quelques dizaines de nanomètres pour ne pas augmenter excessivement la résistance série de l'électrode.	
LiF	Fluorure de Lithium.	
ZnO	Oxyde de zinc.	
MoOx	Oxyde de Molybdène	

# Photovoltaïque Organique.

Etat de l'art et futurs développements.

par **Nicolas LECLERC**

Directeur de Recherche CNRS

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 02, France.

par **Patrick LEVEQUE**

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7357, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France.

## Sources bibliographiques

[1] ©Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report, updated: 16 September 2020.

[2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

[3] DESTRUDEL Pierre, SEGUY Isabelle, - *les cellules photovoltaïques organiques* [RE25 v1] (2004).

[4] CUI Yong, XU Ye, YAO Huifeng, BI Pengqing, HONG Ling, ZHANG Jianqi, ZU Yunfei, ZHANG Tao, QIN Jinzhao, REN Junzhen, CHEN Zhiao, HE Chang, HAO Xiaotao, WEI Zhixiang, HOU Jianhui, - *Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency*, *Advanced Materials* **20102420** (2021).

[5] TANG C.W., - *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Applied Physics Letters* **48** p. 183-185 (1985).

[6] YU. G, HUMMELEN J.C., WUDL F., HEEGER A.J., - *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*, *Science* **270** p. 1789-1791 (1995).

[7] <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>

[8] IBRAIKULOV Olzhas A., NGOV Chheng, CHAVEZ Patricia, BULUT Ibrahim, HEINRICH Benoît, BOYRON Olivier, GERASIMOV Kirill L., IVANOV Dimitri, SWARAJ Sufal, MERY Stéphane, LECLERC Nicolas, LEVEQUE Patrick, HEISER Thomas, - *Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances*, *Journal of Materials Chemistry A* **6** p. 12038-12045 (2018).

[9] SCHARBER Markus C., MULBACHER David, KOPPE Markus, DENK Patrick, WALDAUF Christoph, HEGGER Alan J., BRABEC Christoph J., - *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency*, *Advanced Materials* **18** p. 789-794 (2006).

[10] SCHARBER M. C., SARICIFTCI N.S., - *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*, *Progress in Polymer Science* **38** p. 1929-1940 (2013).

[11] LIU Qishi, JIANG Yufan, JIN Ke, QIN Jianqiang, XU Jingui, LI Wenting, XIONG Ji, LIU Jinfeng, XIAO Zuo, SUN Kuan, YANG Shangfeng, ZHANG Xiaotao, DING Liming, - *18% efficiency organic solar cells*, *Science Bulletin* **65** p. 272-275 (2020).

[12] MENG L., ZHANG Y., WAN X., LI, C. ZHANG X., WANG Y., KE X., XIAO Z., DING L., XIA R., YIP H.L., CAO Y., CHEN Y., - *Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency*, Science **361** p. 1094-1098 (2018).

[13] XU Xiapeng, LI Ying, PENG Qiang, - *Recent advances in morphology optimizations towards highly efficient ternary organic solar cells*, Nano Select **1** p. 30-58 (2020).

[14] HEISER Thomas, LEVEQUE Patrick, - *Matériaux nanostructurés pour les cellules photovoltaïques organiques* [NM5205 v1] (2009).

[15] MITCHELL V.D., JONES D.J., - *Advances toward the effective use of block copolymers as organic photovoltaic active layers*, Polymer Chemistry **9** p. 795-814 (2018).

[16] SCHWARTZ Pierre-Olivier, BINIEK Laure, ZABOROVA Elena, HEINRICH Benoît, BRINKMANN Martin, LECLERC Nicolas, MERY Stéphane, - *Perylenediimide-based donor-acceptor dyads and triads: impact of molecular architecture on self-assembling properties*, Journal of the American Chemical Society, **136** p. 5981-5992 (2014).

[17] RAMMAL Mohammad, LEVEQUE Patrick, SCHLATTER Guy, LECLERC Nicolas, HEBRAUD Anne, - *Recent advances in the green processing of organic photovoltaic devices from nanoparticle dispersion*, Materials Chemistry Frontiers, **10** p. 2904-2931 (2020).

[18] PADINGER F., RITTBERGER R.S., SARICIFTCI N.S., - *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*, Advanced Functional Materials **13** p. 85-88 (2003).

[19] SWEETNAM Sean, PRASANNA Rohit, BURKE Timothy M., BARTELT Jonathan A., McGEHEE Michael D., - *How the energetic landscape in the mixed phase of organic bulk heterojunction solar cells evolves with fullerene content*, Journal of Physical Chemistry C **120** p. 6427-6434 (2016) and BURKE Timothy M., McGEHEE Michael D. - *How high local charge carrier mobility and an energy cascade in a three-phase bulk heterojunction enable > 90% quantum efficiency*, Advanced Materials **26** p. 1923-1928 (2013).

[20] SUN Kuan, XIAO Zeyun, HANSEN Eric, KLEIN Michael F.G., DAM Henk H., PFAFF Marina, GERTHSEN Dagmar, WONG Wallace W.H., JONES David J., - *The role of solvent vapor annealing in highly efficient air-processed small molecule solar cells*, Journal of Materials Chemistry A **2** p. 9048-9054 (2014).

[21] LEE Jae Kwan, MA Wan Li, BRABEC Christoph J., YUEN Jonathan, MOON Ji Sun, KIM Jin Young, LEE Kwanghee, BAZAN Guillermo C. HEEGER Alan J., - *Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells*, Journal of the American Chemical Society, **130** p. 3619-3623 (2008).

[22] HOVEN Corey V., DANG Xuan-Dung, COFFIN Robert C., PEET Jeff, NGUYEN Thuc-Quyen, BAZAN Guillermo C., - *Improved performance of polymer bulk heterojunction solar cells through the reduction of phase separation via solvent additives*, Advanced Materials, **22** E63-6 (2010).

[23] McDOWELL Caitlin, ABDELSAMIE Maged, TONEY Michael F., BAZAN Guillermo C., - *Solvent additives: key morphology-directing agents for solution-processed organic solar cells*, Advanced Materials, 1707114 (2018).

[24] LI Yawen, LI Tengfei, LIN Yuze, - *Stability: next focus in organic solar cells based on non-fullerene acceptors*, Materials Chemistry Frontiers **5** p. 2907-2930 (2021).

[25] AZZOPARDI Brian, EMMOTT Christopher J.M., URBINA Antonio, KREBS Frederik

C., MUTALE Joseph, NELSON JENNY, - *Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment*, Energy & Environmental Science **4** p. 3741-3753 (2011).

[26] CUI Yong, XU Ye, YAO Huifeng, BI Pengqing, HONG Ling, ZHANG Jianqi, ZU Yunfei, ZHANG Tao, QIN Jinzhao, REN Junzhen, CHEN Zhihao, HE Chang, HAO Xiaotao, WEI Zhixiang, HOU Jianhui, - *Single-junction organic photovoltaic cell with 19% Efficiency*, Advanced Materials 2102429 (2021).

[27] WU Yao, BAI Huitao, WANG Zaiyu, CHENG Pei, ZHU Siya, WANG Yifan, MA Wei, ZHAN Xiaowei, - *A planar electron acceptor for efficient polymer solar cells*, Energy & Environmental Science, **8** p. 3215-3221 (2015).

[28] YUAN Jun, ZHANG Yunquiang, ZHOU Liuyang, ZHANG Guichuan, YIP Hin-Lap, LAU Tsz-Ki, LU Xinhui, ZHU Can, PENG Hongjian, JOHNSON Paul A., LECLERC Mario, CAO Yong, ULANSKI Jacek, LI Yongfang, ZOU Yingping, - *Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core*, Joule **3** p. 1140-1151 (2019).

[29] CUI Yong, YAO Huifeng, ZHANG Jianqi, XIAN Kaihu, ZHANG Tao, HONG Ling, WANG Yuming, XU Ye, MA Kangqiao, AN Cunbin, HE Chang, GAO Feng, HOU Jianhui, - *Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency*, Advanced Materials **32** 1908205 (2020).

[30] LECLERC Nicolas, CHAVEZ Patricia, IBRAIKULOV Olzhas A., HEISER Thomas, LEVEQUE Patrick, - *Impact of backbone fluorination on  $\pi$ -conjugated polymers in organic photovoltaic devices: a review*, Polymers **8** p. 11-38 (2016).

[31] FAN Baobing, YING Lei, ZHU Peng, PAN Feilong, LIU Feng, CHEN Junwu, HUANG Fei, CAO Yong, - *All-polymer solar cells based on conjugated polymer containing siloxane-functionalized side chains with efficiency over 10%*, Advanced Materials **29** 1703906 (2017).

[32] FU Huiting, LI Yuxiang, YU Jianwei, WU Ziang, FAN Qunping, LIN Francis, WOO Han Young, GAO Feng, ZHU Zonglong, JEN Alex K.-Y., - *High efficiency (15.8%) all-polymer solar cells enabled by a regioregular narrow bandgap polymer acceptor*, Journal of the American Chemical Society **143** p. 2665-2670 (2021).

[33] JIA Tao, ZHANG Jiabin, ZHANG Kai, TANG Haoran, DONG Sheng, TAN Ching-Hong, WANG Xiaohui, HUANG Fei, - *All-polymer solar cells with efficiency approaching 16% enabled using a dithieno[3'2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazole (fDTBT)-based polymer donor*, Journal of Materials Chemistry A **9** p. 8975-8983 (2021).

[34] CHOCHOS Christos L., SPANOS Michael, KATSOURAS Athanasios, TATSI Elisavet, DRAKOPOULOU Sofia, GREGORIOU Vasilis G., AVGEROPOULOS Apostolos, - *Current status, challenges and future outlook of high performance polymer semiconductors for organic photovoltaic modules*, Progress in Polymer Science **91** p. 51-79 (2019). PO Riccardo, BIANCHI Gabriele, CARBONERA Chiara, PELLEGRINO Andrea, - *"All that glitters is not gold": an analysis of the synthetic complexity of efficient polymer donors for polymer solar cells*, Macromolecules **48** p. 453-461 (2015).

[35] MIN Jie, LUPONOSOV Yuriy N., CUI Chaohua, KAN Bin, CHEN Haiwei, WAN Xiangjian, CHEN Yongsheng, PONOMARENKO Sergei A., LI Yongfang, BRABEC Christoph J., - *Evaluation of electron donor materials for solution-processed organic solar cells via a novel figure of merit*, Advanced Energy Materials **7** 1700465 (2017).

[36] LI Yongxi, HUANG Xiaheng, DING Kan, SHERIFF Jr Hafiz K.M., YE Long, LIU Haoran, LI Chang-Zhi, ADE Harald, FORREST Stephen R., - *Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years*, Nature Communications **12** 5419 (2021).

[37] IBRAIKULOV Olzhas A., WANG Jing, KAMATHAM Narayanaswamy, HEINRICH Benoît, MERY Stéphane, KOHLSTADT Markus, WURFEL Uli, FERRY Stéphanie, LECLERC Nicolas, HEISER Thomas, LEVEQUE Patrick, - *ITO-free organic photovoltaic modules based on fluorinated polymers deposited from non-halogenated solution: a major step toward large-scale module production*, Solar RRL **3** 1900273 (2019).