



HAL
open science

Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique

Camille Bertrand

► **To cite this version:**

Camille Bertrand. Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0359 . tel-02275790

HAL Id: tel-02275790

<https://theses.hal.science/tel-02275790>

Submitted on 2 Sep 2019

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED n°40)
SPÉCIALITÉ CHIMIE ORGANIQUE

Par Camille BERTRAND

**Synthèse et étude de chromophores
organométalliques pour cellules solaires hybrides à
colorant et à hétérojonction volumique**

Sous la direction de : Dr. Céline OLIVIER
(co-directeur : Pr. Thierry TOUPANCE)

Soutenue le 18 décembre 2018

Membres du jury :

M. HIRSCH, Lionel	DR CNRS, Université de Bordeaux	Président
M. BOUCLÉ, Johann	Maître de Conférences, Université de Limoges	Rapporteur
M. ODOBEL, Fabrice	DR CNRS, Université de Nantes	Rapporteur
Mme LARTIGAU-DAGRON Christine	Maître de Conférences, Université de Pau	Examineur
Mme OLIVIER, Céline	CR CNRS, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. TOUPANCE Thierry	Professeur, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance au Dr Céline OLIVIER pour m'avoir accueilli au sein du groupe de recherche Chimie Moléculaire et Matériaux de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux et pour m'avoir encadré pendant ces trois ans de thèse. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son soutien, sa patience et son aide pour la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens aussi à remercier le Pr Thierry TOUPANCE, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir aussi accueilli au sein du laboratoire, pour ses conseils, ses encouragements, sa confiance pour mon travail au laboratoire et à l'école doctorale en tant que représentant doctorant et aussi son aide pour la rédaction.

J'adresse au mes remerciements au Dr Lionel HIRSCH d'avoir accepté de juger ce travail de thèse et de m'avoir accueilli au sein de la plateforme ELORGA de l'IMS. De même je tiens à remercier le Dr Fabrice ODOBEL, le Dr Johann BOUCLÉ et le Dr Christine LARTIGAU-DAGRON pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Leurs remarques et conseils m'ont permis d'approfondir mes connaissances et de mieux appréhender les domaines rencontrés lors de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Aurélien TOURNEBIZE et Uyxing VONGSAYSY, de la plateforme ELORGA de l'IMS, pour m'avoir formé et aidé à la conception des cellules solaires organiques à hétéronjonction volumique, qui étaient toujours là lorsque j'avais besoin d'aide ou d'un conseil. Je remercie aussi le Dr Sylvain CHAMBON pour les images AFM et le Dr Mamatimin ABBAS pour ses conseils lors de la réalisation de transistors. Je souhaite remercier aussi toute l'équipe ELORGA pour l'accueil et la bonne ambiance qui règne dans l'équipe.

Je rémercie également le Dr Laurent DUCASSE de l'ISM pour les calculs DFT théoriques ainsi que le Dr Julien HUNEL pour les images AFM. Une pensée va à l'équipe du CESAMO de l'ISM pour l'aide, leur accueil et la disponibilité concernant les caractérisations RMN, spectrométrie de masse et DRX.

Je souhaite particulièrement adresser mes remerciements les plus sincères à tout le groupe C2M, que soit les anciens ou nouveaux doctorants et aussi les postdocs (Imane, Sheavon, Susanne, Lisa, Nisreen, Li Qian, Petra, Antoine, Martín, Juan,

Yannick M, Yannick H, Hong Tao...) avec lesquels j'ai passé trois superbes années. Je remercie aussi nos collègues de CyVi, avec qui nous avons passé de très bons moments.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement mes parents et mon frère pour leur soutien et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté lors de ces trois années aussi bien au niveau personnel que professionnel. Merci aussi à Maxime et Laurent pour les moments partagés notamment les concerts, en étant certain que cela continuera et qui ont enfin pu voir mes études aboutir.

Sommaire

Introduction générale	p.1
Références bibliographiques	p.5
Chapitre I : Cellules photovoltaïques - Principe de fonctionnement	p.7
I.1 - Généralités	p.9
I.1.1 - Contexte	p.9
I.1.2 - La conversion photovoltaïque – Fonctionnement d’une cellule	p.11
I.1.3 - Caractérisations et paramètres de cellules solaires	p.12
I.1.4 - Evolution de la technologie des cellules photovoltaïques	p.16
I.2 - Les cellules solaires à colorant	p.21
I.2.1 - Structure et principe de fonctionnement	p.21
I.2.2 - Applications	p.27
I.2.3 - Etat de l’art des colorants pour DSSC de type n	p.30
I.2.3.1 - Fonctions d’ancrage	p.30
I.2.3.2 - Complexes de ruthénium	p.31
I.2.3.3 - Les porphyrines et phtalocyanines	p.38
I.2.3.4 - Les colorants « tout organique »	p.40
I.3 - Les cellules solaires organiques	p.44
I.3.1 - Fonctionnement et structure	p.44
I.3.2 - Applications	p.48
I.3.3 - Etat de l’art	p.50
I.3.3.1 - Les cellules solaires organiques à polymères	p.50
I.3.3.2 - Les cellules solaires à hétérojonction volumique à petites molécules	p.52
I.3.3.3 - Rendements records des cellules solaires à hétérojonction volumique	p.54
I.4 - Limite d’efficacité des dispositifs	p.56
I.5 - Références bibliographiques	p.57
Chapitre II : Chromophores organométalliques bimétalliques Ru-diacétylure pour cellules solaires à colorant	p.63
II.1 - Rappel bibliographique	p.65
II.2 - Premier chromophore bimétallique pour cellules solaires à colorant	p.69
II.2.1 - Synthèse du chromophore cible [Ru]1	p.69

II.2.2 - Caractérisations des propriétés optiques et électroniques	p.73
II.2.2.1 - Spectroscopie d'absorption	p.73
II.2.2.2 - Voltammétrie cyclique	p.74
II.2.2.3 - Calculs théoriques	p.76
II.2.3 - Caractérisations photovoltaïques	p.77
II.2.3.1 - Premières mesures de performances	p.78
II.2.3.2 - Modification de la concentration en CHENO	p.82
II.3 - Nouvelle série de chromophores bimétalliques	p.84
II.3.1 - Calculs théoriques	p.85
II.3.2 - Synthèse des chromophores cible [Ru]2 à [Ru]4	p.85
II.3.3 - Caractérisations des propriétés optiques et électroniques	p.88
II.3.3.1 - Spectroscopie d'absorption	p.88
II.3.3.2 - Voltammétrie cyclique	p.89
II.3.4 - Caractérisations photovoltaïques	p.92
II.3.4.1 - Comparaison des premières mesures	p.92
II.3.4.2 - Etudes et optimisations des dispositifs	p.94
II.3.5 - Etude préliminaire du chromophore cible [Ru]4	p.102
II.3.5.1 - Caractérisation optique	p.102
II.3.5.2 - Caractérisations photovoltaïques	p.103
II.4 - Conclusion	p.105
II.5 - Références bibliographiques	p.106
Chapitre III : Chromophores organométalliques Ru-diacétylure pour cellules solaires organiques à hétérojonction volumique	p.109
III.1 - Rappels bibliographiques	p.111
III.1.1 - Etat de l'art des matériaux donneurs organométalliques	p.111
III.1.2 - Stratégies d'optimisation des dispositifs	p.114
III.2 - Chromophores organométalliques à un centre métallique	p.118
III.2.1 - Synthèse des chromophores cibles [Ru]5 - [Ru]8	p.118
III.2.2 - Caractérisations optiques et électroniques	p.122
III.2.2.1 - Spectroscopie d'absorption UV-visible	p.122

III.2.2.2 - Voltammétrie cyclique	p.123
III.2.3 - Caractérisations photovoltaïques	p.126
III.2.3.1 - Structure et caractéristiques des cellules solaires BHJ	p.126
III.2.3.2 - Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec [Ru]5	p.128
III.2.3.3 - Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec [Ru]6	p.132
III.2.3.4 - Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec [Ru]7	p.133
III.2.3.5 - Influence de l'épaisseur sur les performances	p.136
III.2.3.6 - Etude du chromophore [Ru]8 et de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances	p.137
III.2.3.7 - Récapitulatif des meilleures performances obtenues	p.139
III.3 - Complexe organométallique de type diruthénium diacétylure	p.141
III.3.1 - Synthèse du chromophore cible [Ru]9	p.142
III.3.2 - Caractérisations optiques et électroniques	p.142
III.3.2.1 - Structure cristalline	p.143
III.3.2.2 - Spectroscopie d'absorption	p.143
III.3.2.3 - Voltammétrie cyclique	p.144
III.3.3 - Caractérisations photovoltaïques	p.147
III.3.3.1 - Cellules solaires à base de [Ru]9:PCBM	p.147
III.3.3.2 - Optimisations par « solvant vapor annealing » et recuit thermique	p.152
III.3.3.3 - Optimisation en mélange ternaire par ajout d'additifs	p.156
III.3.3.4 - Etude du chromophore [Ru]9 comme additif dans une matrice polymère à base de P3HT	p.161
III.4 - Conclusion	p.171
III.5 - Références bibliographiques	p.173
Conclusion générale	p.177
Experimental part	p.183
Annexes	p.203
Abréviations	p.206
Formulaire	p.207

Introduction générale

La production d'énergie est depuis un siècle au cœur de l'actualité et des débats. Etant un enjeu économique et sociétal toujours plus important, elle est à l'origine de nombreux conflits dans le monde, et est associée au risque nucléaire (Tchernobyl, Fukushima), aux catastrophes écologiques (marées noires), au réchauffement climatique, etc. Elle est aussi la source d'inégalités, à cause d'une répartition et d'un accès non équitable. Au fil du temps l'énergie est devenue un challenge nécessaire à relever pour les sociétés.

En effet, l'augmentation de la population mondiale et le développement des sociétés est obligatoirement suivi par l'augmentation de la consommation mondiale en énergie qui est à l'heure actuelle maintenue majoritairement, comme le montre la *Figure 1*, par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Ces ressources sont abondantes mais étant d'origine fossile et donc non renouvelables, un épuisement inévitable, en plus d'un accroissement de la consommation en énergie, ne fait que rappeler l'importance de développer de nouvelles méthodes de production d'énergie afin d'en assurer l'accès pour les générations à venir.

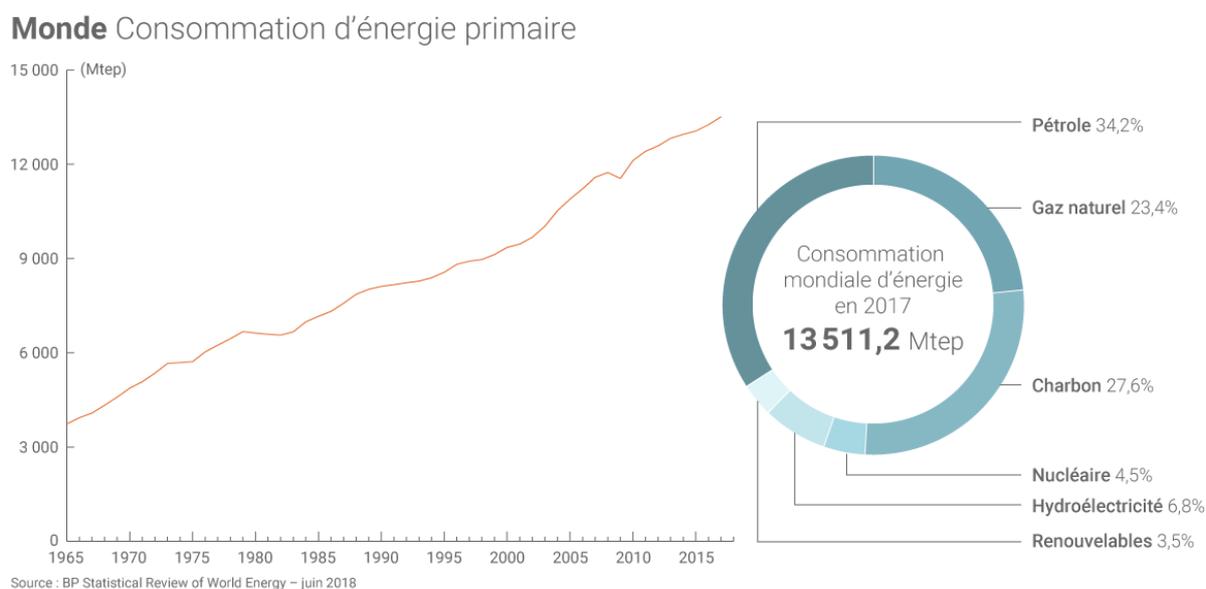


Figure 1 Consommation mondiale d'énergie par type de ressource^[1]

C'est dans ce contexte que des alternatives basées sur les énergies renouvelables, associées à la notion de production d'énergie « verte », sont largement développées à l'heure actuelle. Il s'agit notamment des énergies hydroélectrique, éolienne, géothermique, issue de la biomasse mais aussi solaire et notamment l'énergie photovoltaïque. Inspirée du phénomène naturel de photosynthèse, la conversion photovoltaïque consiste à convertir directement

l'énergie issue du soleil en électricité. Cette technologie a connu depuis quelques années un essor important et a permis notamment la commercialisation de modules photovoltaïques à base de silicium cristallin atteignant des efficacités de conversion de l'ordre de 20 %. Cependant ce type de dispositif présente plusieurs inconvénients dans sa fabrication et son utilisation. En effet, les méthodes de production sont assez coûteuses, surtout à cause du processus de fabrication du silicium cristallin, nécessitant notamment un contrôle important de la morphologie pour obtenir les meilleures performances, limitant ainsi sa commercialisation. De plus, les cellules à base de silicium ont besoin d'un éclairage direct et total pour un fonctionnement efficace, ce qui oblige à déterminer des conditions optimales d'orientations des panneaux, les performances diminuant en lumière diffuse comme par temps nuageux par exemple. Les panneaux étant de surcroît rigides et encombrants, les types d'application restent limitées. La recherche de nouveaux types de dispositifs photovoltaïques s'est donc portée sur des technologies moins coûteuses et permettant des applications plus variées.

Ainsi différents types de cellules solaires ont été développées, et notamment parmi la troisième génération, les cellules solaires à colorant et les cellules solaires organiques. Les cellules solaires photovoltaïques à colorant consistent en une association hybride entre un matériau chromophore organique sensibilisant un matériau inorganique de type oxyde métallique semi-conducteur. Les cellules solaires organiques concernent des dispositifs constitués d'un mélange de deux phases interpénétrées d'un matériau donneur d'électrons et d'un matériau accepteur et conducteur d'électrons (hétérojonction volumique). Depuis les premiers travaux de Tang en 1986,^[2] et les travaux de O'Regan et Grätzel en 1991,^[3] de nombreuses recherches ont été menées dans ces deux domaines.

Ce type de dispositif présente plusieurs avantages par rapport aux cellules solaires au silicium, comme un plus faible coût de fabrication et donc une plus faible quantité d'énergie nécessaire pour compenser l'énergie utilisée lors de ce processus. Ils sont aussi moins dépendants à l'angle et la qualité d'exposition permettant une utilisation sous ciel couvert et en intérieur. Elles permettent aussi une grande variété de design, pouvant être transparentes, légères, flexibles, minces et très colorées, ce qui diversifie leurs applications qui peuvent aller de l'objet nomade à l'intégration à des bâtiments par exemple. Ces types de cellules photovoltaïques semblent être des alternatives très intéressantes aux cellules solaires à base de silicium. Certaines entreprises ont déjà commencé à développer et commercialiser des panneaux solaires à colorant et organiques, cependant des rendements de conversion encore assez faibles limitent leur développement pour une utilisation à plus grande échelle. Afin

d'améliorer les performances, un des principaux axes de recherche est la conception de nouveaux matériaux photosensibilisateurs à caractère donneur d'électrons. L'objectif principal de cette thèse, réalisée au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM – UMR 5255 de l'Université de Bordeaux), est donc l'élaboration et la synthèse de nouveaux chromophores et de déterminer leurs capacités de conversion photovoltaïque.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres principaux. Dans un premier chapitre sont présentés le fonctionnement, la structure et les différents paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque et les différentes évolutions de cette technologie. Nous décrivons aussi plus en détails les différents constituants et principes de fonctionnement des cellules solaires hybrides à colorant et cellules solaires organiques à hétérojonction volumique et nous donnons quelques exemples d'applications et de produits commercialisés. Nous présentons aussi dans ce chapitre une étude bibliographique de l'état de l'art des principaux chromophores développés dans le domaine de ces deux technologies.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les travaux réalisés sur la synthèse et l'étude de nouveaux complexes organométalliques bimétalliques dissymétriques de type « push-pull », basés sur un motif donneur à base de carbazole et présentant un motif central absorbeur de lumière auxiliaire de type isoindigo et bithiophène. Ces chromophores ont été utilisés dans des cellules solaires à colorant, sur lesquelles ont été réalisées différentes étapes d'optimisations.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons tout d'abord le développement de nouveaux chromophores monométalliques symétriques et de leurs performances dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Nous présentons par la suite une étude sur l'optimisation de la morphologie de la couche active. Enfin, nous présentons un nouveau complexe organométallique bimétallique symétrique, l'étude de différents paramètres d'intégration de ce colorant à des cellules solaires organiques, ainsi que différentes méthodes d'optimisation du dispositif, tels que le recuit thermique, le « solvant vapor annealing » et les mélanges ternaires.

Références bibliographiques

- [1] “Connaissance des énergies : infos pétrole, énergie renouvelable, photovoltaïque,” can be found under <https://www.connaissancedesenergies.org/node>.
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.

Chapitre I

Cellules photovoltaïques

Principe de fonctionnement

I.1 - Généralités

I.1.1 - Contexte

L'augmentation croissante de la consommation mondiale en électricité entraîne l'apparition de nombreux problèmes liés aux principales méthodes de production d'énergie actuelles, tels qu'une importante pollution atmosphérique, des sols, des océans, la raréfaction des ressources et donc l'augmentation de leur prix, les problèmes de recyclage ou d'élimination des déchets.

Le prix Nobel de chimie Richard E. Smalley a déclaré dans une publication datant de 2005 qu'il est nécessaire de développer au maximum les méthodes de production d'énergie alternatives aux combustibles fossiles ou nucléaires, ce qui permettrait par la suite de résoudre les problèmes environnementaux et sociétaux liés à l'exploitation des ressources non-renouvelables.^[1]

Aujourd'hui encore une faible part de l'énergie produite provient de sources renouvelables (*Figure I.1*).

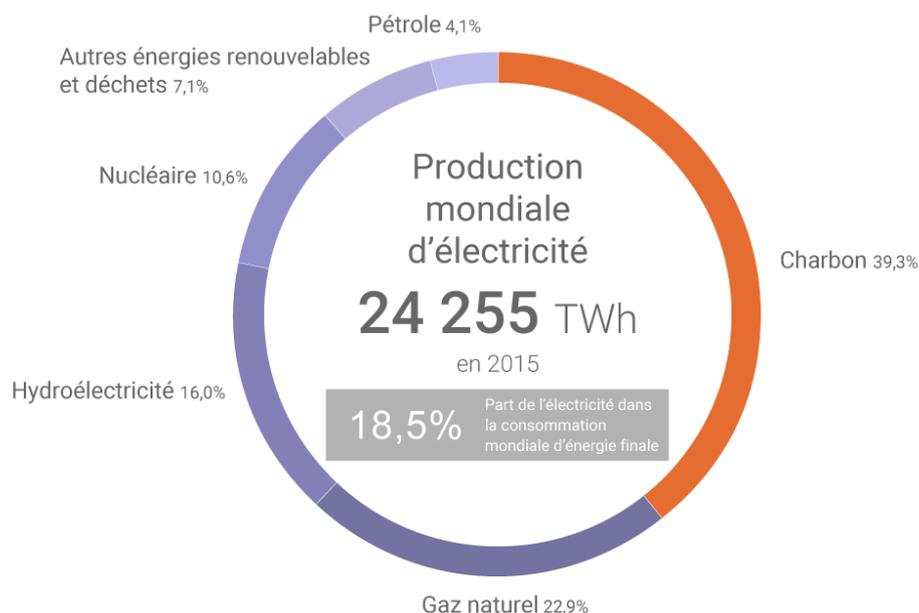


Figure I.1 Production mondiale d'énergie en 2015 pour chaque type de ressource^[2]

L'hydroélectricité est une des technologies les plus utilisées et développées en tant qu'énergie renouvelable. Suivent l'éolien et les énergies issues de la biomasse. Le secteur photovoltaïque est pour l'instant peu développé comparé aux autres énergies renouvelables (4

% des énergies renouvelables en 2015^[2]), et correspond donc à une part encore plus faible dans la production mondiale d'électricité.

Cependant l'énergie solaire est une alternative avec un réel potentiel pour remplacer les ressources d'énergies actuelles. En plus de présenter un intérêt environnemental certain, puisque c'est une technologie qui ne produit pas de déchets, ni ne rejette de gaz lors de son utilisation, elle est abondante et économiquement plus avantageuse. Certains calculs montrent qu'exploiter pleinement l'énergie solaire pourrait contribuer à couvrir la demande mondiale en énergie. En effet, le soleil envoie sur Terre une quantité d'énergie de l'ordre de 7000 fois ce que consomme l'Humanité. Ou bien encore, le soleil envoie sur la Terre en 1h autant d'énergie que ce qu'utilise l'Humanité en 1 an. Actuellement l'énergie solaire est utilisée de différentes façons : thermique avec les chauffe-eau et chauffages solaires, fours solaires, centrales solaires thermodynamiques, mais aussi par la conversion photovoltaïque consistant à transformer directement l'énergie solaire en électricité.

Aujourd'hui encore plus d'un milliard de personnes n'ont pas accès à l'électricité. L'énergie photovoltaïque serait une alternative plus qu'intéressante pour palier à ce problème des populations non reliées aux réseaux de distribution. En effet, il est possible d'équiper à faible coût les habitations avec des panneaux solaires, qui peuvent par ailleurs être adaptés aussi aux technologies nomades, facilitant ainsi l'accès à l'électricité.

Le photovoltaïque s'est développé à partir des années 1950 lors des débuts de la conquête spatiale avec la conception des premiers satellites (*Figure I.2*).



Figure I.2 Photos de la station ISS (1) d'un satellite (2) et d'un satellite FASTRAC (3)

La conversion photovoltaïque s'inspire du phénomène de photosynthèse qui a lieu chez les plantes : un électron est généré grâce à l'absorption d'un photon.

I.1.2 – La conversion photovoltaïque – Fonctionnement d’une cellule

Initialement les panneaux solaires ont été conçus à partir de matériaux inorganiques à base de silicium afin de fournir de l’électricité aux satellites. Les matériaux utilisés pour la conversion photovoltaïque sont des semiconducteurs. Il s’agit de composés à mi-chemin entre un matériau conducteur et un matériau totalement isolant. Alors que dans un matériau conducteur il y a recouvrement des bandes de conduction et de valence, pour les isolants et les semiconducteurs ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (*Figure I.3*).

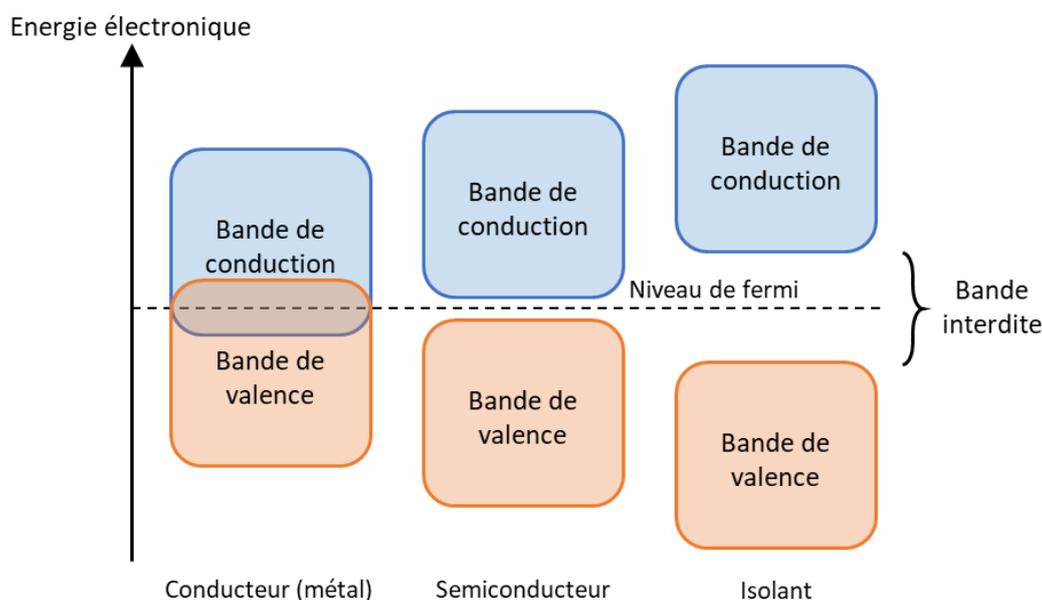


Figure I.3 Diagramme de comparaison des bandes d’énergie

Cependant pour les semiconducteurs, il est possible à un électron possédant une énergie suffisante de passer dans la bande de conduction. Dans le cas du photovoltaïque, avec les matériaux utilisés, c’est l’énergie apportée par un photon à une certaine longueur d’onde, qui permet de passer la barrière de la bande interdite. La promotion de cet électron à un plus haut niveau d’énergie laisse un « trou » qui est considéré comme une charge opposée positive et qui reste liée à l’électron. Pour séparer les deux entités de cette paire « électron-trou » ou exciton, il faut appliquer un champ électrique. Cela est possible en mettant en contact deux semiconducteurs dopés p et n, afin de créer une jonction p-n. Pour le silicium il peut s’agir par exemple d’un dopage p au bore, et d’un dopage n au phosphore. Lorsque chaque semiconducteur est relié à un circuit extérieur, le champ électrique permet la séparation des charges, et l’électron va pouvoir migrer dans le matériau puis le circuit, ce qui crée un courant électrique (*Figure I.4*). La formation d’une jonction p-n conduit à l’apparition d’une zone de déplétion et

d'un champ électrique à l'interface ce qui favorise la séparation de la paire électron-trou et limite ainsi les phénomènes de recombinaison.

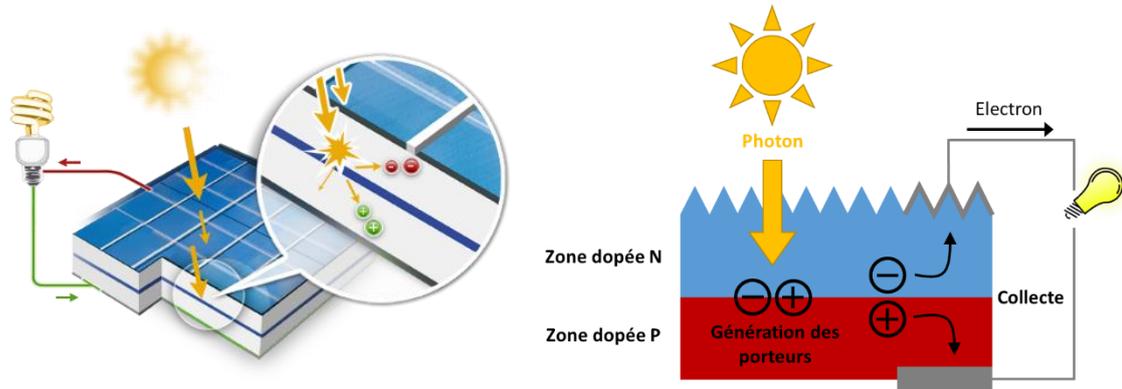


Figure I.4 Illustrations de la conversion photovoltaïque dans un système à jonction p-n

I.1.3 – Caractérisations et paramètres de cellules solaires

Les cellules solaires sont testées en laboratoire à l'aide d'un simulateur solaire en prenant en compte les paramètres standards d'irradiation. En effet, la quantité de lumière et le profil du spectre lumineux varient selon l'altitude. C'est ainsi qu'en 1982 et après révision en 2003, l'ASTM (American Society for Testing and Materials) promulgue le standard ASTM G173-03, devenu la norme IEC 60904-3 Ed. 2 en 2008, correspondant à la norme internationale ISO 9845-1. Ce standard correspond à une illumination sous un spectre AM 1.5 (*Air Mass 1.5*) à une densité de puissance de 1 kW/m² (ou *1 soleil*) (Figure I.5). Avant l'arrivée dans l'atmosphère les rayons lumineux ne rencontrent rien, mais ils sont absorbés en partie lors de leur traversée dans l'atmosphère.

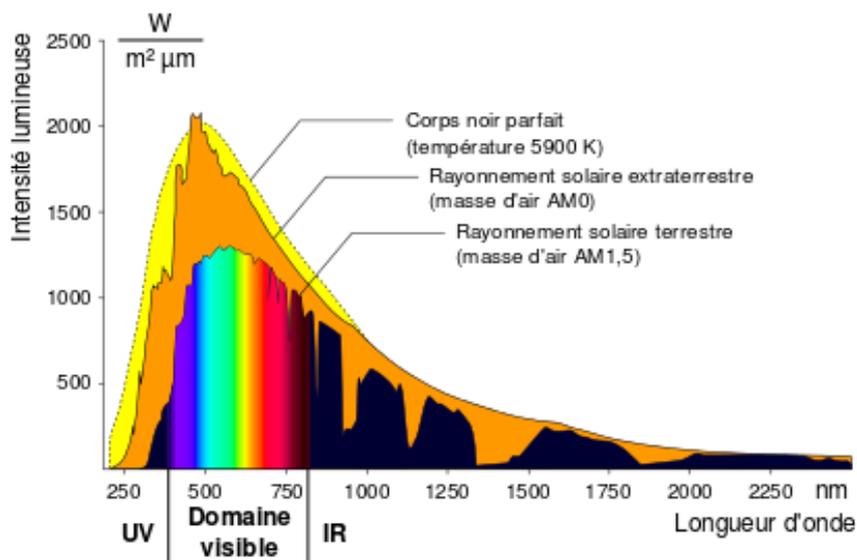


Figure I.5 Spectre lumineux du soleil dans l'espace (AM 0) et l'atmosphère (AM 1,5)

Lorsque le soleil est au zénith avec de bonnes conditions atmosphériques, l'absorption étant seulement due à l'atmosphère, on considère une illumination AM 1. Pour une irradiation AM 1.5, on considère que les rayonnements solaires ont traversé 1,5 fois l'atmosphère, ce qui correspond à un angle de $48,2^\circ$ par rapport au zénith. AM 0 correspond donc à un rayonnement récolté avant l'atmosphère. Entre autres, ce standard décrit aussi l'irradiation d'un dispositif incliné de 37° par rapport au sol, et prend en compte la totalité des rayonnements : les rayons directs provenant du soleil, ceux diffusés ou réfléchis par albédo.

L'absorption est généralement due aux gaz présents dans l'atmosphère, tels que H_2O , O_3 , O_2 , CO_2 , etc. Ainsi un simulateur calibré avec ces paramètres permet de réaliser les caractérisations et mesures de performances de cellules solaires. Ainsi, la principale caractérisation consiste à enregistrer une courbe $J(V)$ sous illumination AM1.5G.

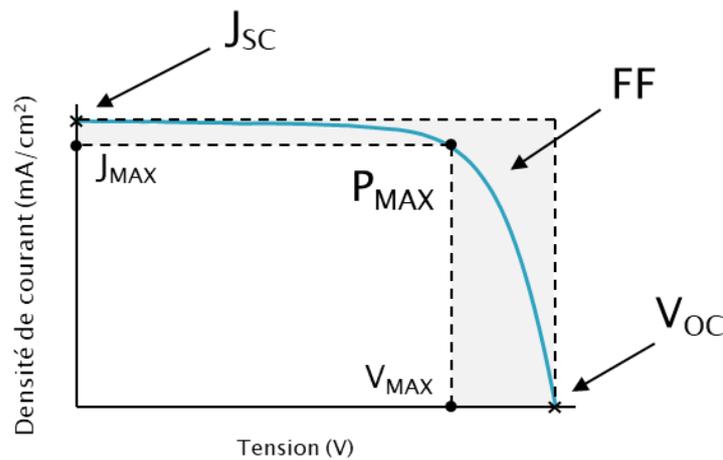


Figure I.6 Courbe courant-tension sous illumination AM 1.5

La *Figure I.6* présente un exemple de courbe $J(V)$ où sont représentés les différents paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque et permettant de calculer le rendement de conversion η .

- **La densité de courant de court-circuit (J_{SC})**

Cette valeur correspond à la quantité de courant qui traverse une unité de surface de la cellule lorsqu'aucun champ externe n'est appliqué, ce qui équivaut à une tension nulle. Ainsi les transporteurs de charges migrent uniquement à cause du champ interne. Elle traduit l'efficacité de génération et d'extraction des porteurs libres, et dépend donc des phénomènes de recombinaison. Elle dépend aussi de l'intensité lumineuse incidente et des propriétés optiques du dispositif et de la couche active.

- **La tension de circuit ouvert (V_{oc})**

Ce terme est défini comme la valeur de tension aux électrodes quand la densité de courant est nulle, ce qui correspond à un circuit ouvert non connecté. Cette valeur est reliée au type de matériaux utilisés, notamment à leurs niveaux d'énergie, mais aussi à l'injection des charges et donc à la qualité des contacts et des interfaces, et aussi au nombre de recombinaisons des charges. Sa valeur théorique correspond à la différence des niveaux de Fermi à chaque électrode.

- **La puissance maximale (P_{max})**

La puissance maximale, notée P_{max} , correspond à la puissance maximale fournie par la cellule solaire. Elle est calculée comme étant le produit entre le courant maximal J_{max} et la tension maximale V_{max} .

$$P_{max} = J_{max} \times V_{max}$$

Ainsi graphiquement elle correspond au rectangle de plus grande surface sous la courbe $I(V)$, soit le rectangle blanc sur la *Figure I.6*. La puissance idéale correspond plutôt au produit entre le J_{sc} et la V_{oc} , ce qui sur le graphique rajoute l'aire en gris au rectangle blanc.

- **Le facteur de forme (fill factor, FF)**

Le facteur de forme correspond à l'écart entre le cas idéal et la mesure réalisée. Il correspond au rapport entre la puissance maximale délivrée et la puissance idéale (aire colorée sur *Figure I.6*).

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

Il est influencé par de nombreux facteurs, comme ceux modifiant le J_{sc} ou la V_{oc} . Mais il traduit aussi l'efficacité d'extraction des porteurs de charges et de leur mobilité, et est impacté par la présence de différents types de résistances (contacts, recombinaisons, matériaux...) ou de courant de fuite.

- **Rendement de conversion (η)**

Le rendement de conversion photovoltaïque est le paramètre le plus représentatif du fonctionnement d'un dispositif qui témoigne de son efficacité globale. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale et la puissance d'irradiation incidente (P_i).

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

Pour caractériser un matériau actif lors de son utilisation dans une cellule solaire, il est possible de mesurer son efficacité avec un autre paramètre permettant aussi de calculer d'une autre façon le courant J_{sc} : **le rendement quantique externe** (EQE pour « External Quantum Efficiency»), appelé aussi IPCE (Incident Photon-to-current Efficiency). Cette valeur correspond au rapport entre le nombre d'électrons générés dans le circuit et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée et est définie de la manière suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{J_{sc}/q_e}{\phi(\lambda)/E} = \frac{J_{sc}}{\phi(\lambda)} \times \frac{hc}{q_e \lambda}$$

où λ est la longueur d'onde (nm), J_{sc} la densité de courant de court-circuit ($A \cdot cm^{-2}$), $\phi(\lambda)$ le flux incident de photons à la longueur d'onde λ ($W \cdot cm^{-2}$), h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière ($m \cdot s^{-1}$) et q_e la charge électronique (C).

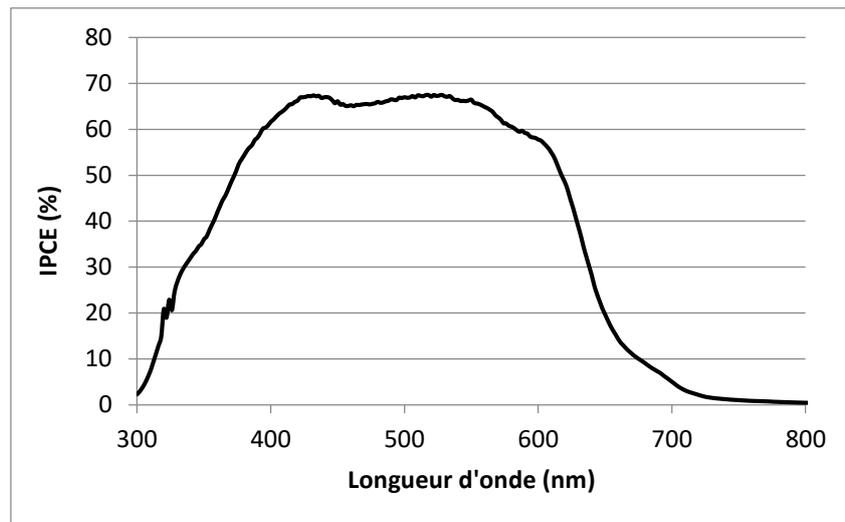


Figure I.7 Courbe IPCE d'une cellule photovoltaïque

Le rendement quantique externe (EQE ou IPCE) permet de traduire la contribution du matériau à l'efficacité à une longueur d'onde définie (*Figure I.7*). Une autre valeur pouvant être aussi intéressante est le rendement quantique interne (IQE) qui compare le nombre d'électrons générés par rapport au nombre de photons *absorbés*, ce qui correspond à l'EQE en s'affranchissant des pertes dues à la réflexion ou la transmission.

L'IPCE permet de déterminer, en regardant la forme du graphique, l'influence sur l'efficacité des phénomènes de recombinaison proches de la surface qui la réduisent à faibles longueurs d'ondes, ou bien l'effet de passivation de la surface arrière, qui affectant la génération des porteurs de charges diminue la contribution à hautes longueurs d'onde. Une faible longueur de diffusion influe sur la probabilité de collecte de charges dans la couche active, ce qui réduit le rendement aux longueurs d'onde intermédiaire. Dans un cas idéal, le graphique devrait être un rectangle.

I.1.4 - Evolution de la technologie des cellules photovoltaïques

Depuis 1976 sont répertoriées les meilleures efficacités mesurées dans des laboratoires test reconnus par la NREL. Le graphique suivant permet d'observer l'évolution des différentes technologies de cellules photovoltaïques (*Figure I.8 et Annexes*). Depuis environ 2010 il y a un important regain d'intérêt pour le photovoltaïque, ainsi qu'un développement et une augmentation rapides des efficacités de certains types de dispositifs. A ce jour, les meilleurs rendements sont obtenus avec les matériaux inorganiques, mais on peut remarquer une évolution très rapide de certaines technologies émergentes telles que les cellules solaires à base de pérovskite ou à quantum dots. Une estimation indique qu'en recouvrant 1 % de la surface de la Terre avec des panneaux solaires convertissant 10 % de la lumière reçue, la quantité d'énergie produite serait équivalente à la consommation mondiale en énergie.

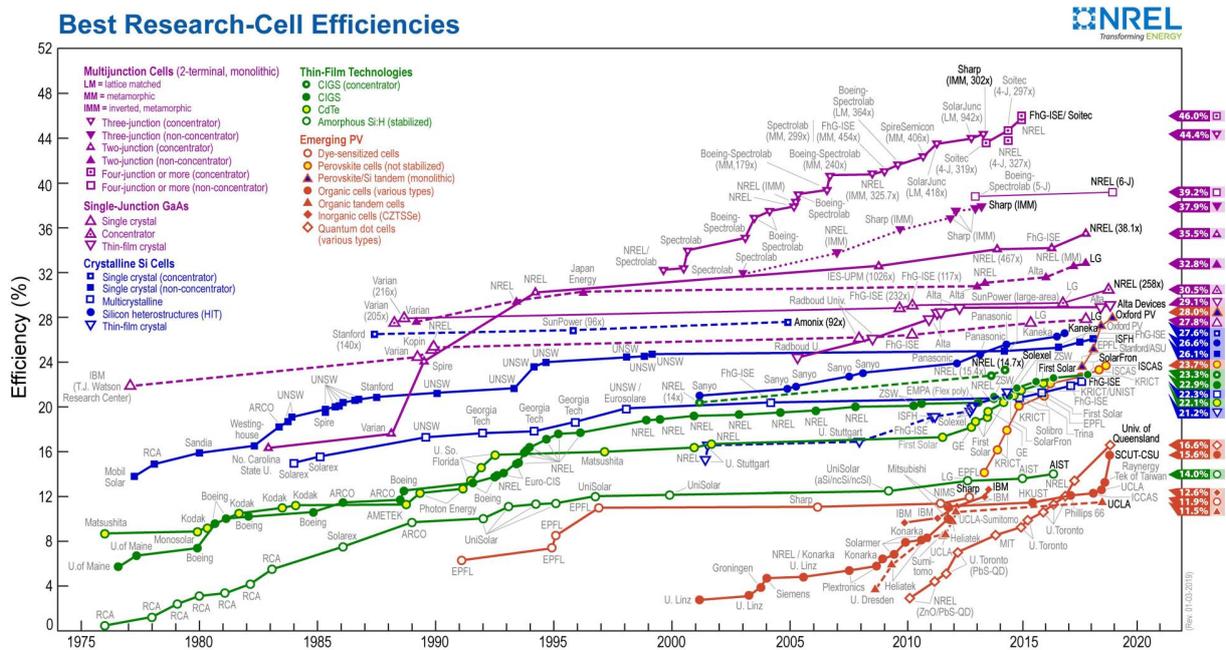


Figure I.8 Comparaison des meilleures efficacités obtenues en laboratoire^[3]

Ce nouvel intérêt dans la recherche correspond à l'augmentation rapide du nombre d'installations liée au développement de la filière photovoltaïque dans de nombreux pays à partir de 2005.^[4]

Dans le domaine du photovoltaïque, on distingue généralement trois générations de cellules photovoltaïques. Tout d'abord ont été développées les technologies de panneaux solaires à base de silicium mono- ou polycristallin. La deuxième génération correspond au développement de panneaux solaires en couches minces. La troisième génération regroupe les technologies émergentes correspondant à différents types de cellules solaires : les cellules à colorant, les cellules solaires organiques, les cellules à base de pérovskite ou de quantum dots, les cellules à multi-jonctions (ou tandem) ou bien encore les cellules solaires à concentration.

- Les cellules solaires de première génération

Il s'agit des panneaux solaires commerciaux les plus commercialisés actuellement. Ils sont constitués soit d'un bloc monocristallin ou bien polycristallin de silicium (*Figure I.9*).

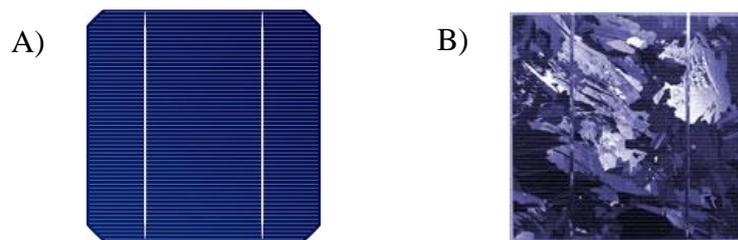


Figure I.9 Photographies d'une cellule solaire à silicium (A) monocristallin et (B) polycristallin

Pour fabriquer une cellule solaire à silicium monocristallin, le silicium en fusion est placé dans un creuset cubique, et le refroidissement est strictement contrôlé pour obtenir un seul cristal hautement pur. Le cube est découpé afin d'obtenir de fines plaques qui sont traitées puis dopées. Ces cellules conduisent aux modules photovoltaïques commerciaux avec le rendement le plus élevé, d'environ ~20 %. Le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, mais le procédé de fabrication coûte cher car il faut raffiner, purifier et cristalliser le silicium. Cependant on obtient un des plus hauts rendements, pour une durée de vie d'environ 35 ans. Un autre problème en plus du coût est que les panneaux solaires chauffent durant leur utilisation. Ceci provient du fait que les électrons lors du retour à l'état fondamental se déséxcitent à partir de niveaux d'énergie plus bas, donc à des longueurs d'onde plus haute dans l'infrarouge. Or la hausse de la température entraîne une diminution des performances du

panneau solaire. Pour obtenir des cellules solaires à silicium polycristallin, le refroidissement après fusion est réalisé dans des creusets à fond plats, mais il y a formation de plusieurs cristaux, ce qui crée des motifs bleus. Le prix en devient plus intéressant, mais les performances sont plus faibles (~15%). Cela est dû à des défauts liés à la présence de joints de grains entre les cristaux, ces derniers n'étant pas orientés de la même façon. Un autre inconvénient des panneaux silicium est qu'ils doivent recevoir un éclairage direct et suffisant pour atteindre un bon niveau de fonctionnement.

- Les cellules solaires de deuxième génération

Cette génération concerne les cellules solaires dites en couche-mince. L'intérêt est d'utiliser moins de matière car la couche active est très fine, ce qui permet aussi d'utiliser des substrats souples et d'alléger le dispositif. De plus ces cellules solaires sont moins influencées par l'orientation et la diminution de l'éclairage. On retrouve des cellules solaires à silicium amorphe (*Figure I.10-A*), mais aussi avec des matériaux tels que le tellure de cadmium (CdTe) (*Figure I.10-B*). Néanmoins du fait de la toxicité du cadmium, des cellules CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium) ont été développées avec succès (*Figure I.10-C*).

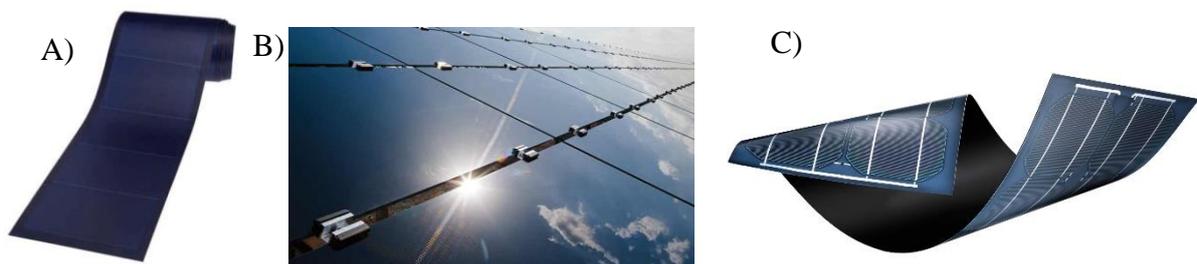


Figure I.10 Exemples de cellules solaires de seconde génération^[6b-d]

Malgré des caractéristiques intéressantes, la commercialisation de cette technologie est limitée à cause de rendements globalement plus faibles, une durée de vie plus courte, l'utilisation dans certains cas de matériaux rares, chers ou toxiques. Les cellules CIGS sont celles qui présentent les rendements les plus élevés actuellement pour les couches minces inorganiques commerciales (entre 9 - 11 %).

Durant les dernières années cependant, les rendements d'efficacité ont été beaucoup améliorés pour dépasser les 20 % pour les cellules CdTe^[5,6a] et CIGS^[6a,7], presque de quoi concurrencer les cellules au silicium cristallin.

- Les cellules solaires de troisième génération

Dans cette catégorie sont classées les technologies telles que les cellules solaires organiques (*Figure I.11-A* et *B*) ou hybrides à colorant (*Figure I.11-C*), les cellules à concentration (*Figure I.11-D*), les cellules à multijonction (*Figure I.11-E*), mais on peut observer l'apparition de technologies plus récentes, émergentes telles que les cellules solaires à pérovskites, à quantum dots, etc.^[3,6a,8]

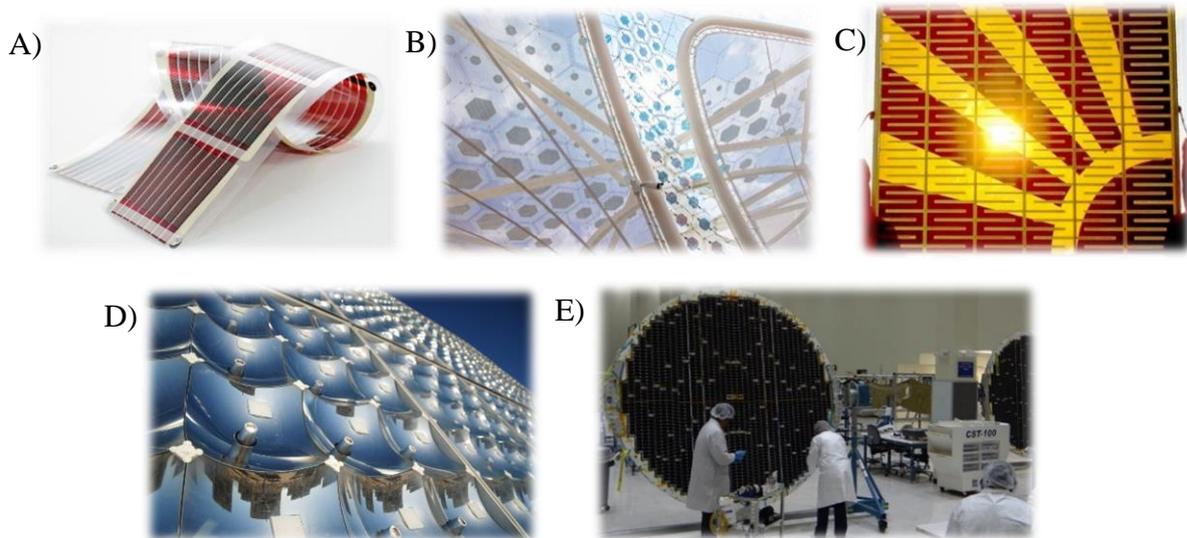


Figure I.11 Exemples de cellules solaires troisième et dernières générations^[6e-1]

Actuellement **les cellules à multijonction** présentent les taux les plus élevés de conversion, soit actuellement 38 %. Cette technologie est surtout utilisée pour des applications spatiales. Elle consiste en l'assemblage de plusieurs couches de semiconducteurs, ce qui permet de bénéficier d'une plus large gamme d'absorption de la lumière. Pour en réduire le prix en réduisant la taille du dispositif, les cellules multijonctions ont été adaptées aux **cellules à concentration**, dans lesquelles la lumière est concentrée à l'aide de miroirs et de lentilles. Cela permet d'obtenir des illuminations jusqu'à plus de 1000 soleils (1 soleil correspond à une luminosité incidente de 1 kW/m²), et donc d'augmenter encore le rendement de conversion jusqu'à un record actuel de 46 % pour une cellule solaire à 4 jonctions, sous 508 soleils.^[3,6a,9]

Pour **les cellules organiques** (*OPV* pour Organic Photo-Voltaic), ou toutes les autres technologies utilisant des molécules organiques, la conversion photovoltaïque est différente. Dans les cellules à jonction p-n, la séparation de charge résulte d'un champ interne dû à la présence de la jonction entre deux matériaux inorganiques similaires dopés p ou n. Les caractéristiques dépendent des niveaux des bandes de conduction et de valence des matériaux

dopés. Dans une cellule organique ou à colorant, sont considérés les niveaux des orbitales HOMO et LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital – Lowest Unoccupied Molecular Orbital), et il n'existe pas de jonction p-n et donc pas de zone de déplétion. Dans ce cas deux matériaux différents sont utilisés, l'un possède un caractère donneur d'électrons et est conducteur de trous, l'autre présente un caractère accepteur d'électrons et est conducteur d'électrons. Les composés utilisés sont des polymères organiques, ou bien de petites molécules. Dans une cellule à colorant, le chromophore est greffé sur un oxyde semiconducteur.

Ces cellules solaires présentent plusieurs avantages, tels que la possibilité de déposer la couche active par voie liquide, ce qui permet une fabrication plus aisée et plus économique. De plus par des techniques simples d'impression, il est possible de les produire rapidement et en grande quantité, tout en contrôlant facilement la mise en forme. Cela permet de diversifier les applications de la technologie photovoltaïque, notamment au profit de l'électronique nomade.

De nouveaux types de matériaux ont été développés tels que les **perovskites hybrides**. Il s'agit de nanocristaux de structure ABX_3 , les plus étudiés ayant une formule de type $CH_3NH_3PbX_3$ par exemple, qui sont intégrés dans un dispositif inspiré des cellules à colorant. Depuis 2012, ce nouveau type de cellules solaires a connu l'un des développements les plus rapides, et promet l'accès à des rendements très élevés, ce qui explique l'engouement pour cette technologie. En effet, en 5 ans l'efficacité de ces cellules solaires est passée de ~10 % à 22,8 %.^[3,10] Les problèmes majeurs de ce type de cellules solaires sont l'utilisation de matériaux inorganiques toxiques tel que le plomb et une stabilité jusqu'ici limitée due à une très forte sensibilité à l'humidité et aux variations de température.^[10] Cependant des résultats récents ont montré la possibilité d'augmenter sensiblement la stabilité, tout en gardant de bons rendements.^[11]

Enfin ces dernières années ont vu l'émergence des cellules solaires à « **quantum dots** » (boîte quantique). Il s'agit de nanocristaux semiconducteurs ayant un comportement spécifique, proche de celui d'un atome (ils sont aussi appelés atomes artificiels). Du fait de leur faible taille, ils ont pour caractéristique de confiner leurs électrons et leurs trous, et présentent donc des états d'énergie discrets. Cela permet notamment de jouer sur les propriétés optiques et électroniques, uniquement en modifiant la taille, la forme ou la composition des nanocristaux. Développés jusqu'ici surtout dans les diodes électroluminescentes (écrans QLED...), l'évolution du rendement de conversion est aussi très rapide.

Dans le cadre de ce manuscrit, seules les cellules solaires organiques et hybrides à colorant, sur lesquelles se sont focalisées nos recherches, seront décrites plus en détails.

I.2 – Les cellules solaires à colorant

I.2.1 – Structure et principe de fonctionnement

Les cellules solaires à colorant (ou DSSC : *Dye-Sensitized Solar Cells*) sont constituées d'une couche mésoporeuse d'un oxyde de semiconducteur, sensibilisé par un chromophore, déposés sur un substrat transparent et conducteur. Le schéma suivant représente la vue en tranche des différentes parties d'une cellule (*Figure I.12*).

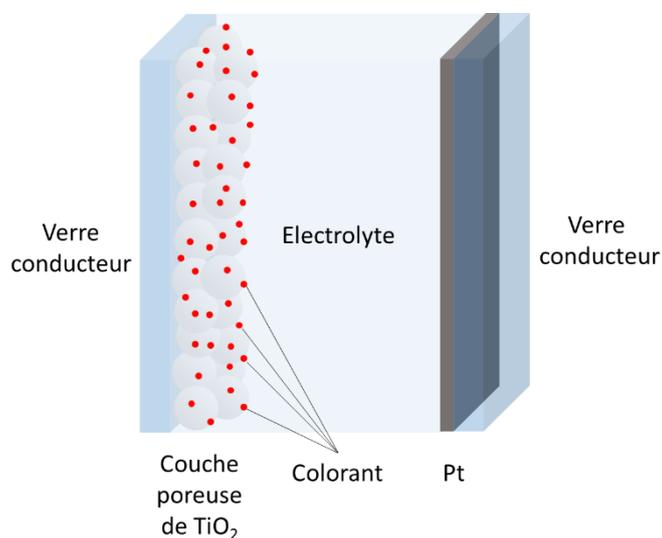


Figure I.12 Structure d'une cellule solaire à colorant

Ce type de cellule peut être considéré comme hybride puisqu'elle intègre un colorant organique, ou organométallique, en association avec un oxyde métallique semi-conducteur. La *Figure I.13* montre le principe de fonctionnement de la cellule par représentation des niveaux d'énergie. La conversion photovoltaïque a lieu de la manière suivante :

Après absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au *gap* énergétique, le colorant se retrouve dans un état excité et un électron est alors promu de la HOMO vers la LUMO, d'où il est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cet électron migre ensuite dans le circuit électrique externe, via l'oxyde conducteur de l'électrode transparente, et revient par la contre-électrode, transparente elle aussi. Un médiateur redox est utilisé afin de régénérer le colorant. Il s'agit d'un électrolyte contenant un couple redox, tel que I^-/I_3^- . Celui-ci après oxydation par le colorant, est réduit à son tour à la contre-électrode.

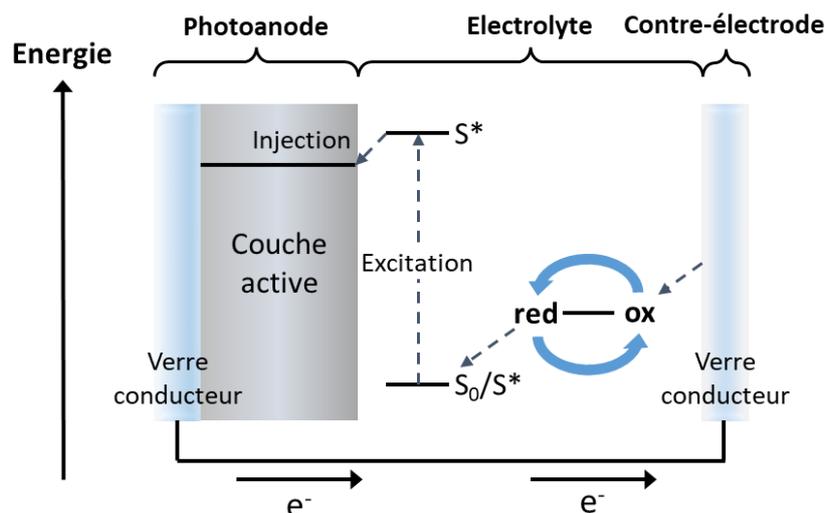


Figure I.13 Schéma énergétique du fonctionnement d'une cellule à colorant

Comme décrit sur la Figure I.13, une cellule est constituée de :

Une **photoanode**, composée d'un substrat transparent sur lequel sont déposés un oxyde conducteur transparent (TCO : Transparent Conductive Oxide) et une couche d'un oxyde semi-conducteur transparent sensibilisé par un chromophore. Le substrat doit être le plus transparent et conducteur possible, soit une transmission supérieure à 80 % et une résistance inférieure à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Les matériaux utilisés sont surtout de l'oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO (Indium Tin Oxide), ou bien l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ ou FTO (Fluoride Tin Oxide),^[12] déposés sur du verre ou un polymère transparent tel que le polyéthylène téréphtalate. Le choix des matériaux dépend du type de fabrication de la cellule solaire et des autres matériaux utilisés. En effet dans notre cas, l'oxyde semi-conducteur utilisé est le TiO_2 . Or celui-ci doit subir un recuit thermique à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de le fritter et d'améliorer les contacts électroniques. C'est pour cela qu'un substrat en verre est préféré à un substrat plus sensible aux hautes températures tels que les substrats polymères.

Pour ce qui est de l'oxyde conducteur, l'ITO est plus transparent que FTO, et peu résistant. Cependant la résistance de l'ITO augmente fortement après traitement thermique à une température supérieure à 300°C , ce qui n'est pas le cas du FTO, qui en plus est moins cher. En effet, à une température excédant 300°C , de l'oxygène de l'atmosphère se retrouve piégé dans l'ITO, ce qui diminue la densité des porteurs de charges, et donc drastiquement l'efficacité.^[13] Ainsi lorsque l'étude se porte sur le colorant, il est plus intéressant d'utiliser un substrat en verre avec une couche de FTO, ce qui permet le traitement thermique à 500°C , afin

d'optimiser les rendements. L'ITO sera donc utilisé plutôt pour les substrats souples comme le polyéthylène téréphtalate (PET), ou bien le polyéthylène naphthalate (PEN).^[14,15]

L'**oxyde métallique semi-conducteur** est sensibilisé par un chromophore et permet la collecte puis le transport des électrons jusqu'à l'électrode transparente. Lors de la fabrication d'un dispositif cette partie est déposée en quatre étapes, qui correspondent à un traitement et une application d'une couche différente de TiO₂.

Tout d'abord le substrat verre-FTO est traité dans une solution aqueuse de TiCl₄, afin de former une couche dense de TiO₂, ce qui permet par la suite d'améliorer l'adhésion des nanoparticules de TiO₂ sur FTO et aussi d'éviter les recombinaisons liées au contact entre le FTO et l'électrolyte.^[16]

La couche suivante est dite couche active et est constituée de nanoparticules de TiO₂ de type anatase de 20 nm environ. Cette couche mésoporeuse d'une épaisseur de l'ordre de 9 μm est sensibilisée par la grande majorité des molécules de colorant, elle est transparente et possède une très grande surface spécifique.

Ensuite est déposée une couche de TiO₂ constituée de nanoparticules de l'ordre de 400 nm. Cette couche appelée couche diffusante va permettre de récupérer, en les rediffusant, les photons non absorbés par la couche active. Cela est dû à la taille plus importante des nanoparticules de cette couche qui n'est plus transparente mais blanche, et qui présente un caractère diffusant des photons.^[17] Bien que des molécules se greffent sur cette couche, la majorité de la conversion a lieu dans la couche active.

La dernière étape consiste en un deuxième bain de TiCl₄. Cette étape permet d'augmenter les performances de la cellule, car bien qu'elle diminue la surface spécifique de la couche active, la quantité de TiO₂ et la rugosité augmentent, ce qui permet de greffer plus de molécules et donc d'augmenter le courant.^[18]

Le **chromophore ou colorant** photosensibilise l'oxyde métallique semiconducteur en absorbant un photon, libérant ainsi un électron dans le circuit. En plus de sa capacité à absorber les photons, le colorant doit satisfaire plusieurs conditions pour pouvoir être utilisé dans ce type de système. Il faut tout d'abord que ses niveaux HOMO et LUMO correspondent bien aux niveaux d'énergie du semiconducteur et de l'électrolyte. Ainsi la LUMO doit être supérieure à la bande de conduction du semiconducteur afin d'avoir une force motrice suffisante pour une injection efficace des électrons. De même, la HOMO doit être inférieure au potentiel redox de

l'électrolyte, pour bénéficier aussi d'une force motrice efficace pour régénérer le colorant. Celui-ci doit aussi pouvoir se fixer grâce à une liaison forte à la surface du TiO_2 pour réduire la résistance d'interface et empêcher qu'il ne se décroche. De plus l'électron doit pouvoir être séparé du trou et injecté rapidement pour éviter les recombinaisons. Son spectre d'absorption doit correspondre le plus possible au spectre d'émission du soleil, et donc avoir un maximum d'absorption dans le visible et éventuellement dans les infrarouges, là où se trouve le maximum d'émission comme le montre le spectre de la *Figure I.5*. Enfin celui-ci doit être le plus stable possible, c'est à dire avoir une durée de vie jusqu'à 20 ans.^[17]

Parmi les colorant étudiés, on trouve notamment les complexes de métaux de transition et les colorants tout organique de type « push-pull ».^[17]

L'**électrolyte** a pour rôle de régénérer le colorant quand un électron est injecté dans le semiconducteur. Celui-ci doit respecter différents critères afin de ne pas réduire les performances en diminuant par exemple la V_{OC} , la J_{SC} ou bien le FF. Ainsi l'électrolyte doit pouvoir transporter efficacement les électrons de la contre-électrode à la photoanode, et régénérer le colorant. Il doit avoir de bons contacts d'interface avec les autres éléments et dans le cas d'un électrolyte liquide, il ne doit pas être trop volatil. Il doit être stable à long terme et doit être le moins réactif possible pour ne pas réagir et dégrader les autres éléments et surtout le colorant. Il doit aussi absorber le moins possible dans la gamme d'absorption du colorant.

Les électrolytes peuvent être classés en trois type : liquide, quasi-solide, solide, et peuvent aussi être différenciés par leur composition. Plusieurs types de solvants sont utilisés pour les électrolytes, tels que des alcools (comme l'éthanol), des nitriles (valeronitrile, propionitrile, acétonitrile, etc.), esters, lactones, mais aussi l'eau.^[19,20] Le solvant a un rôle très important et une forte influence sur les caractéristiques de la cellule. Ainsi il ne doit pas être trop volatil, il doit être stable et inerte pour ne pas réagir avec les différents éléments de la cellule, avoir une constante diélectrique adaptée au médiateur redox et donc assez élevée pour dissoudre suffisamment et maintenir complètement l'état dissociés des sels. Il ne doit pas non plus désorber le colorant de la photoanode de TiO_2 , ou dissoudre le matériau utilisé pour sceller la cellule, être le moins toxique et moins cher possible. Il est nécessaire de faire attention au caractère acide-base du solvant (électro-accepteur ou donneur) et privilégier un caractère accepteur (acide), afin d'éviter des phénomènes à la surface du TiO_2 ou d'interaction avec le solvant pouvant diminuer les performances. Une alternative aux solvants organiques qui sont souvent volatils ou pas suffisamment stables, est d'utiliser des liquides ioniques avec lesquels

il n'y a pas du tout ce genre d'inconvénients. Cependant en contrepartie, ils sont plus visqueux, et du fait de leur propre nature, ils interagissent avec les différentes espèces dissoutes et peuvent donc influencer fortement les performances. Ils peuvent aussi être utilisés en association avec des solvants organiques.^[19,20]

Un autre élément très important de l'électrolyte est le médiateur redox qui a pour rôle de régénérer le colorant, et qui est lui-même régénéré à la contre-électrode, quand les électrons reviennent du circuit externe, ce qui permet de fermer complètement le circuit de la cellule. La tension V_{OC} maximum correspond à la différence entre le niveau de Fermi de l'oxyde de métal semiconducteur transparent et le potentiel électrochimique du couple redox du médiateur. Il est donc responsable du transport des charges de la contre-électrode à la photoanode. La densité de courant J_{SC} dépend du processus de diffusion des porteurs de charge, qui peut être influencé par la taille de la molécule ou ion du médiateur redox, de la viscosité du solvant, ou bien de la concentration en médiateur. Le système le plus utilisé est le système iode/iodure, avec le couple I/I_3^- , qui est le plus adapté dans la plupart des cas. Les inconvénients de ce système sont la volatilité du diiode I_2 , le fait qu'il absorbe une partie du spectre visible de la lumière et qu'il a un caractère corrosif vis-à-vis des constituants de la cellule. D'autres médiateur rédox ont par la suite été développés, tels que le système bromure/tribromure Br^-/Br_3^- qui présente un potentiel d'oxydation plus positif (1.1 V vs ENH) que le système iodure/triodure (0.35 vs ENH).^[21] Cela permet d'obtenir des V_{OC} plus élevées, mais peu de colorants sont compatibles ce qui limite son utilisation et son développement. Des pseudo-halogènes ont été aussi étudiés tels que $SCN^-/(SCN)_3^-$ ou $SeCN^-/(SeCN)_3^-$,^[22,23] présentant aussi des potentiels redox plus élevés, mais leur plus faible stabilité limite aussi leur développement. Des alternatives ont été aussi étudiées, pour éviter les systèmes corrosifs à base d'halogènes. Il s'agit de médiateurs de systèmes récemment développés à base de dérivés soufrés, les système disulfure/thiolate, dont le couple redox correspond à un anion moléculaire soufré et son dimère.^[24,25] Ce type de système semble prometteur, mais il est nécessaire d'en améliorer la stabilité.

Un autre type de médiateur rédox très prometteur et montrant plusieurs avantages sont les complexes métalliques, particulièrement les complexes de cobalt $Co(II)/Co(III)$.^[26,27] Il s'agit d'un système à un électron, et les recombinaisons entre TiO_2 et le complexe sont plus rapides que pour le système à base d'iode, mais ils ont l'avantage d'être non-volatil, non corrosif, ils absorbent faiblement dans le visible et en modifiant les ligands il est possible d'en modifier facilement les caractéristiques et de pouvoir moduler leur potentiel redox. Un autre inconvénient est que la plupart des électrolytes à base de cobalt sont plus visqueux. Enfin

d'autres médiateurs redox inspirés des complexes de cobalt ont été testés, tels que les complexes de nickel Ni(III)/Ni(IV),^[28] de cuivre Cu(I)/Cu(II),^[29,30] ou bien encore les ferrocènes Fc/Fc⁺.^[31]

Un autre élément pour améliorer les performances est l'ajout d'additifs. Le premier à avoir été utilisé est la tert-butylpyridine (TBP), par Grätzel et al. en 1993, ce qui a permis d'augmenter la V_{OC} et donc les performances.^[32] La TBP aurait plusieurs effets, comme de réduire de 10 à 100 fois le taux de recombinaison des électrons,^[33] ou encore rendre la bande de conduction du TiO₂ plus négative.^[34] L'addition d'ions tels que Li⁺ peut avoir aussi une incidence sur les performances. Celui-ci en s'adsorbant et en s'intercalant rend la bande de conduction de TiO₂ plus positive, mais augmente le taux d'injection des électrons de l'état excité du colorant vers la bande de conduction, ce qui augmente la J_{SC} . L'intercalation affecte aussi les phénomènes de recombinaison et de transport des électrons. Le guanidinium thiocyanate permet aussi d'augmenter le V_{OC} par passivation de la surface de TiO₂.^[20] Ce dernier peut être mis en association avec des dérivés N-méthyl-imidazole, ou iodure d'imidazolium, afin d'augmenter encore plus les performances.

Comme les électrolytes liquides présentent plusieurs inconvénients, comme des possibles fuites ou évaporation du solvant, dégradation du colorant, corrosion des électrodes ou bien encore une nécessité de sceller la cellule de façon suffisante, des alternatives ont été étudiées, telles que l'utilisation d'électrolyte quasi-solides. Ces électrolytes peuvent être déclinés en plusieurs catégories, tels que les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, les polymères composites ou les liquides ioniques. Ces composés présentent des caractéristiques propres aux liquides mais aussi aux solides, tels que les propriétés de diffusion et de conductivité des liquides, mais aussi la cohésion des solides. Ils sont fabriqués en solidifiant des électrolytes liquides avec des agents gélifiants.^[35-37]

Les électrolytes quasi-solides n'étant pas encore suffisamment stables, à cause de la présence de liquide, des électrolytes complètement solides ont été développés. Il s'agit surtout de conducteurs ioniques, des matériaux inorganiques ou organiques transporteurs de trous. Malgré des inconvénients comme éventuellement une plus faible diffusion des charges, les cellules à colorant solides à base de pérovskites présentent des efficacités records.^[3]

Le dernier élément de la cellule est la **contre-électrode** par laquelle reviennent les électrons injectés dans le circuit externe. Constituée principalement d'un matériau conducteur, son rôle est de collecter les électrons mais aussi de catalyser la réduction de l'électrolyte. Un verre conducteur FTO recouvert de platine est le système le plus souvent utilisé compte tenu

des bonnes propriétés de conduction et réduction de ces matériaux. De plus le platine est l'élément le moins sensible à la corrosion due à l'électrolyte. Le platine est déposé par différentes méthodes, notamment par réduction électrochimique, décomposition thermique de H_2PtCl_6 , « sputtering » ou encore « electron beam evaporation ».^[38] La méthode la plus employée reste cependant le traitement thermique pour sa rapidité et sa simplicité. Cependant pour pouvoir fabriquer une cellule souple il faut utiliser d'autres conducteurs et substrats. De plus, étant des matériaux coûteux, d'autres alternatives ont été développées.

Pour ce qui est des substrats flexibles, le polytéraphthalate d'éthylène (PET) ou le polynaphtalate d'éthylène (PEN) sont les plus utilisés.^[39,40] Des substrats métalliques peuvent aussi remplacer le substrat en verre pour améliorer les propriétés de conduction, mais ils ne sont pas transparents et sont sensibles à la corrosion par l'électrolyte.^[38,41] Pour remplacer le platine, de nombreux matériaux de différents types sont étudiés, notamment d'autres métaux tels que le titane, l'iridium, l'or, l'argent, etc. ou bien des polymères conducteurs tels que le PEDOT (poly(3,4-éthylène dioxythiophène))^[42] dopé au polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS)^[43] ou au polytoluène sulfonate (PEDOT-TsO),^[43] ou encore les polymères de type polyaniline^[39,44] ou polypyrrole.^[45] Les contre-électrodes à base de carbone ont aussi été largement développées, notamment pour les nombreux avantages que ces matériaux présentent, comme un faible coût, une grande surface spécifique, une forte activité catalytique, une bonne conductivité électrique, une bonne stabilité thermique, une grande résistance à la corrosion par l'iode. Ainsi de nombreux matériaux de ce type ont été préparés comme le graphène, les nanotubes - nanofibres - nanoparticules de carbone, le charbon actif, le graphite, le noir de carbone, etc.^[46,47]

I.2.2 - Applications

Après de nombreuses années de développement, les cellules à colorant commencent à être adaptées à des technologies et objets du quotidien et aussi à être commercialisées. En effet avec l'amélioration des performances et de la stabilité, de nombreuses compagnies et industries développent maintenant des prototypes, voire des produits commercialisables. L'avantage avec ce type de technologie est qu'elle peut être déclinée pour de nombreux usages, car les cellules pouvant être colorées, semi-transparentes, flexibles, il est possible de créer des objets nomades ou jouer sur le design.

- **Technologie nomade ou design**

Plusieurs exemples d'objets qui ont été développés démontrent bien les possibilités d'adaptation des cellules à colorant, comme par exemple les lanternes Sony, sur lesquelles des cellules solaires aux motifs complexes chargent des batteries le jour, afin d'éclairer la nuit. Mais aussi la radio Helio design fonctionnant en intérieur et la table solaire élaborée en collaboration avec Solaronix, pour recharger un téléphone ou une batterie externe (*Figure I.14*).



Figure I.14 Lanternes photovoltaïques par Sony – Radio Helio design par Léa Longis – Table solaire par Marjan van Aubel (Solaronix)

Les DSSC peuvent aussi être intégrées à n'importe quel objet, notamment pour des applications mobiles. C'est ainsi que la société G24 Power a développé un sac à dos pour recharger des appareils mobiles, et en collaboration avec Logitech ont développé des housses de protection pour tablette tactile, intégrant un clavier solaire (*Figure I.15*).



Figure I.15 Clavier photovoltaïque G24 Power-Logitech – Sac à dos solaire G24 Power

- **Intégration aux bâtiments**

Un autre intérêt de cette technologie est la possibilité de l'intégrer aux bâtiments, qui permet de fournir de l'électricité selon les besoins. Alors que pour les panneaux en silicium il est nécessaire de les installer sur les toits avec une orientation particulière, les panneaux solaires à colorant peuvent faire partie intégrante du bâtiment. Cela est possible en jouant sur le design comme avec la fenêtre solaire imaginée par Marjan van Aubel, ou bien la façade du « SwissTech Convention Center » de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne qui est en

plus semi-transparente. De même la *Figure I.16* montre bien les possibilités d'intégration des panneaux solaires aux bâtiments comme la « Maison du futur » développée par Dyesol, ou bien la « Science Tower » à Graz élaborée en collaboration par la société H.Glass et l'EPFL (*Figure I.16*).



Figure I.16 Fenêtre solaire par Marjan van Aubel – Façade du « SwissTech Convention Center » à l'EPFL en Suisse par Solaronix – « House of future » du parc olympique de Sydney en Australie – La « SFL Science Tower » à Graz en Autriche

Pour pouvoir réaliser ces panneaux il a été nécessaire, depuis leur invention, d'améliorer constamment les performances et la durabilité des cellules solaires. Différentes études se focalisent ainsi sur une des parties de la cellule afin de les rendre plus efficaces. Les cellules à colorant présentent de nombreux avantages par rapport aux cellules à silicium commerciales : une fabrication moins coûteuse et beaucoup plus facile et rapide, possibilité de fonctionner même sous lumière diffuse, elles peuvent aussi être souples, transparentes, fines, de différentes couleurs ce qui permet une intégration facilitée pour de nombreuses applications ; mais il est encore nécessaire de les développer, et notamment améliorer les performances pour ainsi concurrencer les panneaux actuellement commercialisés.

Un frein majeur à leur développement est notamment leur rendement maximal assez limité. Les études permettent au fil du temps d'augmenter toujours plus le rendement des cellules, et ce en se focalisant sur deux caractéristiques principales d'une cellule présentées précédemment : la tension de circuit ouvert (V_{OC}) et la densité courant de court de circuit (J_{SC}). Ces deux valeurs ont une influence directe sur les performances, et elles dépendent de nombreux éléments. Cependant un des principaux éléments pouvant fortement les influencer est le colorant. C'est pour cela qu'une grande partie de la recherche se focalise sur le développement de nouveaux colorants, soit en jouant sur le design des molécules déjà étudiées, ou bien en innovant et en développant de nouveaux types de structures.

I.2.3 - Etat de l'art des colorants pour DSSC de type n

I.2.3.1- Fonctions d'ancrage

Comme cela a été montré dans la structure d'une cellule à colorant, le photosensibilisateur est greffé sur du TiO_2 . Ainsi la molécule est fixée par une fonction dite d'ancrage à la couche de TiO_2 qui aussi pour rôle de permettre un transfert électronique vers l'oxyde semiconducteur. La liaison formée doit être assez forte pour résister notamment aux interactions avec l'électrolyte.

Le groupe principalement utilisé comme fonction d'ancrage est la fonction acide carboxylique. En plus d'être stable, elle est facile à mettre en œuvre et peut se lier par différents modes au TiO_2 . Les acides carboxyliques peuvent former des liaisons covalentes de type ester en général par trois modes qui sont la liaison monodentate, bidentate chelatatant ou bien bidentate pontant (*Figure I.17*).^[48,49]

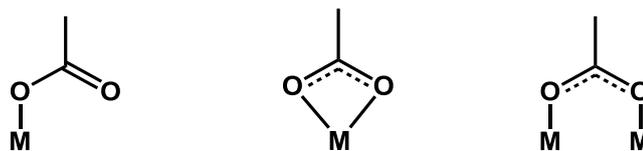


Figure I.17 Représentation des principaux modes de greffage covalents de la fonction acide carboxylique sur un oxyde semiconducteur type TiO_2 (de gauche à droite : liaison monodentate, bidentate chelatatant, bidentate pontant)

De par la présence éventuelle de défauts de surface, le chromophore peut être physisorbé notamment à l'aide de liaisons hydrogènes mono- ou bidentate (*Figure I.18*).^[49]



Figure I.18 Représentation de modes de physisorption par liaison-H des fonctions acide carboxylique sur un oxyde semiconducteur type TiO_2 (de gauche à droite : liaison monodentate et bidentate)

I.2.3.2 - Complexes de ruthénium

A partir des premiers résultats prometteurs obtenus pour les DSSC au début des années 90, de nombreux chromophores ont été étudiés. Que ce soit les complexes de ruthénium, les porphyrines ou phtalocyanines métalliques, ou bien colorants « tout organiques », chaque type a été étudié en détails en jouant sur le design des molécules afin de moduler leurs propriétés photo-électrochimiques pour obtenir les meilleures performances possibles. Tout d'abord il faut connaître les différentes exigences que doit respecter un sensibilisateur efficace.

1 – Comme présenté juste précédemment il doit avoir une fonction d'ancrage qui lui permet d'être chimisorbé efficacement sur l'oxyde mésoporeux.

2 – Son potentiel d'oxydation (HOMO) doit être plus haut (plus positif) que le potentiel d'oxydation du couple redox qui le régénère. Le phénomène de régénération doit être plus rapide de deux ordres de grandeur que la recombinaison de charge, avec le colorant photooxydé.

3 – Le potentiel de l'état excité (LUMO) doit être plus bas (plus négatif) que le potentiel de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur.

4 – Le colorant doit absorber dans la plus large gamme spectrale possible, du proche ultraviolet au proche infrarouge (*Figure I.5*) avec un coefficient d'extinction molaire ϵ élevé (de préférence supérieur à $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et ce sous forme d'une fine couche sur l'oxyde de titane mésoporeux sensibilisé.

5 – Les HOMO et LUMO doivent être spatialement séparées, la LUMO proche de la fonction d'ancrage, et la HOMO le plus loin possible de la surface du semiconducteur. En effet, une LUMO proche de la surface favorise l'injection des charges vers l'oxyde semiconducteur, alors qu'une HOMO éloignée de la surface réduit les risques de recombinaisons entre le colorant oxydé et les électrons injectés, et facilite l'accès de l'électrolyte aux trous, pour une régénération plus rapide.

6 – Il doit être suffisamment stable photochimiquement et électrochimiquement, et donc se dégrader le moins possible pour une période de 20 ans, soit environ 10^6 cycles d'utilisation.

Dès l'émergence de ce nouveau type de cellules solaires, les tout premiers colorants à avoir été développés, les dérivés de type complexe de ruthénium (II) hétéroleptiques notamment avec des ligands bipyridyles, permettaient déjà d'atteindre de bonnes performances. Ce type de composé, grâce à la disposition de ses orbitales, permet des transferts de charges du noyau

métallique vers les ligands (« Metal-to-Ligand Charge Transfert » soit MLCT) situés à la périphérie du ruthénium et porteurs des fonctions d'ancrage, après absorption d'une énergie permettant la promotion d'un électron vers un niveau de l'état excité. Ce type de transfert étant très directionnel, et grâce à sa structure, les HOMO et LUMO sont ainsi disposées comme décrit dans l'exigence 5. C'est pour cela que ces composés présentent des propriétés très intéressantes, et notamment une large gamme d'absorption dans le visible. De plus une modification des ligands permet de moduler les propriétés optiques et électroniques du colorant.

Après l'étude de la sensibilisation du dioxyde de titane à morphologie fractale dans les années 80, Brian O'Regan et Michael Grätzel introduisent en 1991 une morphologie mésoporeuse de TiO_2 , avec une rugosité élevée.^[50] L'oxyde semiconducteur a été sensibilisé avec un complexe de ruthénium trinuéclaire, déjà développé auparavant par Amadelli et al.^[51], complexé avec des ligands bipyridyles dont la structure est représentée *Figure I.19*.

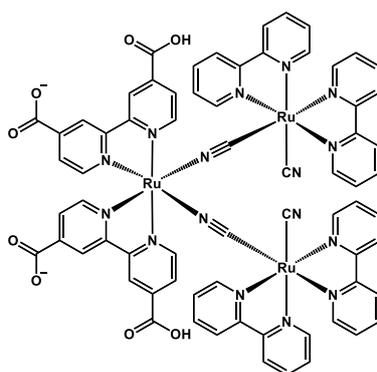


Figure I.19 Structure du chromophore 1

Ce complexe présente deux ligands « antennes » reliés à la partie $\text{Ru}(\text{dc-bpy})$ portant les fonctions d'ancrage par des groupements cyano, avec un transfert de charges performant entre les deux. Ce colorant intègre plusieurs types d'absorption dans le visible, avec une large absorption à haute énergie due à un transfert MLCT au niveau des « antennes » périphériques, et une large absorption à basse énergie due au transfert MLCT au niveau de la partie centrale. Ces travaux ont permis d'atteindre un rendement photovoltaïque de 7 %, alors que jusqu'alors les rendements ne dépassaient pas 1 %.

Comme les complexes à ligands monodentates ont tendance à se dissocier, il n'est pas envisageable de les utiliser pour des applications à long terme en DSSC. Ainsi en 1993, Nazeeruddin et al. développent une série de complexes de ruthénium bis-hétéroleptiques de formule $\text{cis-Ru(II)(dicarboxy-bipyridine)}_2(\text{X})_2$, où $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- et SCN^- .^[32] Parmi ces

différents complexes, c'est celui substitué par les isocyanates et nommé **N3**, représenté *Figure I.20*, qui est le plus prometteur. Il présente ainsi plusieurs caractéristiques intéressantes, comme une large gamme d'absorption à haut coefficient d'extinction molaire, une durée de vie de l'état excité relativement longue favorisant l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 , et des potentiels d'oxydation bien adaptés à un dispositif à base d'électrolyte I_3^-/I^- . Ainsi les performances mesurées avec ce nouveau chromophore ont atteint 10 %. Lors de ces travaux il a été montré que l'ajout de 4-tert-butylpyridine augmentait le V_{OC} , cela étant dû à la passivation de surface des sites Ti(IV) ce qui réduit les recombinaisons de charge entre les électrons injectés dans TiO_2 et l'anion triiodure I_3^- .

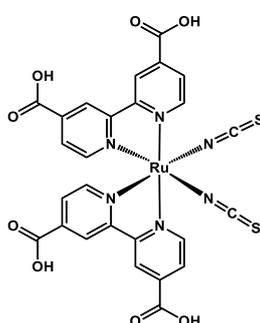


Figure I.20 Structure du chromophore **N3**

Comme la HOMO est plutôt répartie sur les isocyanates et que la LUMO est répartie sur les ligands dicarboxy-bipyridine, il y a donc une bonne séparation des orbitales frontières ce qui favorise les injections de charges et la régénération du colorant, et permet aussi de moduler les paramètres du complexe. C'est ainsi qu'ont été testés des dérivés de **N3** avec différentes fonctions acide carboxylique déprotonées.^[52] Comme prévu ces modifications ont eu un grand impact sur les performances et les caractéristiques. Ainsi les résultats montrent qu'avec la déprotonation complète, la V_{OC} augmente mais le J_{SC} diminue, à l'inverse de la protonation complète. C'est le compromis entre les deux formes, nommé **N719** représenté *Figure I.21*, qui après optimisation du dispositif a permis d'obtenir un rendement de 11,2 %.^[53]

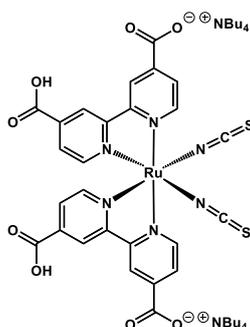


Figure I.21 Structure du chromophore **N719**

Pour obtenir les meilleures performances, il faut que le sensibilisateur absorbe un maximum de photons du visible et du proche infrarouge, or dans le cas de **N719** l'absorption s'arrête vers 780 nm. En 1997 un nouveau chromophore a été développé, appelé **N749** dont la structure est représentée *Figure I.22*.^[54] Le ruthénium est coordonné avec trois ligands isocyanates et une partie d'ancrage tridentate terpyridine avec trois groupements acide carboxyliques, dont deux déprotonés (carboxylate). Ce nouveau complexe est surnommé « Black Dye » car il absorbe de façon panchromatique jusqu'à 920 nm. Après optimisations un rendement de conversion énergétique de 10,4 % a été décrit en 2001 avec ce colorant.^[55]

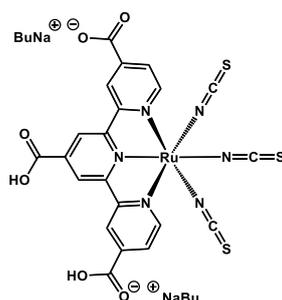


Figure I.22 Structure du chromophore N749 (Black Dye)

Ainsi ces trois colorants ont conduit assez rapidement à des efficacités de plus de 10 %. C'est pourquoi ils sont encore utilisés aujourd'hui comme références lors de tests de nouveaux photosensibilisateurs. Par la suite le développement des synthèses et des dispositifs a permis l'étude de nouvelles structures dérivées, dans le but d'améliorer les performances, ou de résoudre les problèmes rencontrés. C'est en 2002 que Zakeeruddin et al. proposent le chromophore **Z907**, représenté *Figure I.23*, similaire à **N3** mais comportant cette fois deux longues chaînes alkyles sur un des ligands bipyridine, augmentant ainsi l'hydrophobicité du colorant. Le but était de protéger l'interface oxyde-électrolyte de l'eau, mais aussi de diminuer la désorption du colorant due à la présence d'eau dans l'électrolyte. Même si la stabilité a été améliorée, ce colorant ne permet pas d'atteindre plus de 7 % de rendement. Par la suite des centaines d'analogues avec des ligands thiocyanates ont été testés, mais aucun n'a réussi jusqu'ici à atteindre les performances de **N719**.

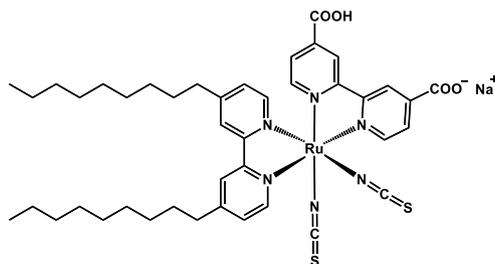


Figure I.23 Structure du chromophore Z907

Les analogues plus populaires développés à partir de **Z907** sont surtout des complexes comportant différents substituants à la place des chaînes alkyles, tels que des styrols, thiophènes ou triphénylamine. Le but d'employer des substituants aromatiques est d'augmenter les coefficients d'extinction molaire.

Ainsi, le remplacement des longues chaînes alkyles par des groupements 3-méthoxystyryle a conduit au colorant **Z910** (Figure I.24) présentant un coefficient d'extinction molaire de la bande d'absorption MLCT d'environ 17 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, comparé à 14 200 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour le colorant **N3**.^[56] Ce photosensibilisateur a ainsi donné en cellules à colorant un rendement de 10,2 %.

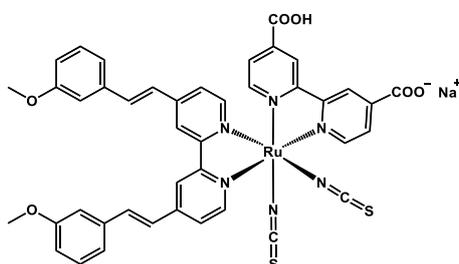


Figure I.24 Structure du chromophore Z910

Par la suite des analogues avec des longueurs de chaînes ou positions différentes ont été étudiés, tels que **K19** ou **K77**,^[57,58] mais leurs performances n'atteignent pas celles de **Z910**.

Dans la même idée d'augmenter l'absorptivité des colorants, des complexes isocyanates similaires ont été développés, portant cette fois-ci à la place des substituants de type méthoxystyryle des groupements de type thiophène, avec de longues chaînes alkyles.

Après plusieurs études et optimisations, certains chromophores ont permis d'atteindre plus de 10 % d'efficacité, notamment **C101** comportant un motif thiophène et une chaîne hexyle au niveau des substituants et **C106** remplaçant les chaînes hexyles par des thiohexyles (Figure I.25). Ils ont permis d'atteindre respectivement des rendements de 11 % et 11,3 % pour des

coefficients d'absorption de 17 500 et 18 700 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[59,60] Un dérivé de **C106**, soit **CYC-B11** (Figure I.26) comportant des substituants dithiophène-thiohexyle, a permis d'atteindre 11,5% de rendement grâce à un coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption de 24 400 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

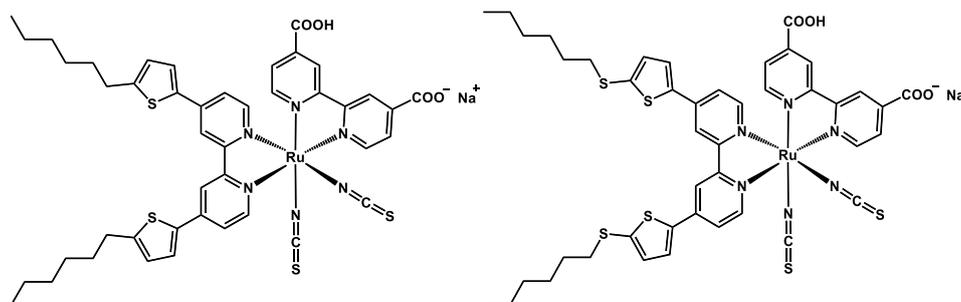


Figure I.25 Structures des chromophores **C101** (gauche) et **C106** (droite)

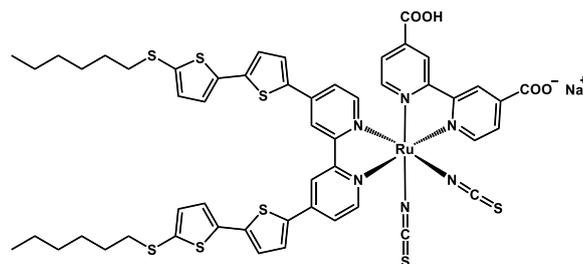


Figure I.26 Structure du chromophore **CYC-B11**

De nombreux analogues ont été étudiés, ainsi que des dérivés arylamine ou carbazole entre autres.

Une approche pour optimiser les colorants a été, à partir de **N749**, de modifier la partie d'accroche en jouant sur le degré de protonation et en remplaçant un des groupements carboxy aux extrémités par un substituant π -conjugué.

Les ligands thiocyanates étant monodentates sont relativement labiles ce qui conduit à des problèmes de stabilité des cellules solaires à colorant utilisant des colorants possédant ces ligands. Ainsi des chromophores sans thiocyanates ont été développés avec des ligands bi- ou tridentates. Un premier groupe consiste à la synthèse de dérivés du standard 2-(3-(trifluorométhyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (dérivés **TFRS**) représenté Figure I.27.

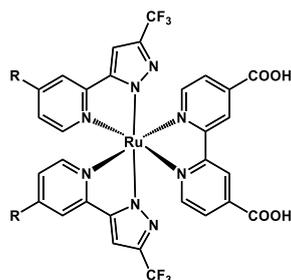


Figure I.27 Structure standard des dérivés TFRS

Ainsi parmi ceux étudiés, deux ont permis d'atteindre de hauts rendements, tel que **TFRS-4** où R correspond à des groupements thiophène-thiohexyles et qui a donné en cellules solaires un rendement de 10,2 %.^[61] Un autre colorant synthétisé, **TFRS-52** portant des ligands isoquinoline-pyrazole à la place des ligands pyridine-pyrazole, substitués par un groupement t-butyle atteint 10,88 %.^[62]

Un deuxième grand groupe de composés correspond aux analogues des dérivés **TFRS**, mais à partir de **N479** au lieu de **N3** : il s'agit des dérivés **PRT**. Ils comportent un ligand d'accroche tridentate tricarboxy-terpyridine, un ligand bidentate pyridine-pyrazole et un thiocyanate. Par rapport à **N749**, ils absorbent générale plus largement jusqu'à 840 nm et plus fortement à 550 nm. Le dérivé **PRT22** (*Figure I.28*), portant toujours le substituant thiophène-thiohexyle, permet d'atteindre le haut rendement de 11,16 %.^[63]

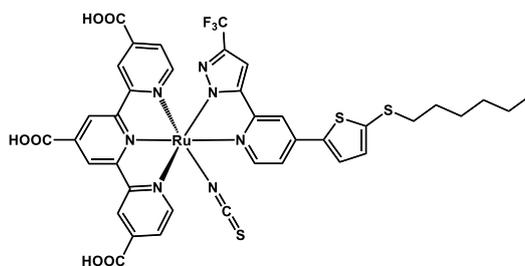


Figure I.28 Structure du chromophore PRT22

A tous ces exemples s'ajoutent de très nombreux autres qui ont permis d'atteindre de hauts rendements. Cependant jusqu'ici seulement peu de chromophores ont fourni des valeurs semblables à **N719** et **N749**. Malgré de larges spectres d'absorptions caractéristiques des complexes à base ruthénium, il reste à améliorer les capacités d'absorption qui restent relativement faibles.

I.2.3.3 – Les porphyrines et phtalocyanines

Les colorants de type porphyrine ou phtalocyanine ont aussi été les premiers dérivés à être étudiés en tant que sensibilisateurs, car ils sont inspirés de composés naturels comme la chlorophylle qui comporte un ligand porphyrine. Les performances depuis les premières études ne cessent d'être améliorées, grâce notamment à des coefficients d'absorption très élevés pouvant atteindre $100\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans le visible. La facilité à modifier et substituer le motif principal a permis de synthétiser un très grand nombre de dérivés.

Ainsi Kay et Grätzel en 1993 ont été les premiers à proposer un colorant après étude d'une **mesoporphyrine IX** à base de cuivre (*Figure I.29*), avec un IPCE de plus de 80 % et un rendement de 2,6 %.^[64] Il a été aussi démontré l'importance d'ajouter des coadsorbants pour éviter les phénomènes d'agrégation.

En 1998, est développée par Nazeeruddin et al. une phtalocyanine à base de zinc montrant un IPCE de 45 % et un rendement de 1 %, dont la structure est représentée *Figure I.29*.^[65] Ces deux structures vont être la base de nombreux dérivés, car l'accessibilité à un très grand nombre de substituants organiques permet d'obtenir une très grande variété de colorants pour moduler facilement leurs propriétés

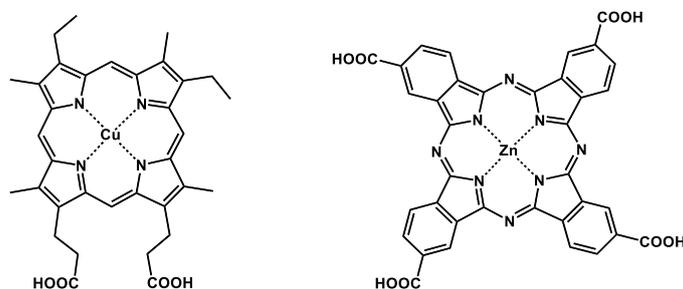


Figure I.29 Structure des chromophores mesoporphyrine IX et ZnPC

Pour les porphyrines il s'agit surtout de composés substitués en position *meso*, et pour les phtalocyanines, une ou plusieurs substitutions sur différentes positions, comme cela est schématiquement représenté *Figure I.30*.

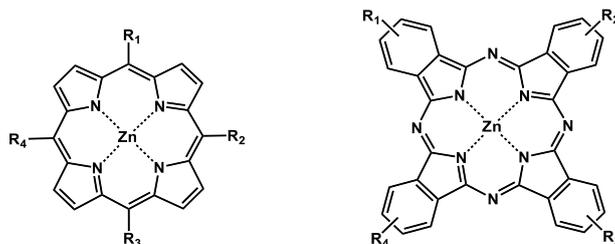


Figure I.30 Représentation schématique de la structure générale des dérivés porphyrines et phthalocyanines à base de zinc

Rapidement les études montreront des inconvénients à ces composés qu'il faudra éviter en intégrant des groupements spécifiques. En effet comme ceux-ci peuvent facilement s'agréger à cause d'interactions π - π ,^[66] ce qui n'est pas favorable pour les DSSC, il est nécessaire d'ajouter des groupements encombrants tels que des tert-butyle, ou des groupements aryles avec de longues chaînes alkyles.

L'étude du chromophore **N3** avait mis en évidence l'avantage de séparer les orbitales frontières moléculaires. Lors des travaux menés par Campbell et al. en 2007 avec le dérivé porphyrine **2** (Figure I.31), substitué par des fonctions toyles représenté ci-dessous,^[67] il a de nouveau été démontré l'intérêt de disymétriser la molécule et imposer une directionnalité afin de séparer les orbitales frontières.

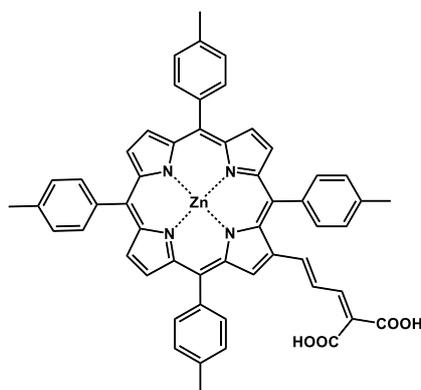


Figure I.31 Structure du chromophore 2

Cela a été aussi constaté pour les phthalocyanines, notamment avec **PCH001** développé par Nazeeruddin et coll.^[68]

Ce concept ainsi développé et la mise en place d'une structure moléculaire dite « push-pull », sera à la base de la conception et de l'étude d'un très grand nombre de dérivés, notamment les composés « tout organique ». Ce genre de structure est composée d'une partie

riche en électron à caractère électro-donneur, séparée par un espaceur π -conjugué d'une partie acceptrice d'électrons (D- π -A). Comme pour les complexes de ruthénium, la partie acceptrice est proche des groupements d'ancrage type acide carboxylique, lui-même attracteur, alors que la partie donneuse est spatialement éloignée par l'espaceur. Les avantages de séparer les deux parties du colorant ont déjà été démontrés par des travaux antérieurs sur les complexes de ruthénium présentés précédemment.

Puis, les performances des DSSC à base de porphyrines ont augmenté rapidement pour atteindre 12,3 % avec le colorant **YD2-o-C8** développé par Yella et al. en 2011, avec un médiateur redox à base de cobalt^[69] puis en 2014, Matthew et al. obtiennent une efficacité de 13 % avec le colorant **SM315** comportant un groupement attracteur benzothiadiazole.^[70] Leurs structures sont représentées sur la *Figure I.32*.

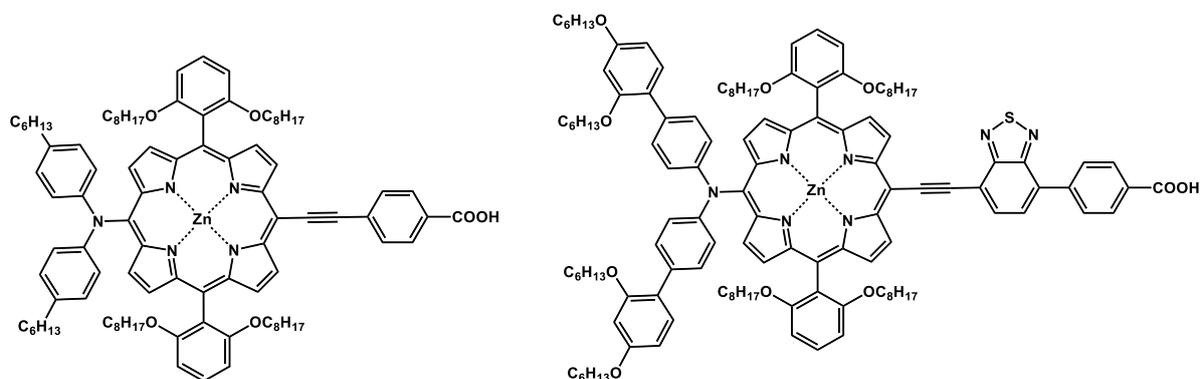


Figure I.32 : Structure des chromophores YD2-o-C8 (à gauche) et SM315 (à droite)

I.2.3.4 - Les colorants « tout organique »

Alors que de très nombreuses études se portent sur les complexes et dérivés à base de métaux, une autre thématique de recherche consiste à s'intéresser aux colorants dits « tout organique », ne comportant pas de noyaux métalliques. L'intérêt pour ces composés est tout d'abord l'absence de métaux lourds, rares et toxiques, mais aussi d'avoir accès facilement à une très grande diversité de composés à structure conjuguée permettant d'atteindre des coefficients d'absorption molaire ϵ élevés (généralement compris entre 40 000 et 200 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). La structure privilégiée qui semble donner les meilleurs résultats est la structure « push-pull », puisqu'elle permet d'obtenir en général de meilleures efficacités que les complexes de ruthénium, voire des efficacités comparables aux meilleurs.

Etant donné le nombre de colorants étudiés jusqu'à présent, seuls certains exemples pour quelques groupements spécifiques seront présentés. Ainsi parmi les centaines de références seront discutées ci-dessous des structures à base de coumarine, indoline, arylamine et carbazole.

Coumarines

La coumarine **C343** développée par McLendon et al. en 1996 est considérée comme la première à présenter un bon processus d'injection des électrons (*Figure I.33*).^[71] Cependant à cause d'une assez faible absorption dans le visible l'efficacité du dispositif correspondant reste très faible, soit moins de 1 %. C'est pour cela que Hara et al. ont augmenté la conjugaison en rallongeant le squelette à l'aide de groupements vinyles, induisant un déplacement de l'absorption vers les plus hautes longueurs d'ondes (effet bathochrome). De plus l'ajout d'un groupement électroattracteur cyano sur la fonction d'ancrage permet d'obtenir une structure « push-pull ».^[72,73] Cependant ces colorants ont tendance à s'agréger à cause de ces nouvelles liaisons, et leur synthèse est plus compliquée. Même si l'agrégation peut être limitée par des coadsorbants d'autres fonctions ont été utilisées pour augmenter la conjugaison, comme les thiophènes par exemple. Ainsi après plusieurs études Hara, Wang et al. ont obtenu en 2007 le chromophore **NKX-2700** qui permet d'atteindre 8,2 % de rendement grâce notamment à un coefficient d'extinction molaire de 70 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 525 nm, et une gamme d'absorption plus large.^[74] L'introduction en 2008 par Hara, Wang et al. d'une fonction intermédiaire cyano augmente le coefficient ϵ jusqu'à 97 400 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 552 nm, avec une stabilité améliorée, sans pour autant améliorer le rendement, qui a été déterminé à 7,6 %.^[75]

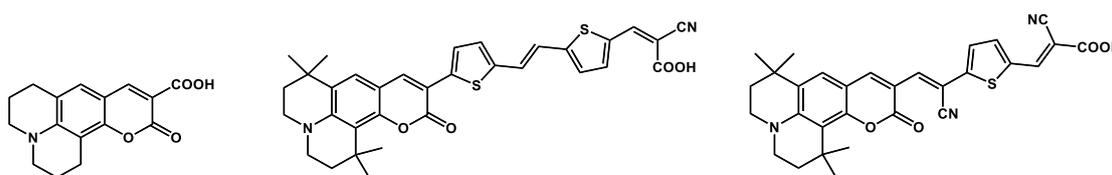


Figure I.33 : De gauche à droite structures des chromophores C343, NKX-2700 et NKX-2807

Indolines

C'est en 2003 qu'Horiuchi, Uchida et al. rapportent un nouveau chromophore organique de type indoline, **Ind1**, représenté *Figure I.34*, synthétisé par des processus peu coûteux et simples. Celui-ci fournit une efficacité de 6,1 % très proche de **N3** dans les mêmes conditions.^[76] Ceci est un bon exemple de l'avantage d'utiliser des colorants organiques qui

permettent d'obtenir de bonnes efficacités avec des procédures de synthèse simples et moins coûteuses. Par la suite après ajout d'un motif rhodanine, d'une longue chaîne alkyle pour éviter l'agrégation de surface et plusieurs optimisations, Ito et al. rapportent le colorant **D205** (Figure I.34) qui, avec 9,5 % d'efficacité,^[77] reste pour l'instant le meilleur rendement obtenu avec les indolines. Néanmoins, des problèmes de stabilité et de désorption du colorant^[78,79] poussent à modifier le type de structure push-pull D- π -A pour une structure D-A- π -A, pouvant se montrer plus stable.^[80,81] C'est ainsi qu'en ajoutant des groupements thiophènes, un rendement de 9 % a été atteint avec le chromophore **WS-9** (Figure I.34) rapporté par Wu, Zakeeruddin, Grätzel et al., montrant ainsi l'intérêt de ce type de structure qui permet notamment l'accès à une gamme d'absorption plus étendue.^[82]

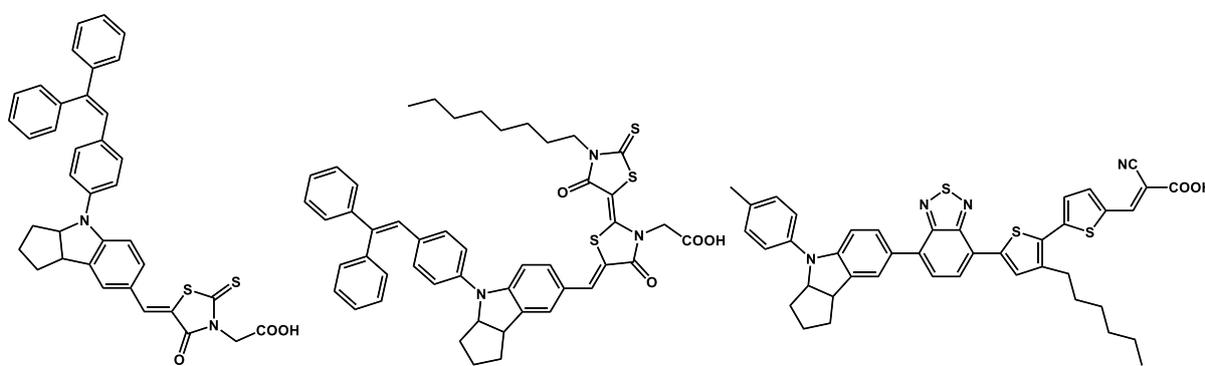


Figure I.34 : De gauche à droite structures des chromophores Ind1, D205 et WS-9

Triarylamines

Cette classe de colorants est l'une des plus développées et étudiées du fait de l'important caractère électrodonneur et transporteur de trous, mais aussi de la résistance à l'agrégation du motif triarylamine du fait de sa non planéité.^[83-85] C'est en 2004 que Kitamura et al. proposent les premiers chromophores avec des motifs triphénylamines en tant que groupement électrodonneur (Figure I.35), le chromophore **A** et son dérivé **B**, avec une chaîne π -conjuguée plus longue atteignant ainsi 3,3 % et 5,3 % respectivement. Le meilleur rendement s'explique comme dans les études présentées précédemment par un déplacement de l'absorption vers des plus hautes longueurs d'onde avec l'allongement de la conjugaison.^[85] Par la suite, de par la facilité à modifier les différentes parties de ces molécules, de nombreuses études ont été menées afin d'étudier l'effet de la modification des parties électrodonneuse et électroattractrice, des motifs espaceurs, ou de la longueur des chaînes. Par exemple, des chromophores rapportés par notre groupe intègrent des motifs bithiophène, un groupement cyano intermédiaire et un ou

plusieurs motifs naphyles sur la partie triphénylamine. Inspirés du colorant **C212**,^[86] le colorant **C** a permis d'atteindre 6,6 %, avec un ϵ de 42 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 517 nm (*Figure I.35*).^[87]

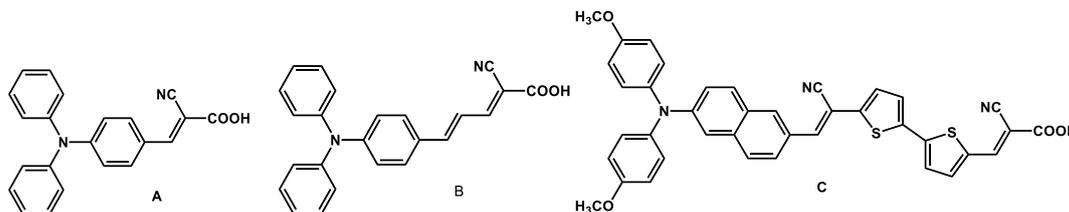


Figure I.35 : De gauche à droite structures des chromophores **A**, **B** (Kitamura et al.) et **C** (Olivier et al.)

Dernièrement, un chromophore à base de triarylamine, **LEG-4**, en cosensibilisation avec un dérivé carbazole et un site d'ancrage de type silyle, **ADEKA-1**, représentés *Figure I.36*, a permis à Kakiage et al. d'atteindre le rendement record de 14,3 %, avec un IPCE allant jusqu'à 91 % et une V_{OC} de plus de 1 V. Ces valeurs ont été obtenues grâce à la technique de cosensibilisation qui permet une absorption panchromatique par association des gammes d'absorption des deux colorants, mais aussi grâce à un médiateur redox à base de complexe de cobalt (III/II) et une contre-électrode à base de nanoplaquettes de graphène.^[88]

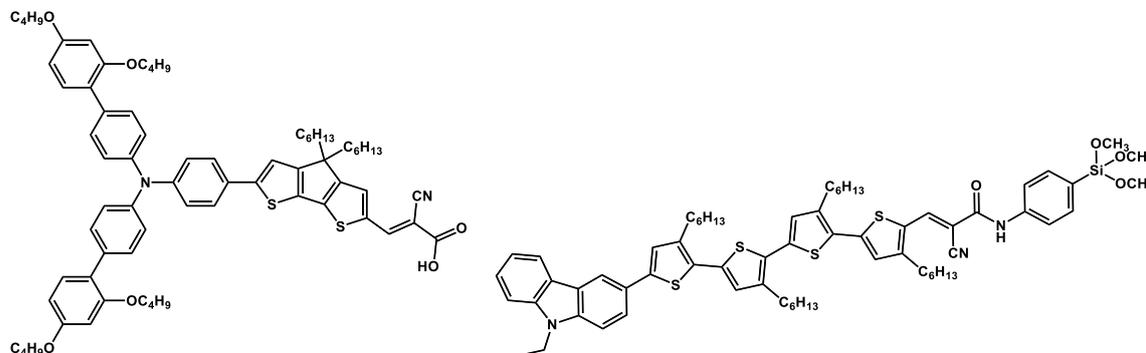


Figure I.36 : Structure des chromophores **LEG-4** (à gauche) et **ADEKA-1** (à droite)

Carbazoles

Les dérivés carbazoles ont aussi été largement étudiés. En effet ils ont montré des résultats intéressants, soit en augmentant les performances ou en se montrant plus stables, ce qui en fait de bons candidats pour obtenir des DSSC à haut rendement.^[89,90] Koumura et al. ont rapporté un chromophore à base de carbazole permettant d'atteindre 7,7 %, **MK-2** représenté *Figure I.37*, en étudiant l'effet de la substitution, mais aussi de la longueur de la conjugaison.^[91] Un autre exemple de structure a été étudié dans notre groupe dans le but d'enrichir le spectre

d'absorption en ajoutant par exemple un groupement fluorène dans le squelette conjugué et des groupements thiophène sur le groupement carbazole pour renforcer l'effet push-pull, comme pour le chromophore **JM2** représenté ci-dessous, permettant d'atteindre 6,5 % de rendement.

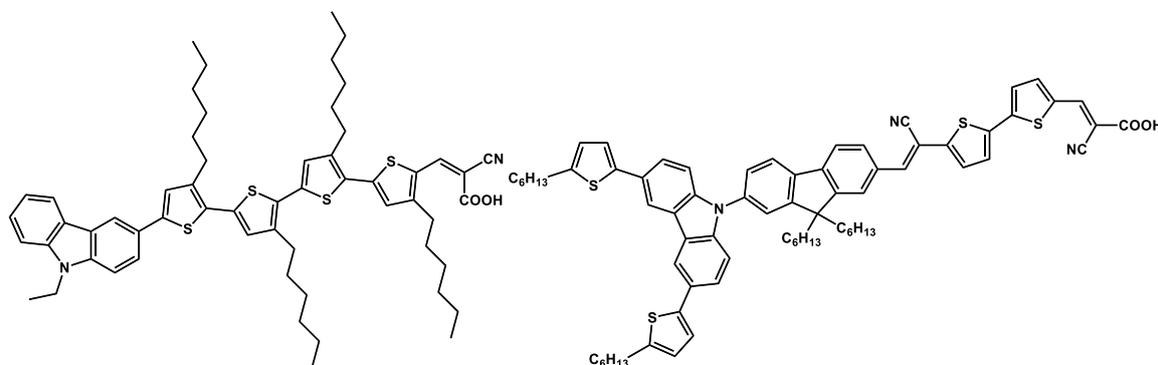


Figure I.37 : Structure des chromophores MK-2 (à gauche) et JM2 (à droite)

Parmi les nombreux autres exemples de colorants ont aussi été développés des chromophores organométalliques qui seront présentés dans l'introduction bibliographique du chapitre III.

I.3 - Les cellules solaires organiques

I.3.1 - Fonctionnement et structure

Le très grand nombre de développements et d'études des cellules solaires organiques (ou OPV pour « Organic Photo-Voltaics ») montre l'engouement pour cette technologie qui par de nombreux avantages en fait un très bon candidat pour des applications et intégrations à d'autres technologies, au bâtiment, etc. Ce qui fait entre autres sa popularité est que les matériaux sont déposés par voie liquide, en solution, ce qui en facilite la fabrication et permet une production à l'échelle industrielle grâce à la méthode « roll-to-roll » qui consiste à imprimer les cellules solaires avec une technique utilisant des rouleaux, pour produire ainsi de très longues bandes de panneaux solaires, ce qui en réduit avantageusement le coût. En effet, étant fabriquées avec des « encres » photovoltaïques, les cellules solaires ne font que quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et sont imprimées très simplement. Cela permet aussi d'avoir des dispositifs très souples, très légers et faciles à intégrer. Des sociétés comme ARMOR ont ainsi développé des techniques d'impression, de même qu'Heliatek, OPVIUS et d'autres, qui se sont spécialisées dans la fabrication à petite échelle pour des objets portatifs et à plus grande échelle avec des panneaux photovoltaïques pouvant être intégrés aux bâtiments.

L'avantage par rapport aux DSSC est que les OPV ne nécessitent pas d'éléments liquides comme les électrolytes. Il s'agit de cellules « solides » constituées d'une succession de couches ayant chacune un rôle spécifique. Le principe de la cellule est similaire à une cellule à jonction pn. Le dispositif se compose d'une couche active constituée d'un mélange de deux phases d'un chromophore semiconducteur donneur et d'un matériaux semiconducteur accepteur d'électrons. Au lieu de matériaux dopés p ou n, il s'agit de molécules organiques. Ces cellules peuvent être fabriquées en structures dites directe (ou conventionnelle) et inverse, représentées *Figure I.38*, selon le sens de migration des charges.

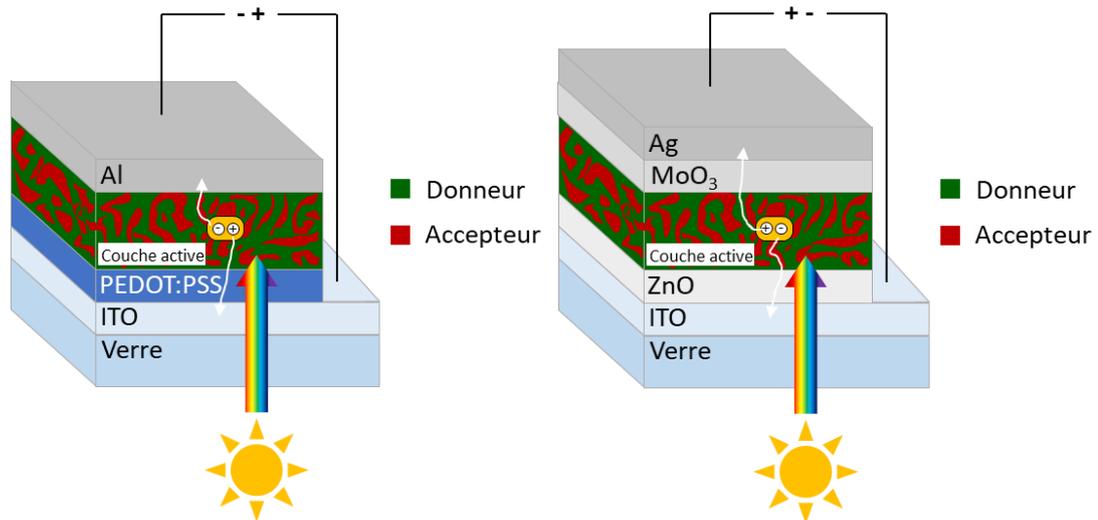


Figure I.38 Structure d'une cellule solaire directe (à gauche) et inverse (à droite)

Le processus photovoltaïque a lieu de la manière suivante : après absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure au gap énergétique du donneur, un électron de sa HOMO est injecté vers sa LUMO. Il se forme une paire d'électron-trou liés qu'on appelle exciton. Cet exciton migre à travers la phase du donneur vers l'interface donneur-accepteur et les deux charges se séparent. L'électron est alors transféré vers la LUMO du matériau accepteur, il migre ensuite à travers la phase de l'accepteur jusqu'à l'électrode, puis dans un circuit externe et revient par la contre-électrode. Le trou migre au même moment vers la contre-électrode à travers la phase du matériau donneur pour s'y recombiner avec un électron revenant du circuit externe. Ce processus est représenté dans le schéma suivant (*Figure I.39*), d'un point de vue énergétique, avec comme électrodes de l'ITO et de l'aluminium.

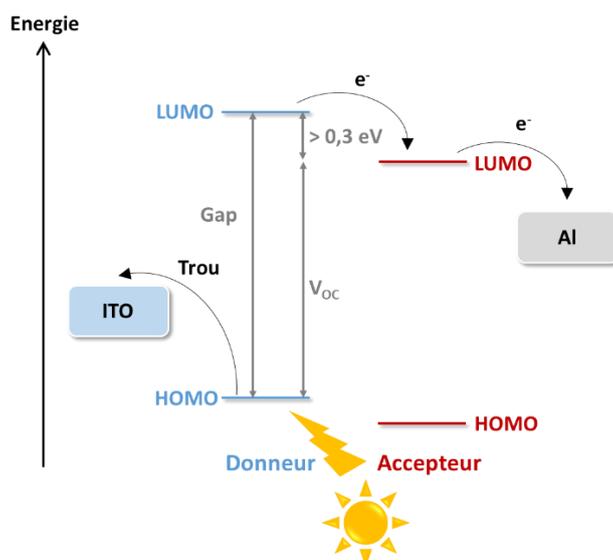


Figure I.39 Schéma énergétique du fonctionnement d'une cellule solaire organique

Contrairement aux cellules solaires classiques à jonction pn ((a) *Figure I.40*), les cellules solaires organiques présentent les plus performantes une couche active à structure dite à hétérojonction volumique (ou « Bulk Hetero-Jonction », abrégé BHJ), c'est-à-dire que les deux phases sont interpénétrées en volume sans être complètement mélangées ((b) *Figure I.40*). En effet, il est tout d'abord nécessaire de garder deux phases distinctes de chaque matériau qui doivent chacune être en contact avec les électrodes pour assurer le transport des charges (chemins de percolation). Comme dans un matériau la longueur de migration maximale d'un exciton avant recombinaison est d'une dizaine de nanomètres,^[92] il est nécessaire que les excitons se forment le plus proche possible d'une interface donneur-accepteur. Alors que dans une interface bi-phasique simple, plane, l'exciton qui se forme dans la zone proche de l'électrode doit parcourir toute la phase du donneur, dans une phase à BHJ il a plus de chance de se trouver proche d'une interface, ce qui permet de récolter plus de charges. Les méthodes actuelles permettent seulement d'obtenir un mélange assez aléatoire des deux phases comme représenté sur le schéma (b) de la *Figure I.40*. Comme les charges ne migrent pas directement vers les électrodes, cela augmente le nombre de recombinaisons avec d'autres charges libres. De plus, rien ne garantit que chaque phase mène jusqu'à l'électrode de collecte. Une morphologie idéale serait des phases organisées en « peigne » ou « créneaux » comme représenté sur la figure en (c). Ainsi qu'importe où se forme l'exciton, il est à chaque fois proche d'une interface et les charges migrent ensuite facilement et directement vers les électrodes.

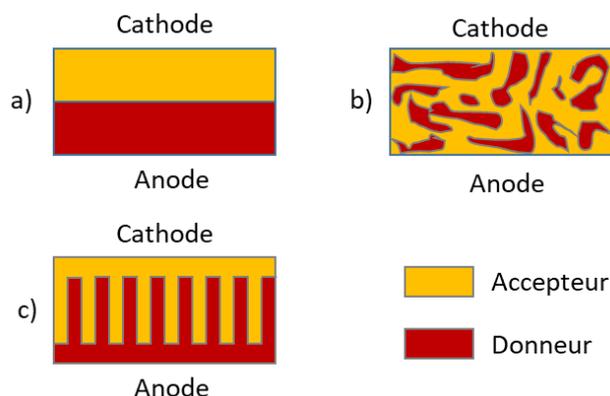


Figure I.40 Représentation schématique d'une configuration bicouche (a), à hétérojonction (b) et idéale (c)

Typiquement une cellule OPV à BHJ conventionnelle est structurée de la façon suivante (de bas en haut) :

- Tout d'abord la cellule est constituée d'un substrat généralement en verre recouvert d'une couche d'un matériau conducteur, le plus souvent de l'ITO pour ses propriétés électroniques avantageuses présentées précédemment.^[12,13] Pour des cellules flexibles il est possible d'utiliser des polymères tels que le PET,^[93] mais le verre est souvent préféré car il est généralement nécessaire de réaliser des traitements thermiques non compatibles avec des substrats en polymère.

- Entourant la couche active sont disposées des couches extractrices (HTL pour « Hole Transport Layer » et ETL pour « Electron Transport Layer »), qui ont pour rôle d'améliorer la collecte des charges libres des phases organiques pour les transférer aux électrodes, mais elles servent aussi à bloquer certains porteurs de charge spécifiques pour éviter les court-circuit. Le mélange de polymères conjugué (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate), ou **PEDOT:PSS** représenté *Figure I.41*, est le plus utilisé en tant que matériau pour la couche extractrice de trous et bloqueuse d'électrons dans une structure directe, juste après la couche d'ITO. Il est aussi possible d'utiliser de l'oxyde de molybdène (MoO_3). Très souvent il n'y a pas de couche extractrice d'électrons et bloqueuse de trous après la couche active, mais il est possible d'utiliser des oxydes comme l'oxyde de zinc ou du TiO_2 .

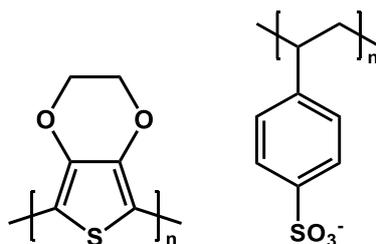


Figure I.41 Structure du mélange PEDOT:PSS

En structure inverse la couche intermédiaire après l'ITO est le plus souvent de l'oxyde de zinc utilisé comme ETL,^[94] et le plus souvent du MoO₃ comme HTL.

- Enfin l'électrode à l'opposé du substrat, en structure directe, peut être composée de calcium, baryum, argent voire calcium/argent par exemple, afin de collecter les électrons. Pour les structures inverses l'électrode opposée utilisée est un matériau stable à l'air avec un haut travail d'extraction comme l'argent ou l'or.

Parmi les deux types de structures, l'inverse est souvent privilégiée car la plupart du temps elle permet d'obtenir de meilleurs résultats et présente aussi plusieurs avantages, notamment une meilleure stabilité car elle ne nécessite pas l'emploi de matériaux à faible travail d'extraction (plus facilement oxydables).^[94,95]

On en déduit aisément que la morphologie de la cellule est très importante et a une forte influence sur ses performances. Bien que montrant de nombreux avantages, les cellules solaires OPV ont également montré quelques inconvénients, comme des efficacités assez faibles au départ, mais surtout une forte instabilité et en général un facteur de forme moins élevé que la plupart des autres cellules solaires. Le plus gros problème est aussi un fort taux de recombinaisons des charges dû notamment à la morphologie de la couche active.^[96]

I.3.2 - Applications

Malgré les différents inconvénients, après de nombreuses innovations et optimisations cette technologie est devenue assez performante et stable pour être utilisée et développée par de nombreuses sociétés, avec une grande variété d'applications. Parmi les nombreux exemples, la société ARMOR a développé le film photovoltaïque ASCA[®] intégré par exemple par Beautiful Light Factory à un sac, ou bien en collaboration avec l'IUT de Nantes utilisé comme « voile solaire » sur un voilier par exemple. La société InfinityPV a créé le chargeur portatif rechargeable Heli-On de grande surface pouvant être rangé et enroulé dans un tube de faible

volume. Ils proposent aussi des bandes photovoltaïques pouvant être découpées à la longueur voulue, de grande surface comme « l'infinityPV foil », ou bien plus petit et autocollant comme le « Solar Tape » (*Figure I.42*).



Figure I.42 Dans l'ordre : sac photovoltaïque et voile solaire par AMOR, chargeur mobile, l'infinityPV foil et le Solar Tape par InfinityPV

La compagnie OPVIUS a développé des dispositifs solaires pouvant être intégrés à de grandes structures comme les « arbres solaires » du pavillon allemand présentés lors de l'Exposition Universelle de 2015 à Milan, ou utilisés sur des objets tels qu'un sac à dos (*Figure I.43*). De même ils proposent des objets design s'intégrant dans un jardin par exemple, avec la forme d'une feuille rappelant la photosynthèse. Enfin Heliatek propose différents types matériaux pouvant s'intégrer à la façade d'un bâtiment. Tous ces exemples montrent bien le potentiel de cette technologie pouvant être grandement diversifiée et facilement intégrée à toutes sortes d'objets, structures, etc...



Figure I.43 Dans l'ordre : l'arbre solaire, le sac à dos Pink Bionic, la feuille solaire design par OPVIUS, et le film HeliaFilm® intégré à une façade fibre-ciment

I.3.3 - Etat de l'art

Pendant des années plusieurs études ont été menées sur les cellules solaires à couches minces, mais c'est en 1986, lorsque Tang reporte le premier dispositif atteignant 1 % de rendement en combinant un donneur et un accepteur, ^[97] que l'intérêt pour ce type de cellules solaires s'est rapidement développé.

I.3.3.1 - Les cellules solaires organiques à polymères

Les cellules solaires organiques à base de polymères bénéficient d'un accès à un très grand nombre de polymères différents, que ce soit des polymères à un seul motif, ou bien des copolymères dits « push-pull », et ce grâce à de nombreux groupements organiques. En 1992, Sariciftci et al. améliorent le taux de dissociation des excitons avec la découverte du phénomène de transfert de charge en utilisant le polymère **MEH-PPV**, représenté *Figure I.44*, en association avec le fullerène C₆₀.^[98,99] Les performances ont ensuite été grandement améliorées, notamment grâce à la synthèse des dérivés fullerènes plus solubles et au développement de la morphologie BHJ.

C'est en 2001, puis 2002 que des efficacités records ont été atteintes avec un analogue substitué différemment, le **MDMO-PPV** représenté *Figure I.44*, et après de nouvelles approches et interprétations des phénomènes de transferts de charges, les rendements ont atteint

3 %.^[100,101] Cependant les mobilités des charges étaient trop faibles dans les cellules solaires à base de ces polymères ne permettent pas de dépasser ce rendement. C'est ainsi qu'ont été développés les matériaux de type polythiophène. Ils ont par la suite été les plus étudiés et utilisés, notamment grâce à de bonnes stabilités thermique et chimique, et de bonnes propriétés optiques et électroniques.^[102,103] Ainsi le poly(3-hexylthiophène), ou **P3HT** (Figure I.44), avec un gap optique de 1,9 eV a été développé. Il a permis d'atteindre des rendements entre 3,5 et 4 % avec le dérivé du fullerène, l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique ester de méthyle (**PC₆₀BM**), et même 4,5 % avec l'accepteur **PC₇₀BM** (Figure I.45).^[104,105]

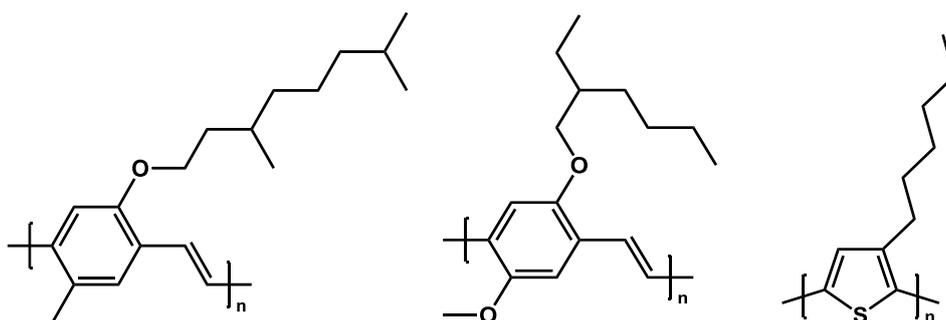


Figure I.44 De gauche à droite : Structures des polymères conjugués **MDMO-PPV**, **MEH-PPV** et **P3HT**

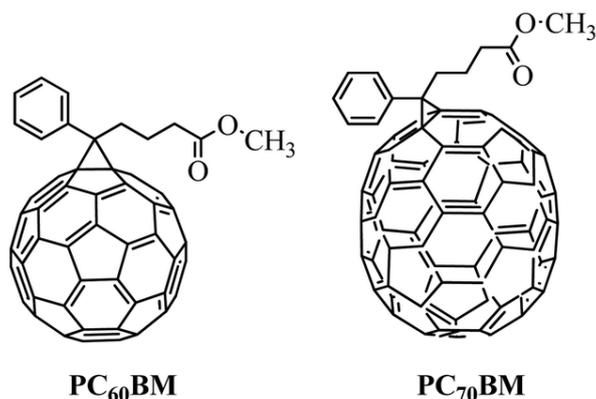


Figure I.45 Structure des dérivés fullerène **PC₆₀BM** (à gauche) et **PC₇₀BM** (à droite)

Puis de nombreux copolymères de type « push-pull » ont été étudiés, comportant notamment des motifs carbazole, benzothiadiazole, dikétopyrrolopyrrole, benzodithiophène, etc.

Parmi la longue liste des polymères développés peuvent être cités par exemple les copolymères **PCDTBT**^[106] et **PTB7-Th**, atteignant respectivement 7,5 % et 10,1 % de rendement et représentés Figure I.46.

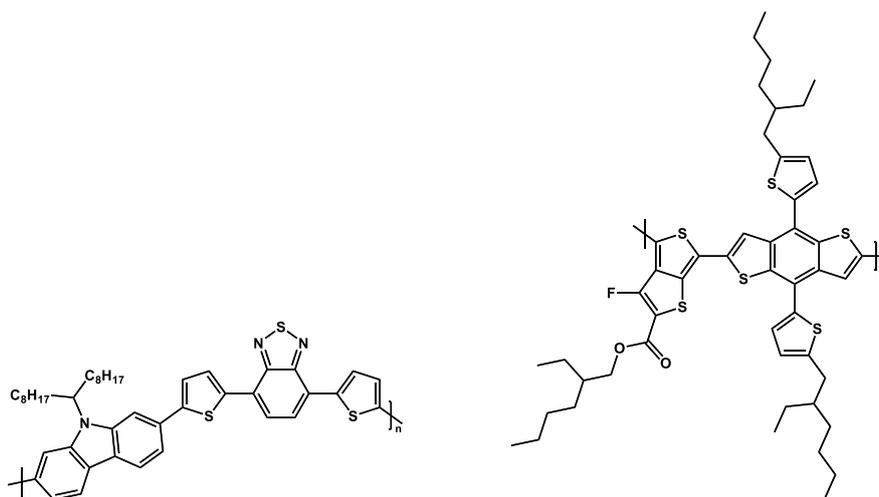
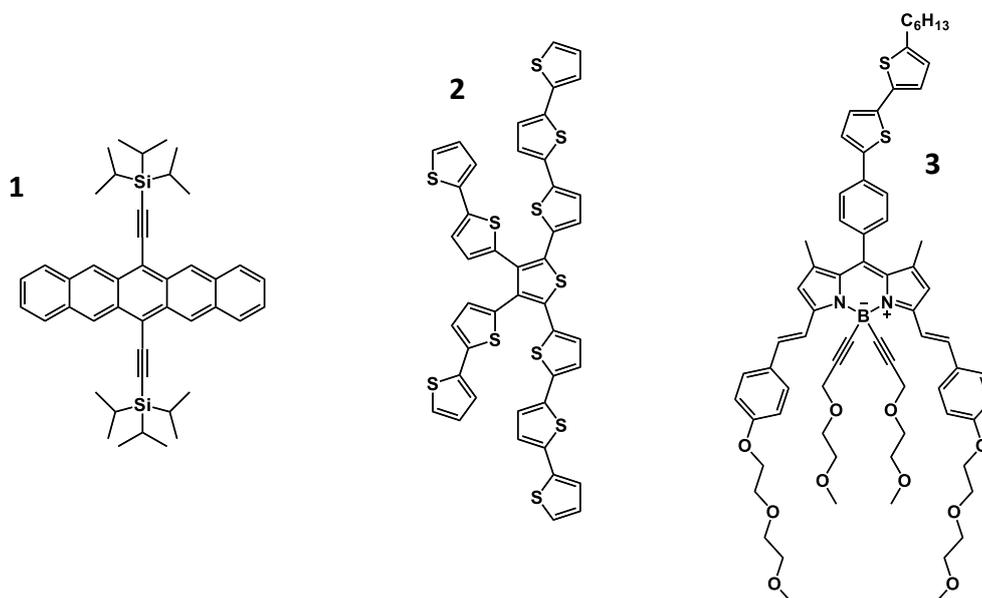


Figure I.46 Structure des copolymères PCDTBT (à gauche) et PTB7-Th (à droite)

I.3.3.2 - Les cellules solaires à hétérojonction volumique à petites molécules

Les polymères sont la plupart du temps difficiles à purifier complètement, leur synthèse n'est pas toujours reproductible, ils peuvent présenter des défauts en bout de chaînes, de plus il est nécessaire de bien contrôler la synthèse afin de contrôler la longueur des polymères et pour certains cas comme **P3HT** la régiorégularité. En effet, de nombreux paramètres peuvent fortement influencer la morphologie comme la séparation de phases, la cristallinité, la présence d'impuretés, et donc avoir un impact sur les performances. C'est pour cela que l'étude de « petites molécules » est avantageuse car elle permet de mieux contrôler la morphologie en jouant sur le design des molécules, tout en bénéficiant d'une synthèse plus reproductible.



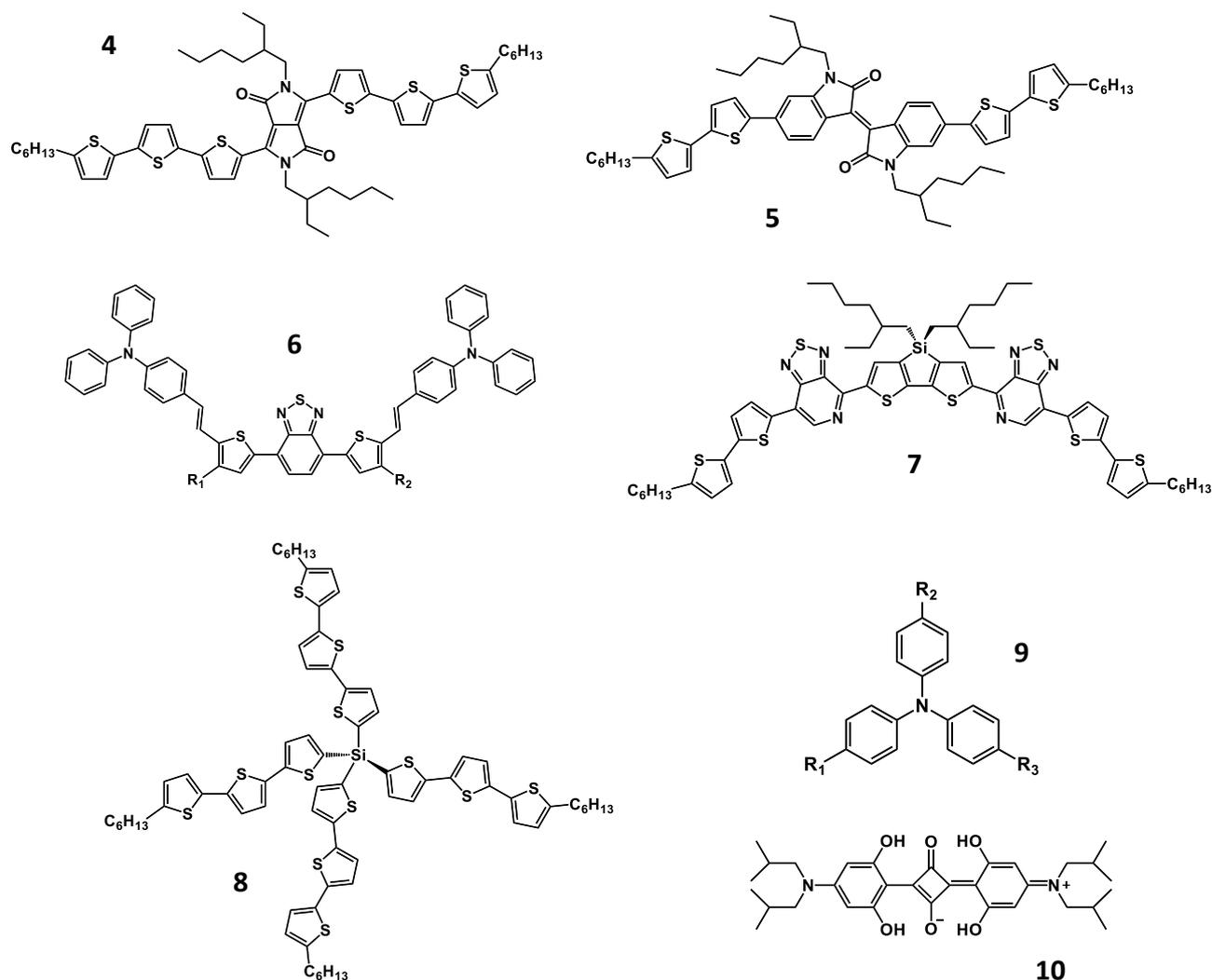


Figure I.47 Exemples de structures de petites molécules organiques pour cellules solaires BHJ

La Figure I.47 représente les différents types de structures qui ont été étudiées depuis les premiers exemples de « petites molécules » pour le photovoltaïque organique. Comme pour les DSSC tout organique, ou pour les polymères, l'accès à différents groupements organiques permet une grande liberté de design moléculaire. Le challenge est de pouvoir obtenir une morphologie adéquate et des composés avec des niveaux d'énergie correspondant aux composants d'une cellule solaire pour obtenir des dispositifs à haut rendement de conversion. Ainsi, ont été étudiés, entre autres, des composés à base de TIPS-pentacène **1**, oligothiophène **2**, borondipyrrométhène (BODIPY) **3**, diketopyrrolopyrrole **4**, isoindigo **5**, benzothiadiazole **6**, dithienosilole **7**, oligothiophène à structure 3D avec un noyau Si **8**, triarylamine substituées par

des thiophènes **9**, ou bien encore des squaraines **10**.^[107–111] Ces structures peuvent même être associées entre elles, ce qui démontre la grande variété de design moléculaire.

I.3.3.3 - Rendements records des cellules solaires à hétérojonction volumique

Les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique ont été beaucoup étudiées et leur développement a été accompagné par une amélioration progressive des performances. Cette évolution a été rendue possible par l'étude de plusieurs paramètres et innovations. C'est ainsi que les cellules organiques ont pu atteindre de hauts rendements de conversion. Ainsi en 2017 par exemple, Zhao et al. présentent une structure permettant d'atteindre 13 % d'efficacité, par l'association d'un copolymère donneur à base de benzodithiophène et benzodithiophènedione, le **PBDB-T-SF** représenté *Figure I.48*, avec un composé accepteur non-fullerène composé de groupements indanone et dithieno-indacenodithiophène, le **IT-4F**, dont la structure est donnée *Figure I.48*.^[112] Un des axes de recherche présenté ici est le remplacement du fullerène par un autre type de dérivé accepteur organique. En effet dans la grande majorité des études, les **PCBM** ([6,6]-phenylC61butyric acid methyl ester) C60 ou C70 sont utilisés, ainsi que des analogues disubstitués comme **ICBA**. Cependant des études ont montré l'importance d'adapter les niveaux d'énergie de l'accepteur à ceux du matériau donneur, soit en modifiant le PCBM, ou en utilisant un autre dérivé.^[113]

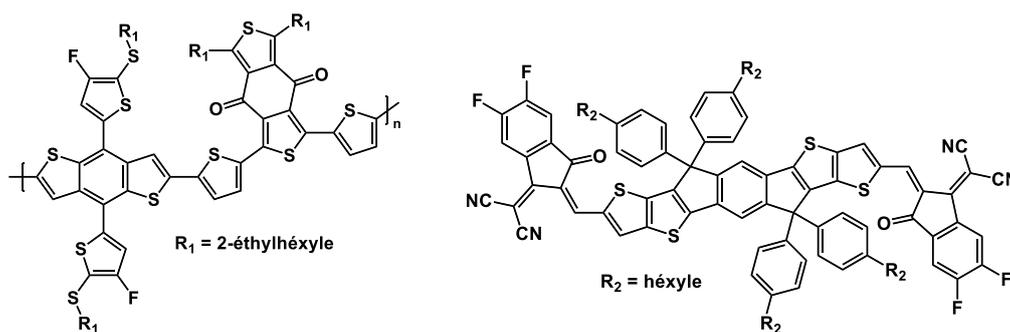


Figure I.48 Structures du donneur PBDB-T-SF (à gauche) et de l'accepteur non-fullerène IT-4F (à droite)

Une autre voie de développement des cellules BHJ est l'introduction d'un mélange ternaire comme couche active. En effet l'ajout d'un troisième composé permet de bénéficier de plusieurs avantages, quand celui-ci est bien adapté. Il est ainsi possible de bénéficier d'un élargissement ou d'une augmentation de l'absorption grâce à un deuxième accepteur, de l'amélioration de la morphologie en réduisant l'agrégation du **PCBM** par exemple, ou bien

d'un meilleur transfert et transport de charges par l'intermédiaire d'un composé « relai », lorsque les différences entre HOMOs et LUMOs sont trop importantes.^[114] C'est ainsi que Xiao et al. rapportent en 2017 un dispositif atteignant 14 % de rendement, en utilisant un mélange ternaire composé du co-polymère donneur **PTB7-Th** (appelé aussi **PCE10**) et de l'accepteur **CO₈DFIC**, analogue de **IT-4F**, tous deux représentés *Figure I.49*. Ici du **PC₇₀BM** est utilisé en tant qu'additif afin d'améliorer l'absorption, le transport d'électrons, la morphologie et réduire les phénomènes de recombinaison.^[115]

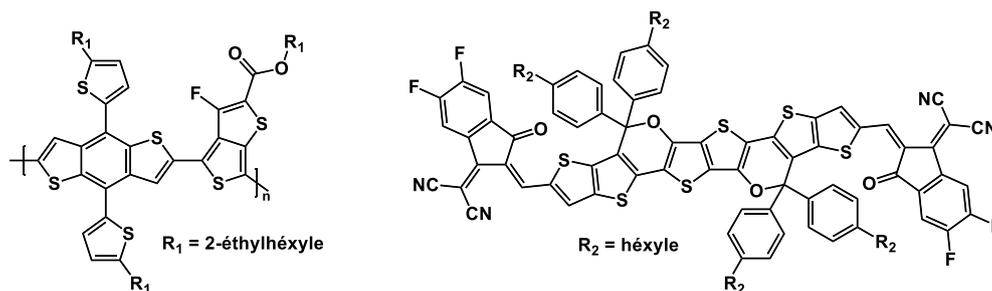


Figure I.49 Structures du donneur PTB7-Th (à gauche) et de l'accepteur CO₈DFIC (à droite)

Récemment, Zhang et al. ont rapporté aussi des dispositifs avec un analogue du **PBDB-T-SF**, le **PBDB-T-4F**, ne comportant pas de soufre sur les chaînes latérales des groupements thiophènes substitués sur le motif benzodithiophène, en association avec le matériau accepteur **IT-4F**, qui ont permis d'atteindre aussi 14 % de rendement de conversion.^[116]

Enfin une étude très récente, publiée en août 2018 par Meng et al., a permis d'atteindre 17,3 % d'efficacité en se basant sur un autre concept de structure des cellules solaire : la cellule solaire organique tandem.^[117] Ce type de dispositif consiste en l'association de deux couches actives par superposition. Cette structure permet ainsi de cumuler plusieurs avantages tout en évitant des inconvénients rencontrés avec les cellules plus simples. En contrepartie, le processus de fabrication en devient plus compliqué, ce qui peut aussi en augmenter le coût. La cellule, en structure inverse, est constituée après l'ITO d'une première couche active constituée d'analogues non fluorés des dérivés utilisés par Zhao et al., le copolymère **PBDB-T** et le composé **F-M**, représentés *Figure I.50*, et une deuxième couche active constituée des mêmes matériaux utilisés pour la cellule solaire à mélange ternaire présentée par Xiao et al., dont les structures sont données *Figure I.49* (**CO₈DFIC** est appelé **O6T-4F**).

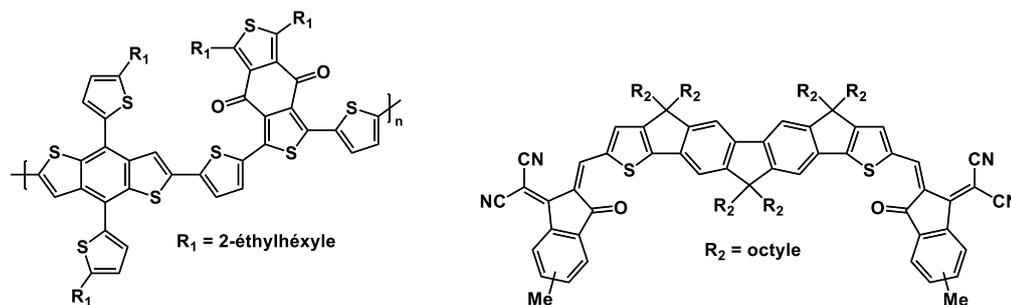


Figure I.50 Structures du donneur PBDB-T (à gauche) et de l'accepteur F-M (à droite)

Des matériaux donneurs de type complexe organométallique ont aussi été développés pour des applications en cellules solaires organiques à hétérojonction volumiques. De plus ce type de cellule solaire nécessite plusieurs étapes d'optimisation qui ont été suivies lors des travaux de recherche présentés dans cette thèse. Ce type de matériau et les étapes d'optimisation seront développés dans l'introduction bibliographique du chapitre III.

I.4 - Limite d'efficacité des dispositifs

Dans le cas d'un dispositif idéal à base de silicium à une seule jonction p-n et d'une exposition standard AM 1.5, une limite a été déterminée, appelée limite de Shockley et Queisser, correspondant à la valeur de l'efficacité maximale théorique pouvant être atteinte et qui est de 30 %, le silicium présentant un band-gap de 1,1 eV.^[118] Par la suite cette valeur a été généralisée atteignant un rendement d'efficacité théorique maximale de 33,7 % pour un band gap de 1,34 eV. Les technologies actuelles ne permettent pas encore d'atteindre cette limite, mais il est possible de s'en approcher comme c'est le cas des cellules photovoltaïques à base de silicium ayant atteint 25 %, ou encore les dispositifs à base de perovskite.

Pour chaque type de cellule solaire le rendement photovoltaïque des dispositifs est réduit par des phénomènes liés à la nature et aux différentes propriétés des matériaux utilisés. En effet, dans le cas des cellules solaires à colorant la perte d'efficacité peut avoir pour origine l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂, les phénomènes de recombinaison des électrons notamment par interaction avec le colorant photooxydé ou le médiateur redox, ou bien encore les différents processus de régénération du colorant via le médiateur redox.^[119] Ainsi comme décrit précédemment la LUMO doit être supérieure à la bande de conduction du semiconducteur et la HOMO doit être inférieure au potentiel redox du médiateur pour assurer une force motrice d'injection des électrons et de régénération du colorant. Alors qu'une faible différence de potentiel entre ces niveaux d'énergie permet d'assurer une force motrice, elle ne

doit pas être trop importante au risque de favoriser par exemple le retour de l'électron à l'état fondamental et diminuer par conséquent l'efficacité. Pour réduire ces phénomènes, une solution consiste à modifier les niveaux d'énergie des orbitales frontières par design moléculaire du matériau donneur, mais de l'associer aussi à un meilleur médiateur redox.

Dans le cas des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique la perte d'efficacité dépend en partie aussi des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des matériaux donneur et accepteur. Elle est aussi fortement liée à la morphologie de la couche active ainsi qu'aux propriétés des matériaux, qui ont une influence sur la mobilité des charges et donc sur le nombre de recombinaisons. Ainsi il est nécessaire de bien contrôler tout ces paramètres et de trouver une bonne association de chacun des matériaux pour assurer une dissociation optimale des excitons ainsi qu'une extraction efficace des porteurs de charge.^[120] Les niveaux d'énergie peuvent être modifiés par ingénierie moléculaire et la morphologie lors du dépôt de la couche active ou par post-traitement (recuit thermique par exemple).

I.5 - Références bibliographiques

- [1] R. E. Smalley, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 412–417.
- [2] “Connaissance des énergies : infos pétrole, énergie renouvelable, photovoltaïque,” can be found under <https://www.connaissancedesenergies.org/node>.
- [3] “National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page | NREL,” can be found under <https://www.nrel.gov/>.
- [4] IEA, *Trends in Photovoltaic Applications*, Paris : Report IEA-PVPS, **2017**.
- [5] “First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record,” can be found under <http://investor.firstsolar.com/news-releases/news-release-details/first-solar-achieves-yet-another-cell-conversion-efficiency>.
- [6] a) M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2018**, *26*, 427–436 ;
b) <http://www.sunergysolar.com> ; c) <https://www.sunflaresolar.com> ;
d) <http://www.firstsolar.com> ; e) <https://infinitypv.com> ;
f) <http://www.opvius.com> ; g) <https://www.ise.fraunhofer.de> ;
h). <http://www.photovoltaique.info> ; i) <http://www.compoundsemi.com>
- [7] R. Kamada, T. Yagioka, S. Adachi, A. Handa, K. F. Tai, T. Kato, H. Sugimoto, in *2016 IEEE 43rd Photovolt. Spec. Conf. PVSC*, **2016**, pp. 1287–1291.
- [8] J. Subtil Lacerda, J. C. J. M. van den Bergh, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *54*, 331–340.
- [9] D. J. Friedman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *14*, 131–138.
- [10] Y. Rong, L. Liu, A. Mei, X. Li, H. Han, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501066.
- [11] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2017**, eaam5655.
- [12] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 5848–5860.
- [13] C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 595–597.
- [14] Y. Kijitori, M. Ikegami, T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 190–191.
- [15] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2007**, 4767.

- [16] K. Zhu, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 685–687.
- [17] J.-K. Lee, M. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, *176*, 1142–1160.
- [18] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, et al., *Chem. Commun.* **2005**, 4351.
- [19] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10289–10303.
- [20] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [21] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [22] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6867–6873.
- [23] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164–7165.
- [24] M. Wang, N. Chamberland, L. Breaux, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 385–389.
- [25] H. Tian, X. Jiang, Z. Yu, L. Kloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7328–7331.
- [26] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2705–2711.
- [27] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215–11222.
- [28] T. C. Li, A. M. Spokoyny, C. She, O. K. Farha, C. A. Mirkin, T. J. Marks, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4580–4582.
- [29] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9648–9654.
- [30] Y. Bai, Q. Yu, N. Cai, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4376–4378.
- [31] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211–215.
- [32] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- [33] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576–2582.
- [34] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141–8155.
- [35] L.-Y. Chang, C.-P. Lee, C.-T. Li, M.-H. Yeh, K.-C. Ho, J.-J. Lin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20814–20822.
- [36] C. Wu, L. Jia, S. Guo, S. Han, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7886–7892.
- [37] N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1905–1909.
- [38] T. N. Murakami, M. Grätzel, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 572–580.
- [39] Q. Qin, R. Zhang, *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 726–731.
- [40] Y. Han, J. M. Pringle, Y.-B. Cheng, *RSC Adv.* **2013**, *4*, 1393–1400.
- [41] T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, E. Abe, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *574*, 77–83.
- [42] T. Yohannes, O. Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *51*, 193–202.
- [43] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1060–1061.
- [44] Q. Li, J. Wu, Q. Tang, Z. Lan, P. Li, J. Lin, L. Fan, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1299–1302.

- [45] J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, S. Hao, *J. Power Sources* **2008**, *181*, 172–176.
- [46] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 155–162.
- [47] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie, Y. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5975–6023.
- [48] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [49] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283–1297.
- [50] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [51] R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099–7103.
- [52] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298–6305.
- [53] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847.
- [54] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, *0*, 1705–1706.
- [55] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.
- [56] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1806–1811.
- [57] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146–4154.
- [58] D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Evans, F. Durrant, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1133–1137.
- [59] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290–6297.
- [60] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720–10728.
- [61] S.-W. Wang, K.-L. Wu, E. Ghadiri, M. G. Lobello, S.-T. Ho, Y. Chi, J.-E. Moser, F. D. Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2423–2433.
- [62] K.-L. Wu, W.-P. Ku, J. N. Clifford, E. Palomares, S.-T. Ho, Y. Chi, S.-H. Liu, P.-T. Chou, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 859–870.
- [63] S.-W. Wang, C.-C. Chou, F.-C. Hu, K.-L. Wu, Y. Chi, J. N. Clifford, E. Palomares, S.-H. Liu, P.-T. Chou, T.-C. Wei, et al., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17618–17627.
- [64] A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Cells* **1993**, *6*.
- [65] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphy. Phthalocyanines* **1999**, *03*, 230–237.
- [66] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 2000–2015.
- [67] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760–11762.
- [68] P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 373–376.
- [69] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.

- [70] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [71] J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577–9578.
- [72] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89–103.
- [73] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597–606.
- [74] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224–7230.
- [75] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011–17017.
- [76] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
- [77] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 5194–5196.
- [78] A. Konno, G. R. A. Kumara, S. Kaneko, B. Onwona-Agyeman, K. Tennakone, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 716–717.
- [79] H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9202–9203.
- [80] W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756–763.
- [81] Y. Cui, Y. Wu, X. Lu, X. Zhang, G. Zhou, F. B. Miapheh, W. Zhu, Z.-S. Wang, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4394–4401.
- [82] Y. Wu, M. Marszalek, S. M. Zakeeruddin, Q. Zhang, H. Tian, M. Grätzel, W. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8261.
- [83] H. Im, S. Kim, C. Park, S.-H. Jang, C.-J. Kim, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1335–1337.
- [84] Y. Liang, B. Peng, J. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10992–10998.
- [85] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806–1812.
- [86] D. Shi, Y. Cao, N. Pootrakulchote, Z. Yi, M. Xu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17478–17485.
- [87] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 731–736.
- [88] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897.
- [89] J. Tang, J. Hua, W. Wu, J. Li, Z. Jin, Y. Long, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1736.
- [90] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 13127–13138.
- [91] N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256–14257.
- [92] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, M. A. Loi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6960–6965.
- [93] A. Nathan, A. Ahnood, M. T. Cole, S. Lee, Y. Suzuki, P. Hiralal, F. Bonaccorso, T. Hasan, L. Garcia-Gancedo, A. Dyadyusha, et al., *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 1486–1517.
- [94] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 143517.

- [95] Y. Wang, H. Cong, B. Yu, Z. Zhang, X. Zhan, Y. Wang, H. Cong, B. Yu, Z. Zhang, X. Zhan, *Materials* **2017**, *10*, 1064.
- [96] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *84*, 43–53.
- [97] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [98] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- [99] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585–587.
- [100] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841–843.
- [101] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288–1290.
- [102] E. Bundgaard, F. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954–985.
- [103] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923.
- [104] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, et al., *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197–203.
- [105] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597–3602.
- [106] D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2874–2880.
- [107] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [108] B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482.
- [109] M. T. Lloyd, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Mater. Today* **2007**, *10*, 34–41.
- [110] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730.
- [111] J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821–3838.
- [112] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148–7151.
- [113] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
- [114] H. Lu, X. Xu, Z. Bo, *Sci. China Mater.* **2016**, *59*, 444–458.
- [115] Z. Xiao, X. Jia, L. Ding, *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1562–1564.
- [116] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, DOI 10.1002/adma.201800868.
- [117] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, et al., *Science* **2018**, eaat2612.
- [118] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.
- [119] a) W. Zhang, Y. Wu, H. W. Bahng, Y. Cao, C. Yi, Y. Saygili, J. Luo, Y. Liu, L. Kavan, J.-E. Moser, et al., *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1779–1787. b) H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13–19.
- [120] a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794. b) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.

Chapitre II

Chromophores organométalliques
bimétalliques Ru-diacétylure
pour cellules solaires à colorant

II.1 - Rappel bibliographique

Les premiers chromophores pour DSSC à avoir été étudiés étaient des complexes de coordination du ruthénium (métal du groupe du platine) tels que les composés **N3** et **N719** qui pendant longtemps ont montré les meilleures performances. Ce n'est que bien plus tard qu'un autre chromophore métallo-organique, à base de porphyrine de zinc, a permis d'obtenir une efficacité record de 13 %.^[1] Ces macrocycles de structure « donneur- π -accepteur » ont montré l'intérêt des composés moléculaires à structure dite « push-pull ». Ces résultats ont prouvé qu'il était possible d'obtenir un haut rendement de conversion photovoltaïque avec des dérivés comportant un élément de type métal de transition. C'est ce qui a inspiré l'étude de complexes organométalliques de type métal-acétylure, incluant un métal de transition dans une structure « push-pull » et des liaisons métal-carbone.

Il existe assez peu d'exemples de complexes organométalliques de type métal-diacétylure, les premières études étant assez récentes. Les premiers à avoir été étudiés sont les complexes de platine développés par Tian et al. (représentés *Figure II.1*) qui ont permis d'atteindre 2,2 % et 4,2 % de rendement.^[2,3]

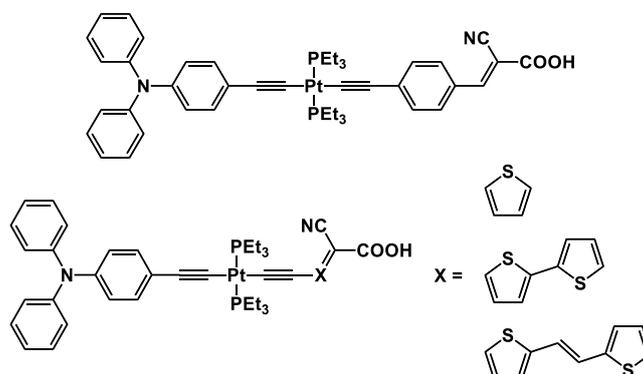


Figure II.1 Chromophores de type Pt-acétylure développés par Tian et al.^[2,3]

Par la suite Gauthier et al. ont conçu et synthétisé une série de chromophores de type complexe de platine di-acétylure (*Figure II.2*), comportant un groupement commun diphenylpyranylidène riche en électrons comme partie électro-donneuse dans une structure de type D- π -[M]- π -A. Ces chromophores présentent des groupements fonctionnels de différentes natures et longueurs, tels que des groupements phényle, furane, thiophène, bi- et tri-thiophène, comme espaceur π -conjugué entre le platine et la fonction d'ancrage.^[4] Ils ont ainsi rapporté un rendement de conversion de 4,7 % en cellules à colorant à photoanode en TiO₂, ce qui constituait le meilleur rendement atteint pour les chromophores organométalliques à base de platine di-acétylure.

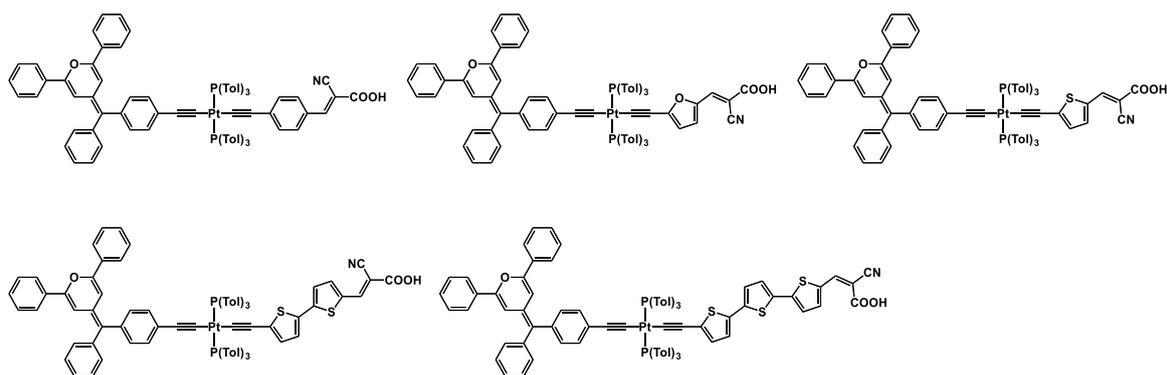


Figure II.2 Chromophores de type Pt-acétylure développés par Gauthier et al.^[4]

En s'inspirant de méthodes de synthèse de composés organiques et organométalliques de type « push-pull »,^[5-7] notre groupe s'est ensuite intéressé à l'étude d'un nouveau type de chromophores organométalliques intégrant un motif [Ru(dppe)₂] (dppe : bisdiphénylphosphinoéthane). En effet, ce groupement organométallique possède des propriétés avantageuses en tant que relai d'électrons dans une structure organique conjuguée.^[5,8] La structure générale des colorants organométalliques est de la forme D- π -[M]- π -A, où [M] correspond au motif central à base de ruthénium [Ru(dppe)₂]. C'est ainsi qu'une première série de chromophores étudiés au sein de notre groupe a permis d'atteindre 7,32 % de conversion avec le **colorant 1** (Figure II.3), et de l'acide chenodeoxycholique (CHENO) comme coadsorbant,^[9,10] avec une densité de courant J_{SC} de 15,56 mA.cm⁻², une tension V_{OC} de 680 mV et un FF de 69,2 %. Lors de cette étude, différents chromophores ont été comparés, ceux-ci ayant en commun un motif carbazole comme groupement électrodonneur, et différents types de groupements électroattracteurs.

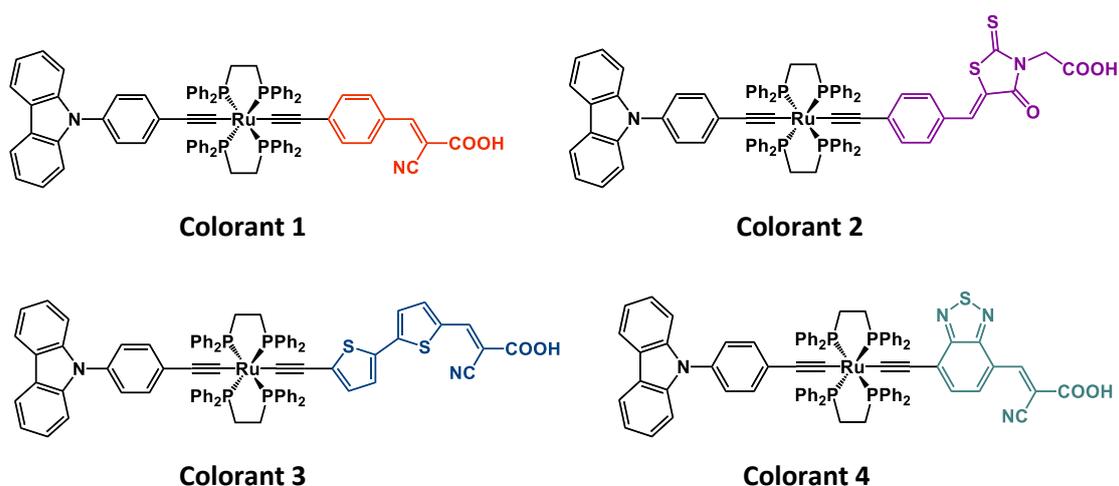


Figure II.3 Nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium de structure « push-pull » D- π -[M]- π -A^[9,10]

Cette étude a montré l'avantage de ce type de structure qui peut être intégré dans une cellule DSSC, en accédant à une gamme d'absorption plus large à des énergies plus faibles, tout en présentant de hauts coefficients d'extinction molaire. Avec une structure facilement modulable, il est possible d'étendre l'absorption de ces colorants jusqu'au proche infra-rouge. Cependant le **colorant 4**, qui grâce au groupement benzothiadiazole (BTD) fortement électroattracteur permet une absorption plus étendue, présente des performances moins élevées (6,10 %) à cause d'un FF et d'une V_{OC} moins importants. Ceci est dû au motif BTD qui favorise un retour des électrons de la bande de conduction du TiO_2 vers le sensibilisateur oxydé. Ce phénomène de recombinaison diminue le taux de charges collectées, diminuant ainsi le rendement de conversion. Il est néanmoins possible de limiter ce phénomène en introduisant un espaceur entre le motif BTD et la fonction d'ancrage.^[11,12] Cette structure de type D-A- π -A', avec un deuxième groupement accepteur, a déjà montré de meilleurs résultats comparé à la structure D- π -A.^[13-15] Ainsi par la suite une série de trois nouveaux chromophores (*Figure II.4*) ont été étudiés dans notre groupe, dérivés du **colorant 4**, avec un phényle comme espaceur et un acide carboxylique comme groupement d'ancrage (**colorant 5**), ou alors des espaceurs phényle et thiophène en association à une partie d'accroche et groupement accepteur secondaire acide cyanoacrylique (**colorants 6 et 7**).^[16] Les nouveaux chromophores développés ont permis d'atteindre de bons rendements de conversion (de 3,11 à 6,45 %), grâce notamment à une forte absorption dans le visible, le **colorant 7** montrant en effet une large gamme d'absorption entre 500 et 800 nm. De plus cette étude a montré l'importance du design moléculaire, et la forte influence de la fonction d'ancrage.

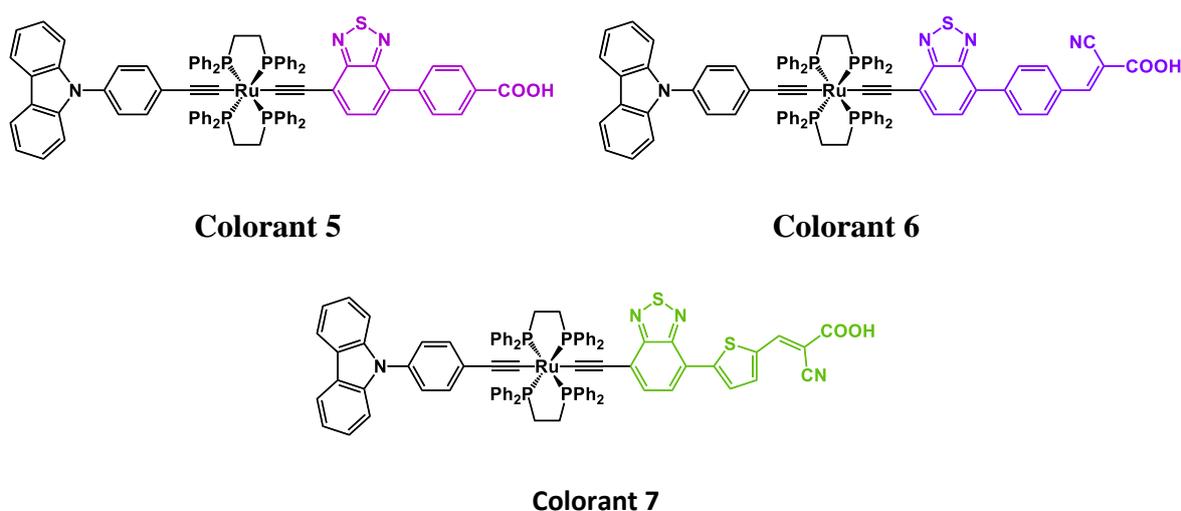


Figure II.4 Complexes organométalliques à motif BTD de structure D- π -[M]-A- π -A'.^[16]

Récemment Durand et al. ont rapportés une série de chromophores de type Ru-di-acétylure (*Figure II.5*), basés sur la structure « push-pull » asymétrique D- π -[M]- π -A, intégrant un ligand de type pyranilidène comme groupement électro-donneur et des fonctions à caractère électro-attracteur formaldéhyde, indane-1,3-dione, pyrimidine ou pyrimidinium séparées du ruthénium par des espaceurs π -conjugués.^[17] La conclusion des études électrochimiques, optiques et électroniques est que de l'intégration du motif [Ru(dppe)₂] dans ce type de structure conduit à une amélioration des réponses optiques non linéaires de second ordre. Cette étude a aussi montré que les propriétés pouvaient être facilement modulées par une modification simple de la structure.

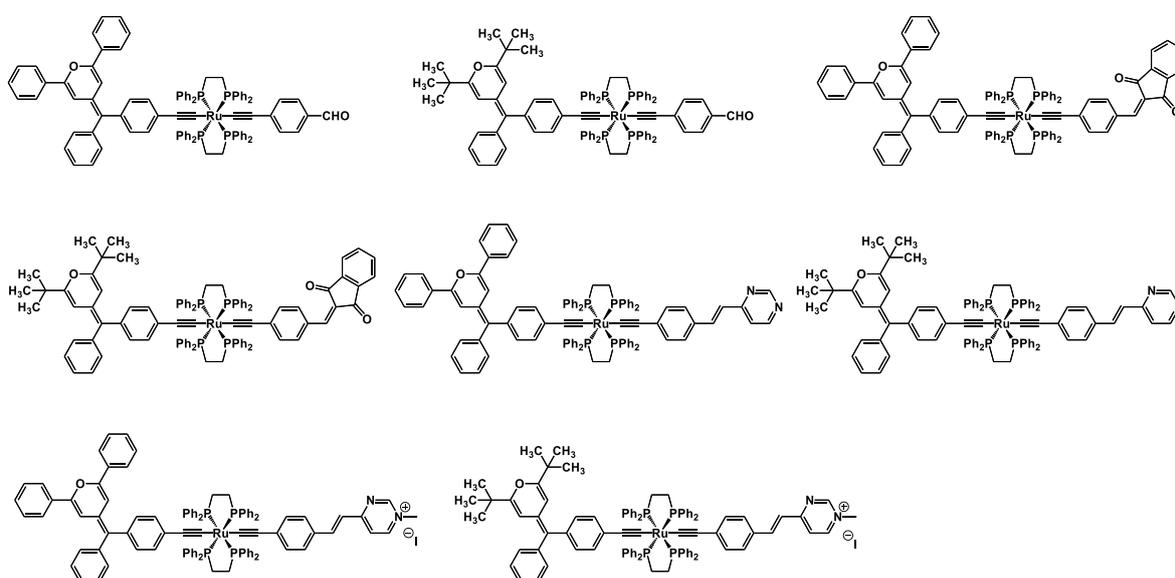


Figure II.5 Chromophores de type Ru-acétylure développés par Durand et al.^[17]

Ces résultats, notamment sur ceux obtenus avec les **colorants 1-7**, constituent le point de départ d'une nouvelle étude dont le but était notamment d'élargir la gamme d'absorption afin d'atteindre une absorption panchromatique. Les nouveaux colorants envisagés présentent une structure « push-pull » plus étendue intégrant un motif absorbeur de lumière auxiliaire entre deux centres métalliques servant de relais d'électrons, présentant ainsi une structure générale D- π -[M]- π -[M]- π -A. Les parties donneuses et acceptrices cibles sont les mêmes celles que présentées précédemment, le motif central quant à lui étant un polyaromatique. Les motifs choisis sont l'isoindigo qui a déjà été utilisé dans des structures « push-pull » pour des cellules solaires à colorant, notamment dans des colorants présentant une absorption panchromatique et de hauts rendements,^[18-22] l'autre motif est de type bithiophène, ayant déjà été présenté et largement utilisé dans les composés pour cellules solaires.^[23,24] Tout d'abord, un premier chromophore bimétallique a été étudié, constitué d'un groupement donneur carbazole et d'un

groupement accepteur et d'ancrage acide cyanoacrylique, similaire au **colorant 1** présenté *Figure II.3*, avec un motif central de type isoindigo.

II.2 - Premier chromophore bimétallique pour cellules solaires à colorant

Le chromophore cible représenté *Figure II.6* est constituée de l'enchaînement d'un groupement carbazole séparé du premier motif [Ru(dppe)₂] par un espaceur, puis d'un motif central, absorbeur de lumière auxiliaire, isoindigo, suivi du second motif [Ru(dppe)₂], séparé quant à lui de la partie acceptrice et d'ancrage par un autre espaceur.

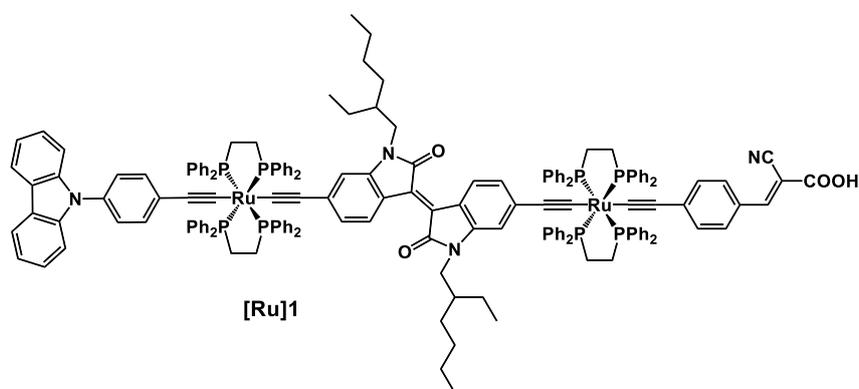


Figure II.6 Structure du premier chromophore cible bimétallique [Ru]1

II.2.1 - Synthèse du chromophore cible [Ru]1

La première étape a été de synthétiser le motif central isoindigo puis d'introduire les deux alcynes vrais afin de le faire réagir d'une part avec le précurseur vinyldène D- π -[Ru], et d'autre part avec la partie [Ru]- π -A, comme décrit dans la littérature.^[5,9,16] Le composé **1** a été obtenu en deux étapes, à partir des produits commerciaux 6-bromooxindole et 6-bromoisatin, suivant les protocoles rapportés dans la bibliographie (*Figure II.7*).^[18,25]

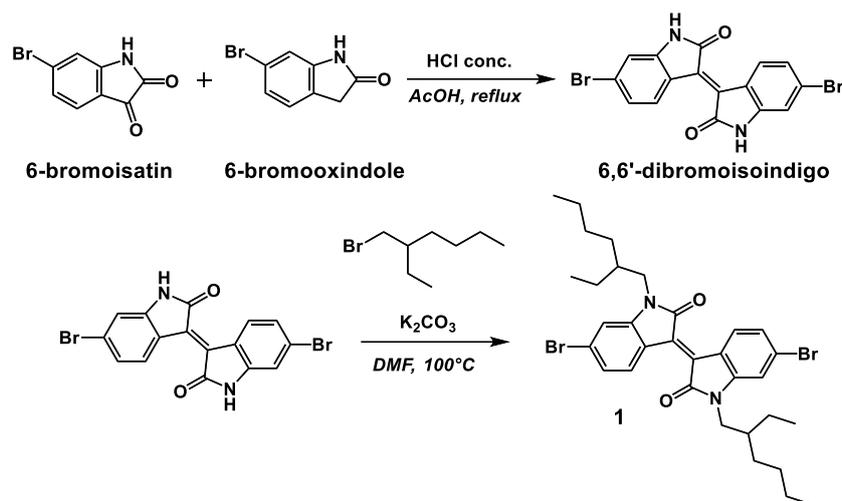


Figure II.7 Synthèse du dérivé isindigo 1^[18,25]

Une réaction de couplage de Sonogashira a été ensuite réalisée afin d'introduire les triples liaisons. Le protocole habituel consiste à faire réagir un dérivé halogéné avec du triméthylsilylacétylène (TMSA) en présence du catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, d'iodure de cuivre et d'une base (ex. la triéthylamine) dans du THF sec, comme présenté *Figure II.8*. Ce couplage peut être efficace, même à température ambiante, mais dans ce cas il n'y a eu aucune réaction, même en chauffant le milieu réactionnel à reflux.

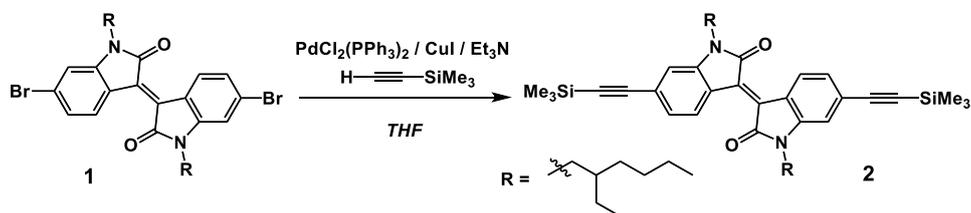
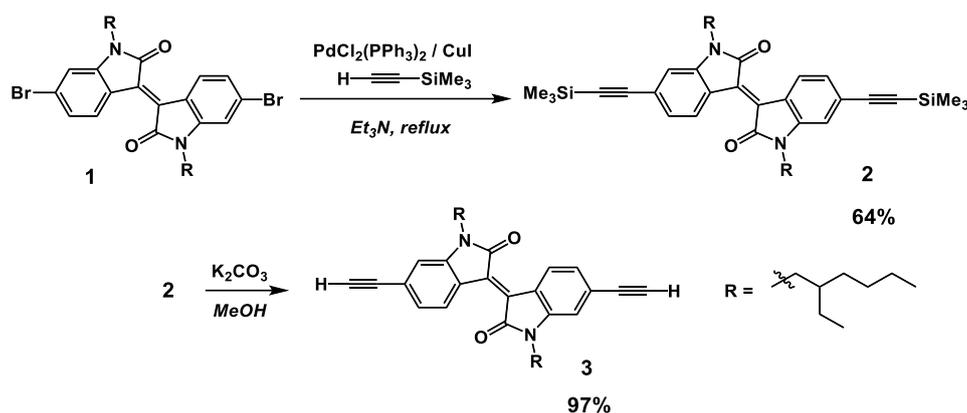
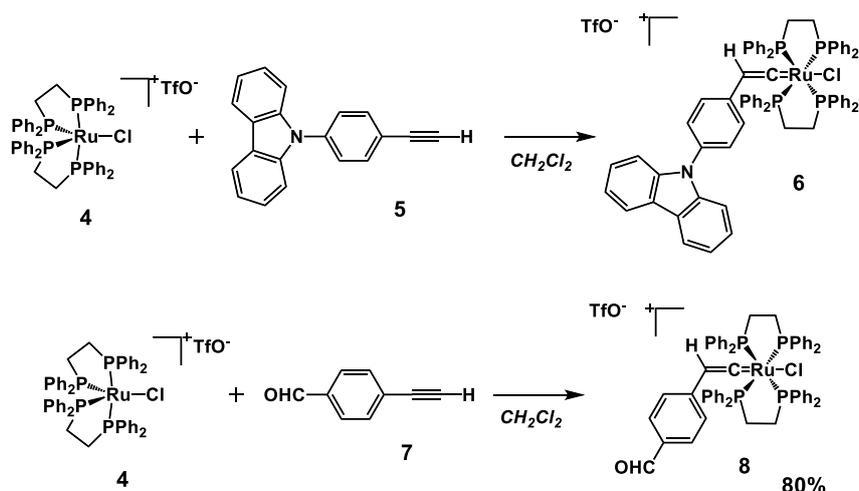


Figure II.8 Première tentative de synthèse du composé 2

Dans un premier temps, nous avons changé de catalyseur, et utilisé $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, en réalisant la réaction dans du toluène sec. Le composé **2** a cette fois été obtenu en quantité satisfaisante. Par la suite, il a été possible d'obtenir le dérivé **2** avec un meilleur rendement, en utilisant uniquement la base triéthylamine comme solvant.^[26] Le composé **2** a ainsi été obtenu en une heure à reflux (*Figure II.9*), en utilisant le catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, plus stable que le tétrakis(triphenylphosphine)palladium. Les fonctions alcynes ont été par la suite déprotégées afin de pouvoir réaliser la réaction de couplage avec un dérivé vinylidène.

Figure II.9 Synthèse du composé **3**

Les étapes suivantes de synthèse du chromophore cible **[Ru]1** ont consisté à réaliser en parallèle les synthèses des deux dérivés vinylidènes correspondant aux parties acceptrice et donneuse reliées au ruthénium (Figure II.10). Les composés de **4** à **7** ont été obtenus selon les protocoles décrits dans la littérature.^[5,9] Le vinylidène **8** a quant à lui été obtenu par réaction de l'alcyne **7** avec le complexe stable à 16 électrons **4**, sous forme triflate.

Figure II.10 Synthèse des vinylidènes **6** et **8**

Le chromophore cible **[Ru]1** a ensuite été synthétisé par les couplages consécutifs entre les complexes vinylidènes **6** et **8** avec le dérivé dialcynes **3** (Figure II.11). En effet, il est possible d'introduire une seconde chaîne carbonée en position *trans* sur le ruthénium en activant ce type de complexe vinylidène, en présence d'un sel à anion non-coordinant comme NaPF_6 en milieu basique, par une fonction alcyne vrai. Nous avons fait réagir en premier le complexe vinylidène **6** sur le dialcynes **3**. Au cours de cette étape il se forme majoritairement le dérivé **9**, mais il se forme aussi l'analogue symétrique, deux vinylidènes ayant réagi sur les deux fonctions alcynes

du composé **3**. Après traitement de la réaction, la différence de solubilité permet d'isoler le composé **9** monométallique du composé bimétallique par précipitation dans un mélange dichlorométhane/pentane. De la même façon, la partie acceptrice est introduite en faisant réagir le complexe vinylidène **8** avec l'alcyne du composé **9**. Le complexe organométallique bimétallique **10** est à son tour purifié par lavages et reprécipitations. Enfin la fonction d'ancrage et le groupement accepteur sont introduits grâce par une condensation de Knoevenagel sur la fonction aldéhyde du complexe. L'acide cyanoacrylique est ajouté sous sa forme protégée en tant qu'ester de triméthylsilyléthanol (TMSE) afin d'éviter les réactions parasites, notamment pour que la fonction acide carboxylique ne réagisse pas sur les centres ruthénium. L'acide carboxylique est finalement déprotégé dans des conditions douces, en utilisant du fluorure de tétrabutyl ammonium (TBAF) dans du THF à température ambiante, pour donner le chromophore cible **[Ru]1** qui a ainsi été isolé avec un rendement de 93 % sur la dernière étape.

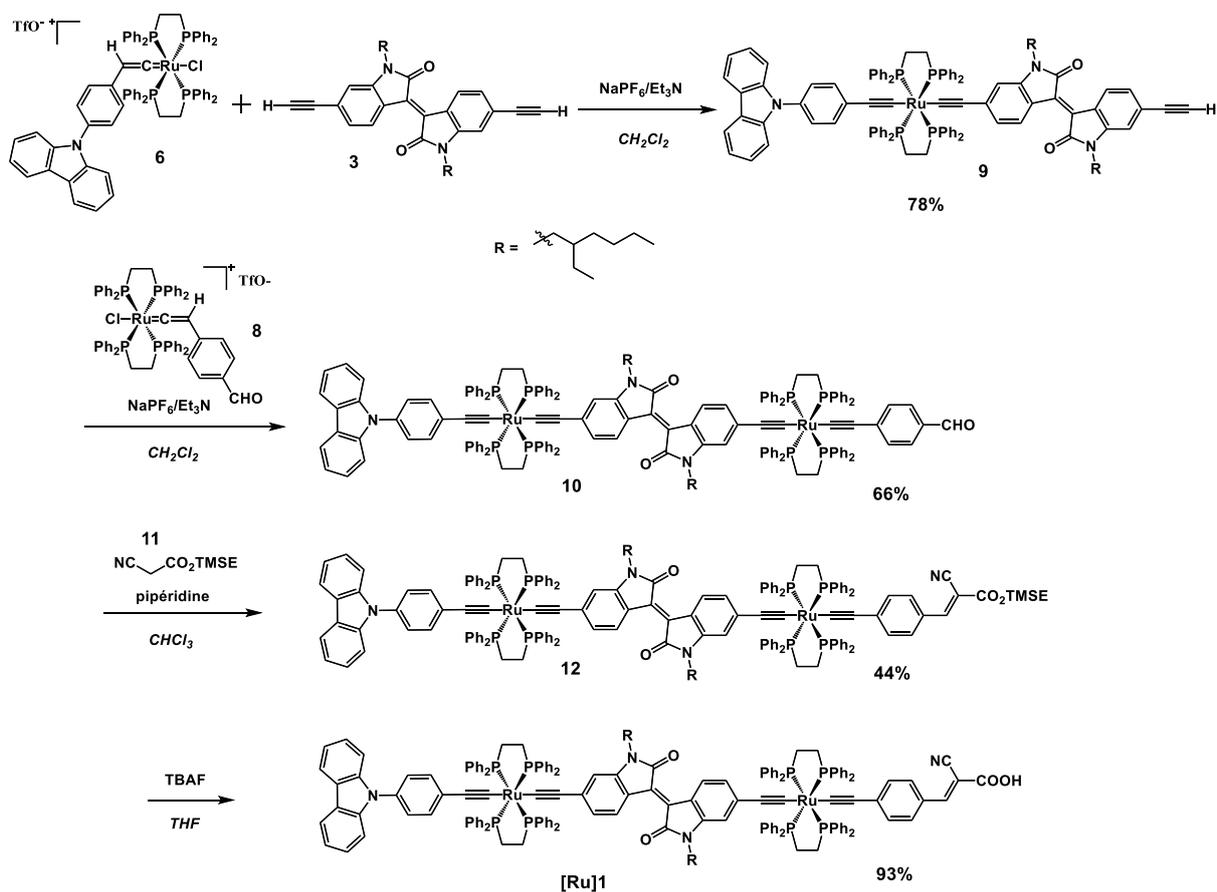


Figure II.11 Voie de synthèse du chromophore **[Ru]1**

II.2.2 – Caractérisations des propriétés optiques et électroniques

Afin de déterminer si un colorant peut être utilisé en tant que sensibilisateur dans une cellule à colorant, il faut d'abord déterminer les niveaux d'énergie de sa HOMO et de sa LUMO ainsi que les propriétés optiques et électroniques du chromophore. La spectroscopie d'absorption UV-visible permet de déterminer le profil du spectre d'absorption, et donc le domaine maximum d'absorption et le coefficient d'extinction molaire du colorant en solution. La voltammétrie cyclique permet de mesurer les potentiels d'oxydation et ainsi d'estimer le niveau d'énergie de la HOMO. Le spectre d'absorption permet de déterminer le gap optique, qui est la différence entre le niveau d'énergie de la HOMO et celui de la LUMO. Il est donc possible de calculer ainsi le niveau d'énergie de la LUMO.

II.2.2.1 - Spectroscopie d'absorption

Le spectre d'absorption du complexe **[Ru]1** a été enregistré en solution dans du dichlorométhane distillé (*Figure II.12*).

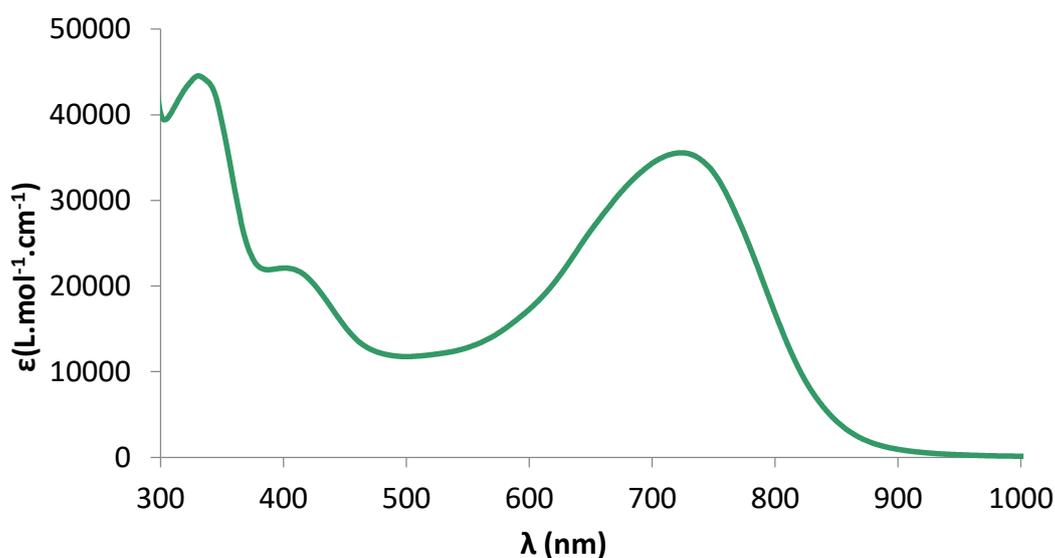


Figure II.12 Spectre d'absorption UV-visible du chromophore **[Ru]1**

Le chromophore présente un profil d'absorption complexe, avec des bandes intenses dans l'UV et à la limite du visible, dues aux transitions au niveau des ligands phosphines et acétylures. La caractéristique principale est une bande large et intense située dans le visible, entre 500 et 900 nm. Celle-ci semble constituer l'enveloppe de deux bandes, avec un maximum d'absorption à 723 nm pour un coefficient d'extinction molaire de $35\,500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette bande large dans le visible correspond aux différentes transitions impliquant les deux centres

[Ru(dppe)₂], notamment les transferts de charge métal-ligand (MLCT) entre ces deux centres métalliques et les ligands acétylure qui leur sont liés. Comme attendu, l'insertion du motif central isoindigo dans une structure conjuguée plus longue permet d'obtenir une absorption large dans le visible, jusqu'à de grandes longueurs d'ondes.

Le gap optique a été déterminé à partir de « l'onset » du spectre d'absorption, à 1,47 eV, ce qui fait de **[Ru]1** un sensibilisateur à faible gap.

II.2.2.2 - Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution du composé contenant un sel électrolytique pour assurer la conductivité, et de mesurer la réponse en courant. Cette mesure a été réalisée dans du dichlorométhane distillé, avec comme sel de fond l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu₄NPF₆). Le décaméthylferrocène a été utilisé comme référence interne afin de recalculer les potentiels par rapport l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH).

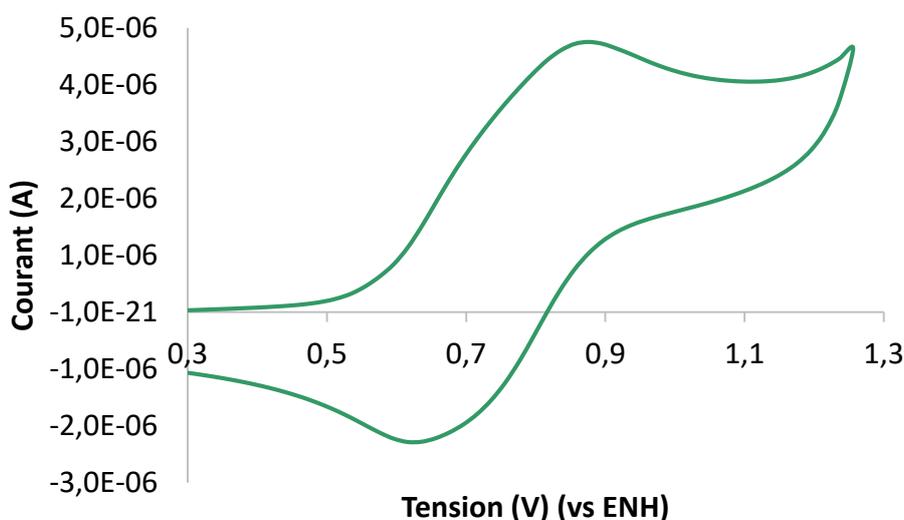


Figure II.13 Voltammogramme du chromophore [Ru]1

Le voltammogramme représenté *Figure II.13*, présente une vague d'oxydation large et chimiquement réversible. Le potentiel d'oxydation, calculé à l'aide de la référence interne, est de 0,74 V vs ENH, ce qui correspond aux valeurs obtenus pour les chromophores synthétisés précédemment dans notre équipe, avec les dérivés présentant un carbazole comme partie donneuse (de 0,62 à 0,73 V vs ENH).^[9,16] Le niveau d'énergie de la LUMO peut être calculé en soustrayant la valeur du gap énergétique au potentiel d'oxydation. Les caractéristiques optiques

et électroniques sont rassemblées dans le *Tableau II.14*, de plus les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont représentés sous forme de diagramme énergétique, dans la *Figure II.15*, afin de les comparer au niveau d'énergie du bas de la bande de conduction de l'oxyde semiconducteur TiO_2 et au potentiel d'oxydation du couple I^-/I_3^- du médiateur rédox.

	λ_{max} (nm) absorption	ε ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_{ox} (V) HOMO	ΔE (eV)	$E_{\text{ox}} - \Delta E$ (V) LUMO
[Ru]1	723	35500	0,74	1,47	-0,73

Tableau II.14 Propriétés optiques et électroniques du chromophore [Ru]1

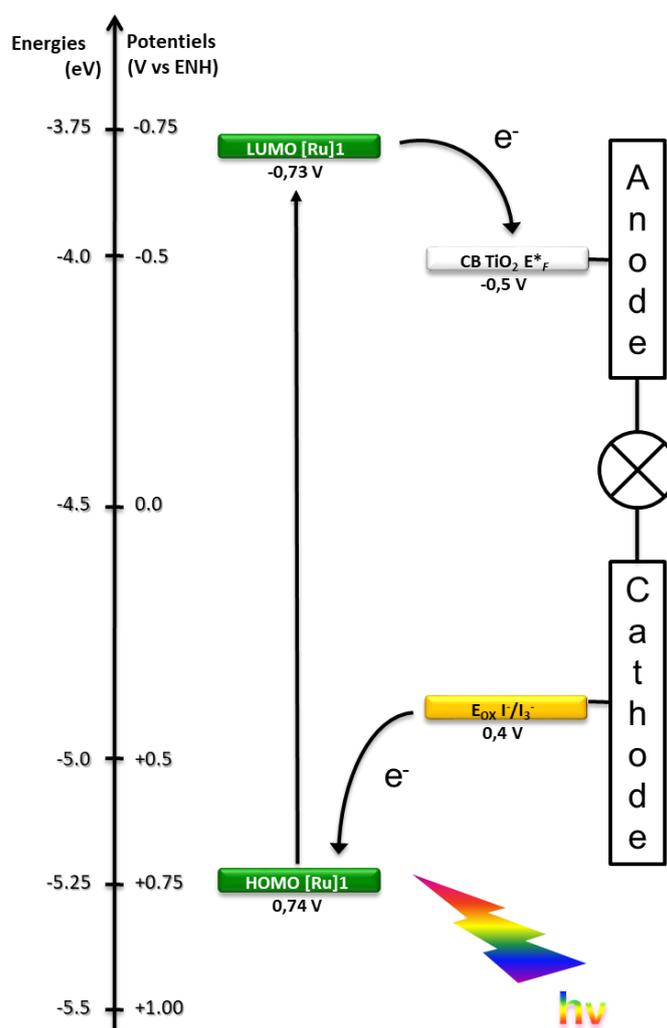


Figure II.15 Diagramme des niveaux d'énergie du chromophore comparés au niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO_2 et au potentiel d'oxydation du couple I^-/I_3^-

Comme le montre bien ce diagramme, les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO du composé [Ru]1 sont en bonne adéquation avec les autres composants de la cellule

DSSC. En effet le niveau de la HOMO est plus positif que le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox I/I_3^- , et la LUMO est suffisamment plus négative que le niveau de la bande de conduction du TiO_2 . Ces différents niveaux d'énergie indiquent que l'on peut s'attendre à une bonne régénération du colorant par le médiateur rédox ainsi qu'à une force motrice suffisante pour la circulation des charges.

II.2.2.3 - Calculs théoriques

La répartition spatiale des orbitales moléculaires frontières du complexe **[Ru]1** a été déterminée par des calculs théoriques DFT (« Density Functional Theory »). La densité électronique des orbitales HOMO et LUMO est représentée *Figure II.18*.

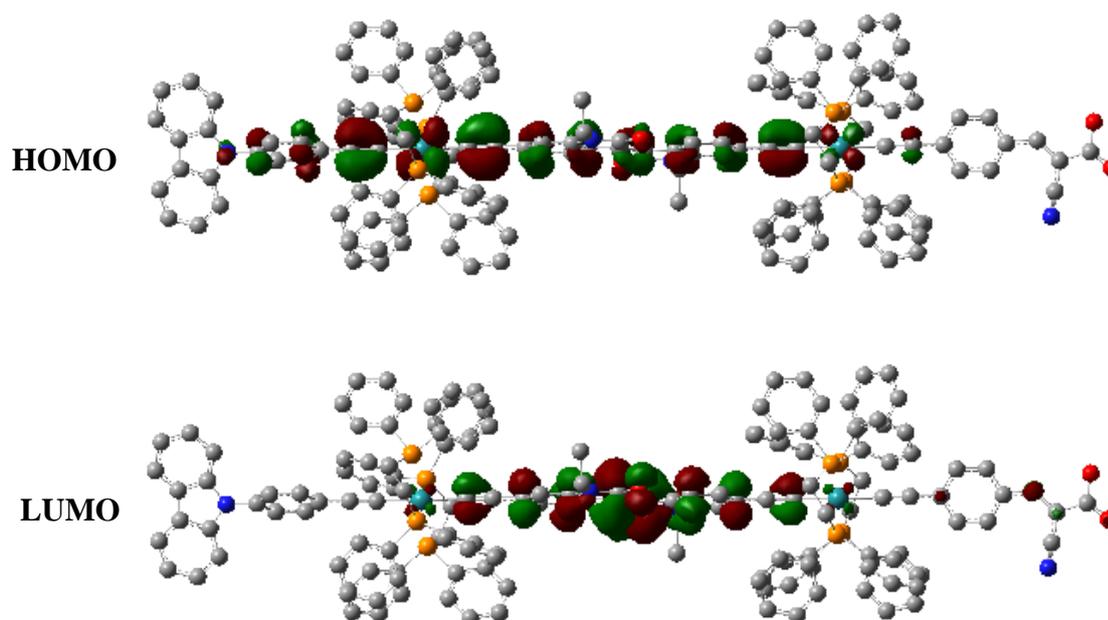


Figure II.18 Distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du chromophore **[Ru]1**

Les résultats montrent que la HOMO est délocalisée le long du squelette conjugué incluant l'espaceur isoindigo, les deux motifs $[Ru(dppe)_2]$ ainsi qu'une partie du ligand acétylure du côté donneur. La LUMO quant à elle est localisée presque exclusivement sur l'espaceur central isoindigo, et ne présente qu'une très faible contribution du ligand accepteur acide cyanoacrylique.

Cette répartition électronique semble donc a priori peu favorable à une injection de charges efficace dans la bande de conduction du TiO_2 . De plus, les densités électroniques des

orbitales HOMO et LUMO se superposent, ce qui ne correspond pas à une structure « push-pull » idéale dont le but est notamment de séparer les deux orbitales frontières.

Néanmoins, le chromophore **[Ru]1** a tout de même été greffé sur une couche mésoporeuse de TiO_2 , afin d'étudier l'évolution des propriétés optiques de ce nouveau photosensibilisateur après greffage sur TiO_2 , et de tester les photoanodes obtenues en cellule à colorant.

II.2.3 - Caractérisations photovoltaïques

Après les différentes caractérisations du chromophore en solution, une couche de TiO_2 photosensibilisée par le colorant **[Ru]1** a été caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres d'absorption UV-visibles sont représentés *Figure II.19*. Le greffage a été réalisé par immersion d'un film mince de TiO_2 dans une solution de **[Ru]1** dans du dichlorométhane distillé, à la concentration de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. On constate que le greffage du colorant sur TiO_2 entraîne un effet hypsochrome sur le maximum d'absorption. Ce déplacement peut être attribué à un phénomène d'agrégation du chromophore à la surface de l'oxyde semi-conducteur. Il peut aussi être dû à la diminution du caractère électroattracteur du chromophore lorsque la fonction d'accroche de celui-ci se trouve sous forme carboxylate, comparé à la forme acide carboxylique.^[27,28]

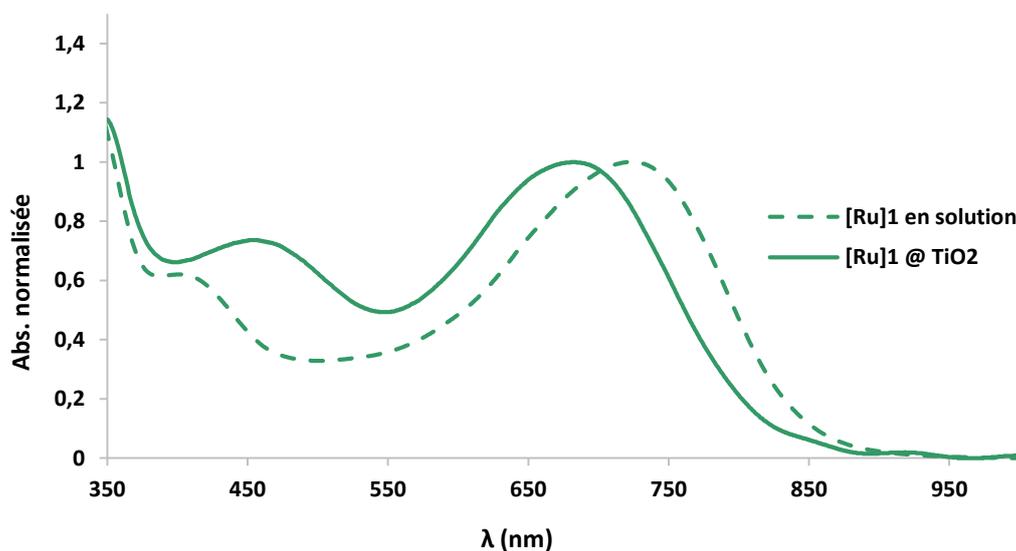


Figure II.19 Spectres d'absorption du chromophore **[Ru]1** en solution (trait pointillé) et greffé sur TiO_2 (trait plein).

Malgré une répartition électronique de sa LUMO a priori peu favorable à un bon transfert de charges vers TiO_2 , le chromophore **[Ru1]** présente des caractéristiques optiques intéressantes, notamment un domaine d'absorption très étendu, mais aussi des niveaux d'énergie bien adaptés pour assurer la circulation des charges dans le dispositif. Le chromophore a donc été intégré dans une cellule à colorant pour déterminer sa capacité à réaliser la conversion photovoltaïque.

II.2.3.1 - Premières mesures de performances

Le chromophore **[Ru1]** a été testé dans une cellule à colorant en présence d'un électrolyte liquide contenant le couple rédox iode/iodure, selon des conditions standards pour des premiers tests de performances. L'électrolyte à base d'iode (I^-/I_3^-) utilisé est le mélange référencé **Z960** dont la composition est la suivante :

- Solvant : Acétonitrile/Valéronitrile 85/15
- I_2 à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$
- LiI à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- Thiocyanate de guanidinium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- t-Butylpyridine à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- Iodure de 1,3-diméthylimidazolium à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Le rôle des additifs a été présenté dans le Chapitre I, section I.2.1.

Les performances photovoltaïques des DSSC incluant le chromophore **[Ru1]** ont été déterminées à l'aide d'un simulateur solaire dans des conditions standard illumination, AM 1.5G pour une puissance de 100 mW/cm^2 . Un masque de $0,159 \text{ cm}^2$ a été utilisé pour chaque mesure.

Que ce soit avec ce chromophore ou ceux présentés par la suite, l'étude des dispositifs passe par une étape d'optimisation. Les paramètres pouvant être modifiés sont la composition de l'électrolyte, la concentration du co-adsorbant ou bien encore l'épaisseur de la couche poreuse de TiO_2 . Les cellules solaires ne sont généralement pas totalement stabilisées juste après leur fabrication, mais en laissant le dispositif sous la lampe du simulateur (« light soaking ») les paramètres évoluent à cause des interactions entre les différents composants, ce qui peut entraîner une augmentation des performances.

Pour cette première série de cellules, la couche poreuse de TiO_2 était d'environ $15 \mu\text{m}$. Pour chaque série de mesures, des cellules solaires photosensibilisées par les colorants commerciaux **N3** et **N719** ont été fabriquées dans les mêmes conditions pour servir de références.

Afin d'optimiser les performances, un co-adsorbant a été ajouté : il s'agit de l'acide chénodésoxycholique (CHENO) représenté *Figure II.20*.

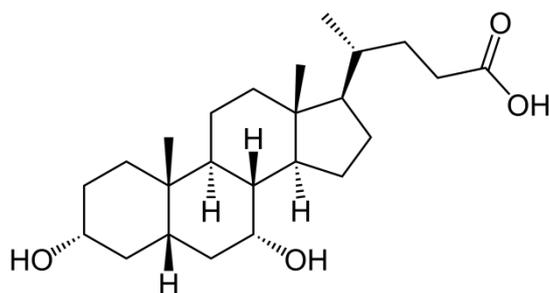


Figure II.20 Structure du co-adsorbant (CHENO)

Le CHENO est un produit incolore qui est ajouté dans la solution de greffage du colorant, pour se co-adsorber en même temps que le photosensibilisateur. Son rôle est principalement de limiter les phénomènes d'agrégation intermoléculaire par interactions π - π entre les molécules de colorant greffé sur TiO_2 . La diminution du taux de greffage du chromophore ne diminue pas forcément les performances et peut même les améliorer.^[29] Pour cette première série de mesures, la concentration en co-adsorbant a été fixée à 1 mM.

Lors des premières mesures, le meilleur rendement atteint était 0,85 %, avec une densité de courant de $1,84 \text{ mA/cm}^2$, une V_{OC} de 593 mV et un FF de 78 %. Les courbes $J(V)$ enregistrées sous illumination et dans l'obscurité sont représentées *Figure II.21*.

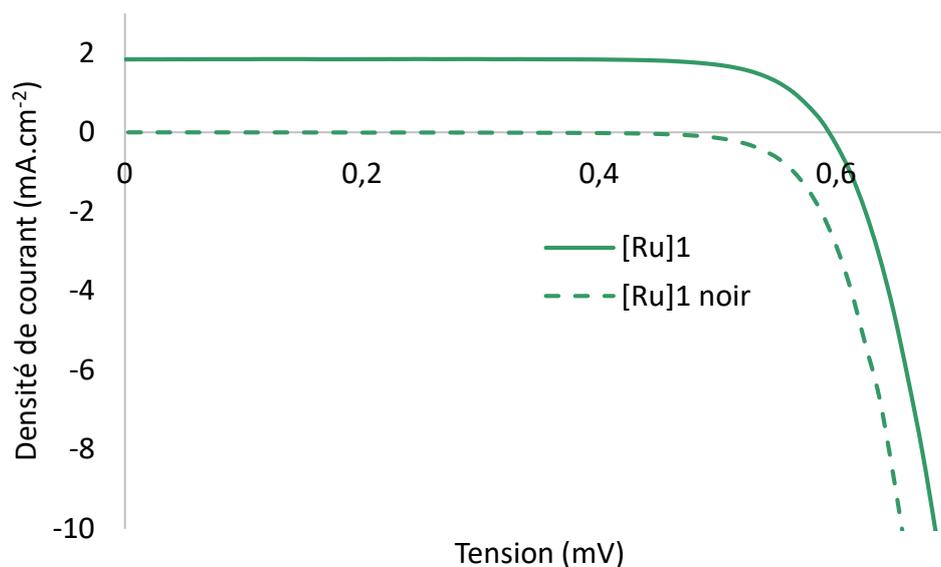


Figure II.21 Courbe J(V) de la 1^{ère} mesure sous illumination (trait plein) et dans l'obscurité (pointillé)

On observe que le profil de la courbe J(V) obtenue correspond bien à la mesure d'un dispositif à comportement photovoltaïque, cependant le chromophore **[Ru]1** ne permet pas de générer un bon photocourant (2 mA.cm^{-2}), le rendement de conversion étant de 0,85 %. La courbe dans le noir présente un profil à facteur de forme élevé et une tension de seuil proche de la V_{OC} observée sur la courbe sous illumination. Cela indique qu'il y a peu de phénomènes de recombinaison électronique. Dans les mêmes conditions la meilleure référence **N3** a fourni un rendement de 6,28 %, le détail des paramètres étant reporté dans le *Tableau II.22*.

Le chromophore **[Ru]1**, malgré des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes pour une utilisation en DSSC, a donc fourni des performances photovoltaïques faibles. Le paramètre limitant semble être la valeur du J_{SC} qui pourrait s'expliquer par la répartition de la densité électronique de la LUMO, qui semble être peu favorable aux bons transferts de charges au sein du dispositif.

Cependant, un phénomène inattendu a été observé en répétant les mesures sur une même cellule. En effet, nous avons constaté une légère augmentation des performances PV de la cellule. Ainsi, l'étude réalisée sur une cellule présentant un rendement de conversion de 0,80 % en première mesure a permis d'atteindre 2,04 % après 1h30 d'exposition. L'évolution des différents paramètres depuis la première mesure (t_0) jusqu'à des temps d'exposition de 45 min et 1h30 est reportée dans le *Tableau II.22*, les courbes J(V) correspondantes sont représentées

Figure II.23. Après la première mesure, nous avons réalisé l'étude dans le temps en laissant tout d'abord la cellule exposée sous la lampe du simulateur solaire pendant 10 minutes. Le nombre de mesures effectuées est aussi rapporté pour chaque temps d'exposition, sachant qu'une mesure dure en moyenne 20 secondes, pendant laquelle la cellule reste exposée.

Chromophore	Temps d'exposition	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]1	t0 (1 mesure)	1,77	584	78	0,80
[Ru]1	45 min (24 mesures)	3,56	584	81	1,69
[Ru]1	1h30 (48 mesures)	4,22	589	82	2,04
N3	-	13,2	642	74	6,28

Tableau II.22 Evolution des paramètres photovoltaïques d'une DSSC en fonction du temps d'exposition

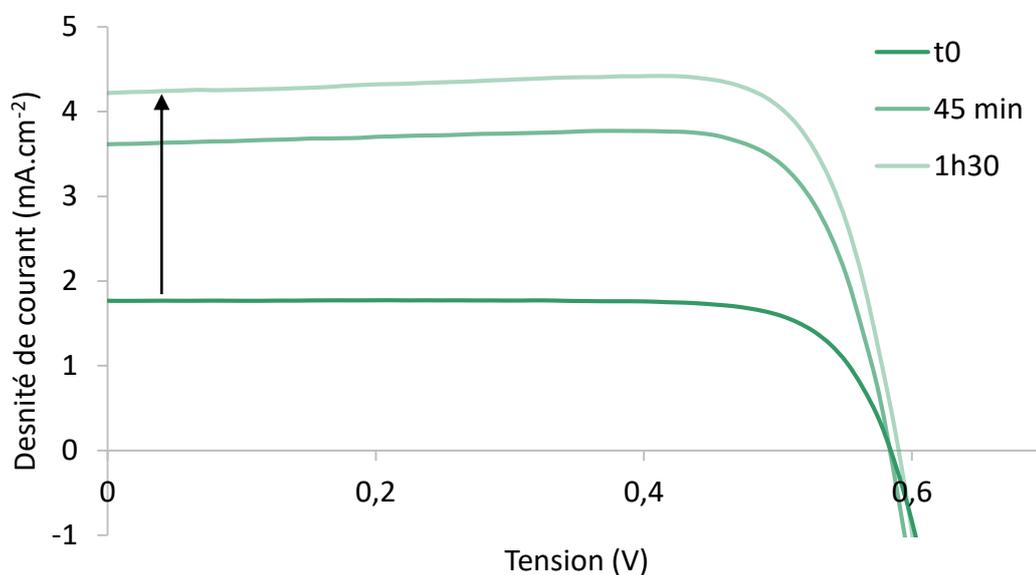


Figure II.23 Evolution des courbes J(V) d'une DSSC en fonction du nombre de mesures

Comme on peut le constater, la valeur du J_{SC} est celle qui augmente le plus, passant de 1,77 mA.cm⁻² à la première mesure, à 4,22 mA.cm⁻² à la 48^{ème}. Néanmoins le phénomène observé est plus important au début et se stabilise après un certain nombre de mesures.

L'évolution des paramètres PV n'est pas le seul changement observé au cours de ces mesures répétées, en effet un changement de la coloration de la couche active a également été observé, du verre foncé au brun. Ces phénomènes sont totalement réversibles, la coloration ainsi que les paramètres photovoltaïques revenant à leur valeur initiale après un certain temps au repos (quelques heures). L'augmentation du courant pourrait donc provenir du changement de couleur observé, le photosensibilisateur absorbant dans une nouvelle gamme spectrale, à des longueurs d'onde plus basse, où le flux de photons solaire est plus intense.

Ce phénomène, qui semble être photo-électrochimique, pourrait aussi être à l'origine du faible rendement observé, les charges étant impliquées dans un autre processus, et le sensibilisateur n'étant pas régénéré efficacement.

II.2.3.2 - Modification de la concentration en CHENO

Afin d'optimiser les performances et voir s'il est possible de moduler le phénomène observé, nous avons réalisé une nouvelle série de mesures en modifiant la concentration en CHENO à 2 mM, en comparant à des cellules à 1 mM préparées dans les mêmes conditions. En parallèle nous avons décidé pour cette série de réaliser des dispositifs avec des couches de TiO₂ poreuse plus épaisses, dans le but d'améliorer de façon significative les valeurs de J_{SC}. La couche poreuse de TiO₂ a donc été déposée en quatre couches successives, au lieu de trois comme cela avait été les cas pour les études précédentes. Les mesures ont été réalisées après une première activation à la lumière, en plaçant le dispositif sous illumination continue pendant 15 minutes. La référence **N3** présente cette fois-ci de meilleures performances jusqu'à 8 %, les performances des dispositifs utilisant le chromophore **[Ru]1** atteignant au maximum 1,69 %. Le détail des paramètres photovoltaïques est indiqué dans le *Tableau II.24*.

Chromophore	[CHENO] (mM)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]1	1	3,39	622	80	1,69
[Ru]1	2	2,79	571	79	1,25
N3	-	15,5	692	74	7,96

Tableau II.24 Evolution des paramètres photovoltaïques d'une DSSC en fonction de la concentration de coadsorbant

En moyenne les caractéristiques de première mesure sont plus basses pour les cellules ayant été greffées avec une concentration en CHENO de 2 mM, pour atteindre au maximum 1,25 %. Cela concerne aussi bien le J_{SC} que le V_{OC} . Pour les greffages avec 1 mM de coadsorbant, les performances en première mesure atteignent ici 1,69 %. La différence observée pour les deux concentrations en CHENO peut être expliquée par le plus faible taux de greffage du chromophore dans le cas de la plus grande concentration à cause de la compétition entre le chromophore et le coadsorbant, ce qui diminue le courant. De plus les conditions ne sont pas non plus favorables au V_{OC} qui diminue de ~ 50 mV. Le phénomène observé sur l'évolution des performances et la couleur est toujours présent, ce qui voudrait dire que d'éventuels phénomènes d'agrégation entre les molécules de colorant n'en seraient pas à l'origine.

Les performances obtenues avec le chromophore **[Ru]1** et la référence **N3** sont meilleures comparées aux valeurs des dispositifs fabriqués avec couches actives plus fines, cependant les valeurs de densité de courant J_{SC} n'augmentent pas de façon significative et le phénomène photo-électrochimique est toujours présent. Nous avons décidé pour les études qui ont suivies celle-ci de continuer à tester des dispositifs constitués de couches poreuses de TiO_2 déposées en trois fois, à l'exception d'une éventuelle étude sur l'épaisseur.

En conclusion, l'étude de ce premier chromophore bimétallique composé d'un groupement donneur carbazole, un motif central isoindigo et un groupement attracteur acide cyanoacrylique a montré une forte absorption dans le visible sur une large gamme, ce qui était attendu pour une structure conjuguée plus longue avec un motif absorbeur de lumière auxiliaire de type isoindigo. Cependant, par comparaison aux dérivés analogues monométalliques, les performances sont inférieures, ce qui pourrait s'expliquer par une localisation électronique non favorable de l'orbitale LUMO ainsi que par un phénomène photo-électrochimique qui limiterait la régénération du chromophore.

En parallèle, des calculs théoriques ont été effectués afin d'établir si d'autres structures seraient plus favorables, notamment avec une meilleure répartition de la densité électronique de la LUMO. Nous avons ainsi proposé une structure similaire mais avec un motif central de type bithiophène. De même nous avons adapté l'idée de la structure « push-pull » avec un groupement accepteur secondaire, en ajoutant un groupement intermédiaire benzothiadiazole à la partie acceptrice, ceci afin de déplacer la densité électronique de la LUMO vers le ligand acétylure proche de la surface de TiO_2 .

II.3 - Nouvelle série de chromophores bimétalliques

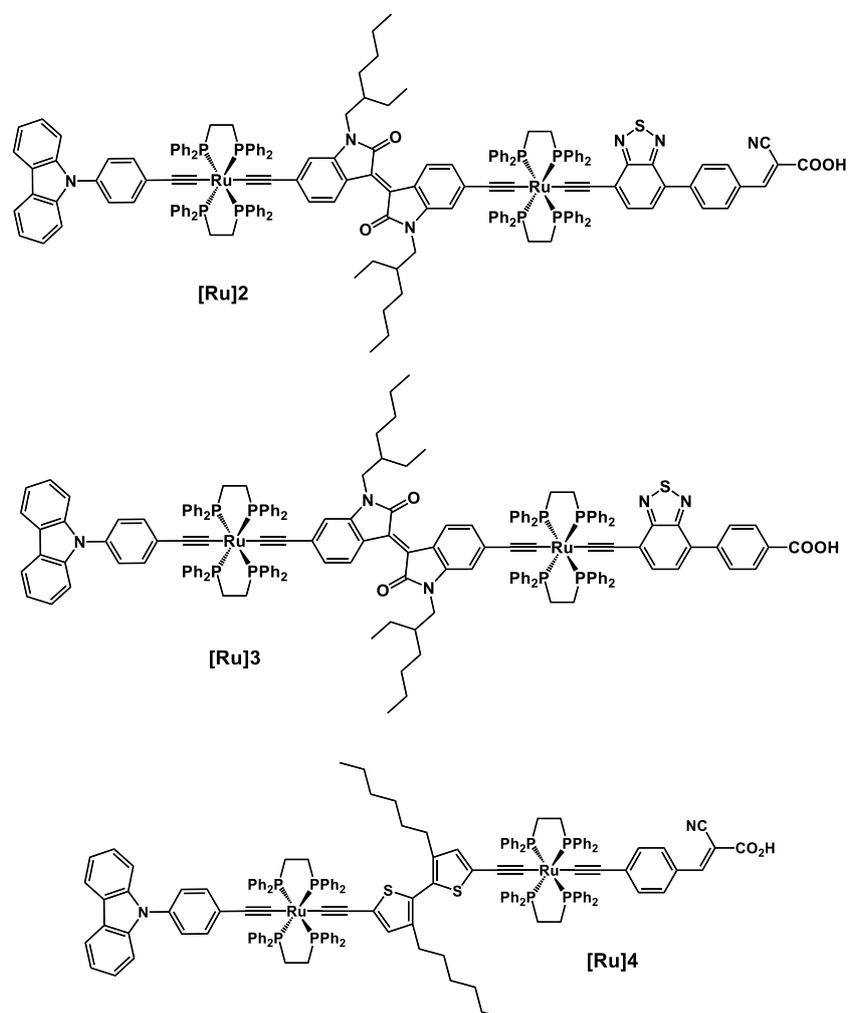


Figure II.25 Structure des chromophores cibles [Ru]2-[Ru]4

Les structures des nouveaux chromophores cibles sont représentées sur la *Figure II.25*. Les chromophores [Ru]2 et [Ru]3 sont analogues au premier chromophore étudié [Ru]1, avec en plus un groupement benzothiadiazole entre le centre [Ru(dppe)₂] et l'espaceur phényle de la partie acceptrice. La différence entre les composés [Ru]2 et [Ru]3 est la fonction d'accroche qui est couplée ou non à un groupement attracteur cyano. Le chromophore cible [Ru]4, qui diffère par son motif central absorbant de lumière auxiliaire, est constitué d'un pont dithiophène substitué par des chaînes hexyles pour augmenter la solubilité. Ce sont les résultats des calculs DFT pour déterminer la répartition des orbitales frontières qui nous ont menés à étudier ces sensibilisateurs. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la partie suivante.

II.3.1- Calculs théoriques

Le *Tableau II.26* représente la répartition spatiale de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO le long des structures conjuguées.

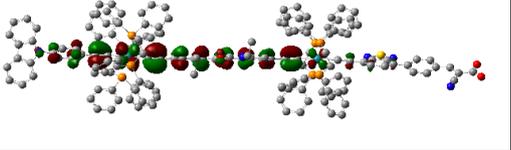
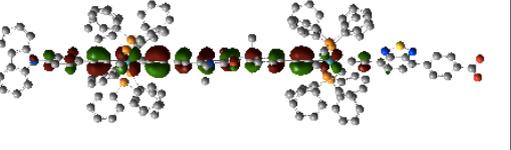
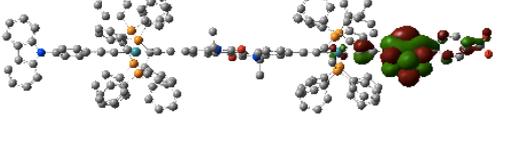
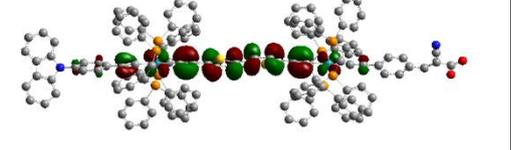
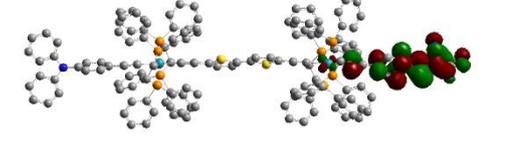
Colorant	HOMO	LUMO
[Ru]2		
[Ru]3		
[Ru]4		

Tableau II.26 Distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des chromophores [Ru]2-[Ru]4

Comme dans le cas du le chromophore **[Ru]1**, l'orbitale moléculaire HOMO est répartie le long du squelette pi-conjugué incluant les deux centres ruthénium. La différence est que cette fois-ci dans chaque cas l'orbitale moléculaire LUMO est bien localisée sur le ligand portant la fonction d'ancrage. Cette localisation de la densité électronique semble donc nettement plus favorable pour les transferts d'électrons vers TiO₂ que dans le cas du complexe **[Ru]1**.

II.3.2 - Synthèse des chromophores cible **[Ru]2** à **[Ru]4**

La voie de synthèse est similaire à celle du colorant **[Ru]1** jusqu'à la formation du complexe dissymétrique **9**. Par la suite il s'est avéré nécessaire de modifier la stratégie de synthèse. En effet lors des tentatives de synthèse réalisées pour obtenir le complexe **[Ru]2**, nous avons constaté qu'il n'était pas possible de former un vinylidène à partir d'un alcyne portant un groupement benzothiadiazole. Il a donc été nécessaire de former un vinylidène sur le composé **9** (*Figure II.27*). Le composé **13** ainsi obtenu est donc un complexe bimétallique de ruthénium mixte diacétylure-vinylidène.

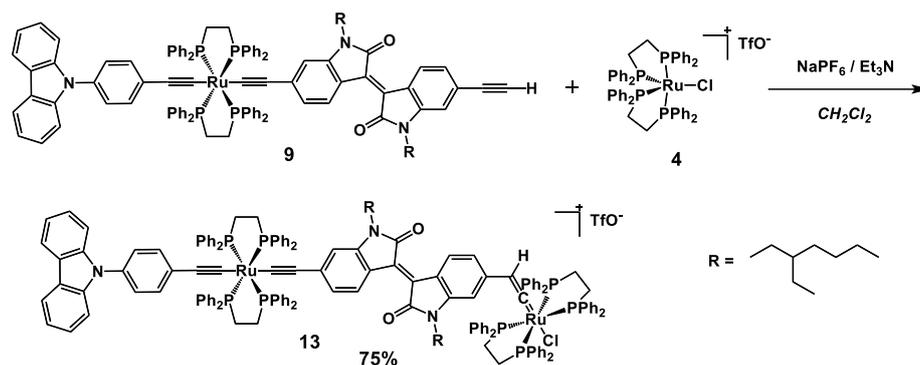


Figure II.27 Synthèse de l'intermédiaire vinylidène 13

Par la suite le ligand alcyne **13** portant un groupement BTM a été mis en réaction avec le composé **14**, en présence du sel NaPF_6 et d'une base, dans les conditions décrites précédemment (Figure II.28).

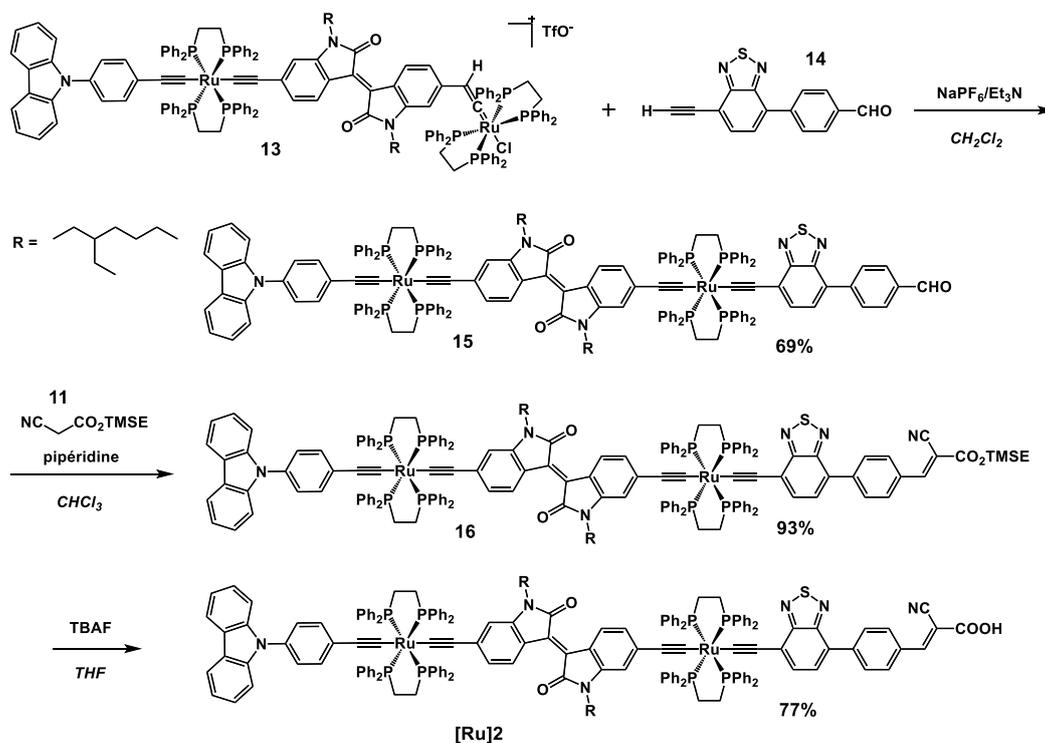


Figure II.28 Voie de synthèse du chromophore [Ru]2

Comme pour le premier chromophore cible, la fonction acide cyanoacrylique est tout d'abord ajoutée sous forme protégée par une condensation de Knoevenagel, suivie d'une déprotection en conditions douces pour obtenir le chromophore cible **[Ru]2** avec un rendement de 85 %.

La formation du chromophore cible **[Ru]3** est similaire mais un peu plus rapide puisqu'elle ne nécessite pas d'étape de condensation de Knoevenagel. En effet, la fonction acide carboxylique sous forme protégée est déjà présente sur le ligand alcyne, et peut être ajoutée sur le vinylidène **13**. La fonction acide du composé **18** est ensuite déprotégée pour former le chromophore cible **[Ru]3** avec un rendement de 73 % (*Figure II.29*).

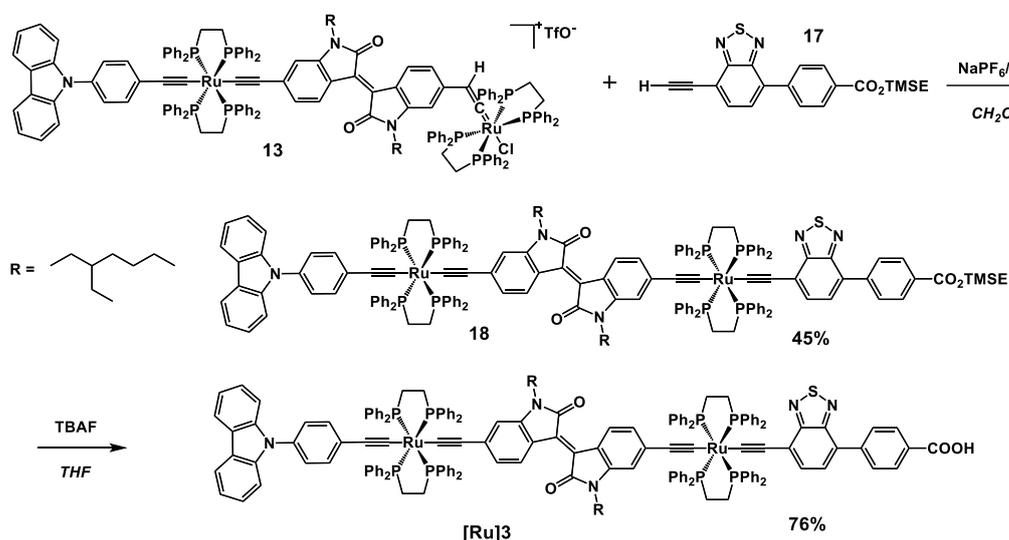


Figure II.29 Voie de synthèse du chromophore **[Ru]3**

Afin d'obtenir le chromophore cible **[Ru]4**, il nous a d'abord été nécessaire de former le motif central dithiophène substitué par des chaînes hexyles solubilisantes, en se basant sur la littérature.^[30]

Par la suite, la synthèse du chromophore cible **[Ru]4** est similaire à la synthèse du chromophore cible **[Ru]1**. Le complexe dissymétrique **20** est formé à partir du vinylidène carbazole **6** et du ligand dialcyne **19**. La fonction alcyne libre du dérivé **20** réagit ensuite avec le vinylidène benzaldéhyde **8** pour former l'intermédiaire bimétallique **21**. Le chromophore cible **[Ru]4** est obtenu après une condensation de Knoevenagel et déprotection de l'acide cyanoacrylique protégé sous forme d'ester (*Figure II.30*).

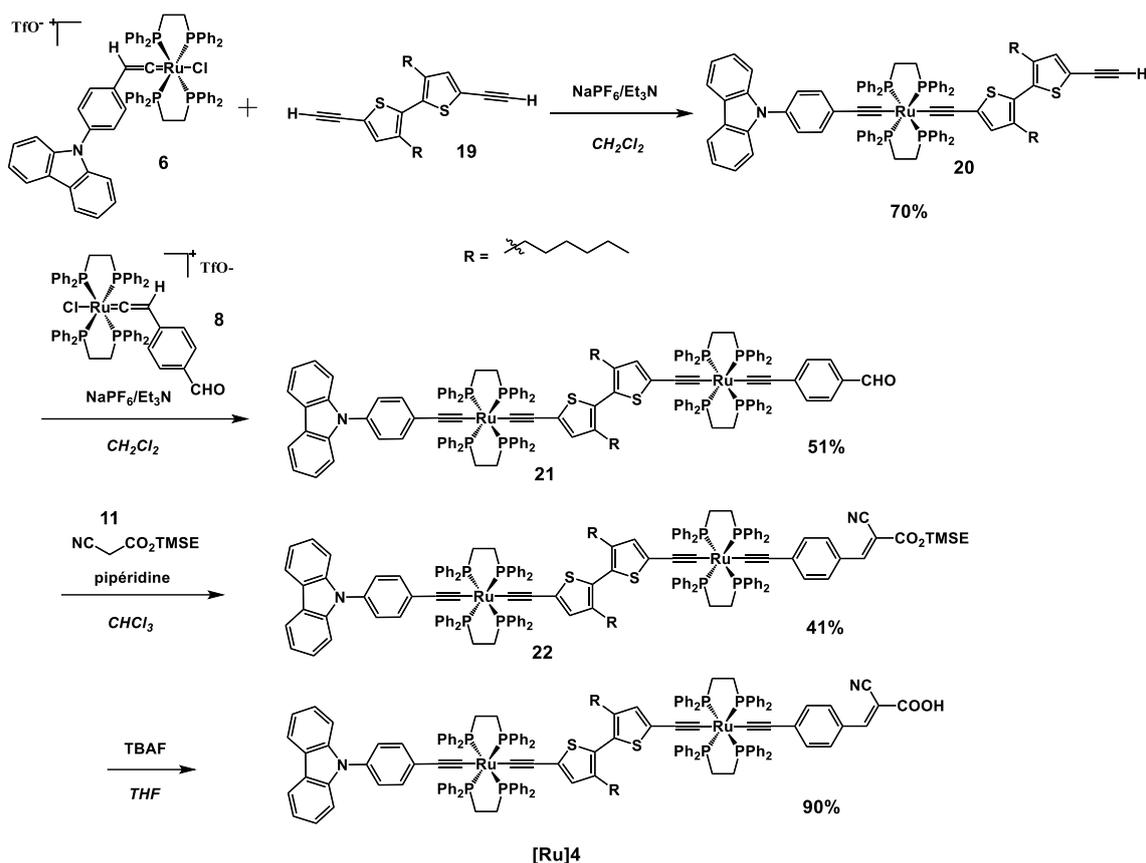


Figure II.30 Voie de synthèse du chromophore cible [Ru]4

II.3.3 - Caractérisations des propriétés optiques et électroniques

Les caractéristiques optiques et électroniques de ces nouveaux complexes organométalliques ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible et par voltammétrie cyclique. Dans un premier temps seront présentées les caractérisations des chromophores organométalliques présentant un motif central isoindigo, qui ont été étudiés en parallèle. Le chromophore cible [Ru]4, obtenu plus tardivement, sera présenté par la suite.

II.3.3.1 - Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés dans du dichlorométhane distillé et sont représentés *Figure II.31*. Le spectre d'absorption du chromophore [Ru]1 y est indiqué pour comparaison. Pour rappel le chromophore [Ru]1 présente une absorption maximale à 723 nm pour un coefficient d'extinction molaire de $35500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, avec une bande d'absorption large allant de 600 nm à 850 nm. L'ajout d'un motif BTD comme groupement attracteur secondaire permet d'étendre encore la gamme d'absorption du chromophore [Ru]2, de 500 nm à 850 nm. Le chromophore [Ru]1 présente une gamme

d'absorption dont l'enveloppe correspond à plusieurs transitions énergétiques. Le chromophore **[Ru]2** quant à lui présente deux maxima d'absorption assez proche à 536 nm et 678 nm pour des coefficients ϵ respectivement de 19800 et 28100 L.mol⁻¹.cm⁻¹. La forme de ce spectre d'absorption met en évidence les multiples transitions électroniques de type MLCT qui existent au sein de ces structures organométalliques. Dans le cas du chromophore **[Ru]3**, l'enveloppe de la bande d'absorption est similaire à celle du chromophore **[Ru]1**, cependant avec une gamme d'absorption plus large encore (de 500 nm à 900 nm) et une bande principale beaucoup plus intense. La longueur d'onde maximale d'absorption du complexe **[Ru]3** est située à 742 nm avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 65800$ L.mol⁻¹.cm⁻¹.

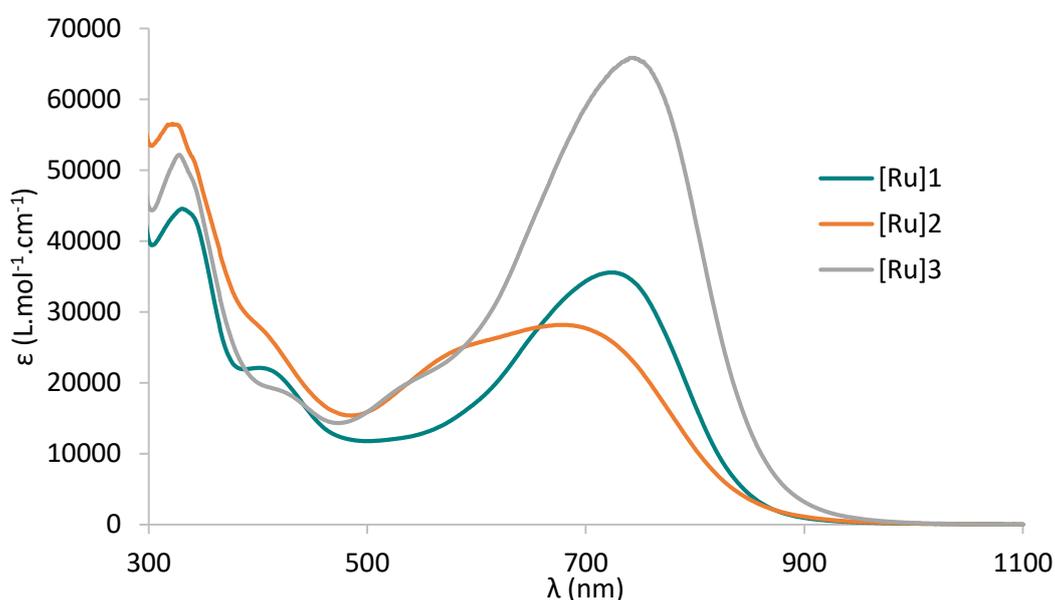


Figure II.31 Spectres d'absorption UV-visible des chromophores [Ru]1-[Ru]3 (dichlorométhane)

II.3.3.2 - Voltammétrie cyclique

Des mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées afin de déterminer les potentiels d'oxydation de ces complexes et ainsi d'évaluer le niveau d'énergie de l'état fondamental. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans du dichlorométhane distillé, à l'aide d'une électrode de travail en Platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Les potentiels d'oxydation ont été recalculés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à l'aide du décaméthylferrocène comme référence interne. Les voltammogrammes obtenus à une vitesse de balayage de 100 mV sont représentés *Figure II.32*. Les résultats des mesures et des calculs issus caractérisations spectroscopiques et électrochimiques sont résumés dans le *Tableau II.33*.

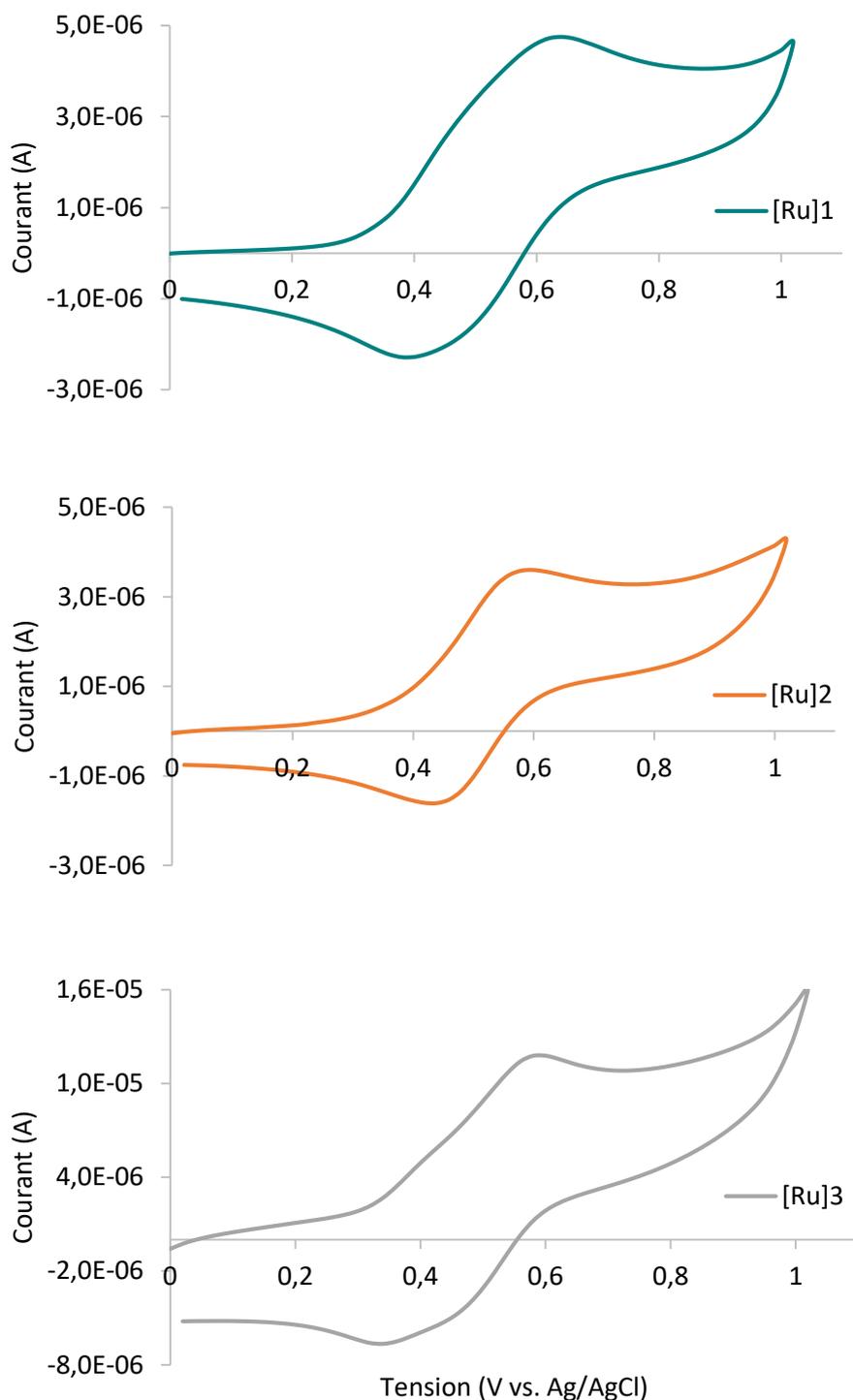


Figure II.32 Voltammogrammes des chromophores [Ru]1 à [Ru]3

Les deux nouveaux chromophores présentent, comme dans le cas du chromophore **[Ru]1**, une vague d'oxydation réversible à des potentiels positifs. Il semblerait que ces vagues larges représentent deux phénomènes d'oxydation à des potentiels très proches (voir identiques) correspondant à l'oxydation des deux centres métalliques. Les potentiels d'oxydations des trois chromophores sont finalement proches les uns des autres (entre 0,71 et 0,76V vs ENH) et sont

du même ordre de grandeur que les potentiels d'oxydation des chromophores étudiés précédemment dans notre groupe, présentant un groupement benzothiadiazole.^[9,16] Les valeurs sont représentées sur le diagramme de la *Figure II.34*, qui montre que les niveaux d'énergie des chromophores correspondent aux exigences de fonctionnement d'une cellule à colorant avec un médiateur rédox I/I₃⁻. Comme pour le chromophore **[Ru]1**, le gap énergétique (ΔE) a été déterminé à partir de l'« onset » du spectre d'absorption, ce qui a permis de calculer l'énergie de l'orbitale LUMO, le gap correspondant à la différence entre les deux orbitales HOMO et LUMO.

Chromophore	λ_{\max} (nm) absorption	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	E _{ox} (V) HOMO	ΔE (eV)	E _{ox} - ΔE (V) LUMO
[Ru]1	723	35500	0,74	1,47	-0,73
[Ru]2	536 / 678	19800 / 28100	0,76	1,46	-0,7
[Ru]3	742	65800	0,71	1,44	-0,73

Tableau II.33 Propriétés optiques et électroniques des chromophores [Ru]1 à [Ru]3

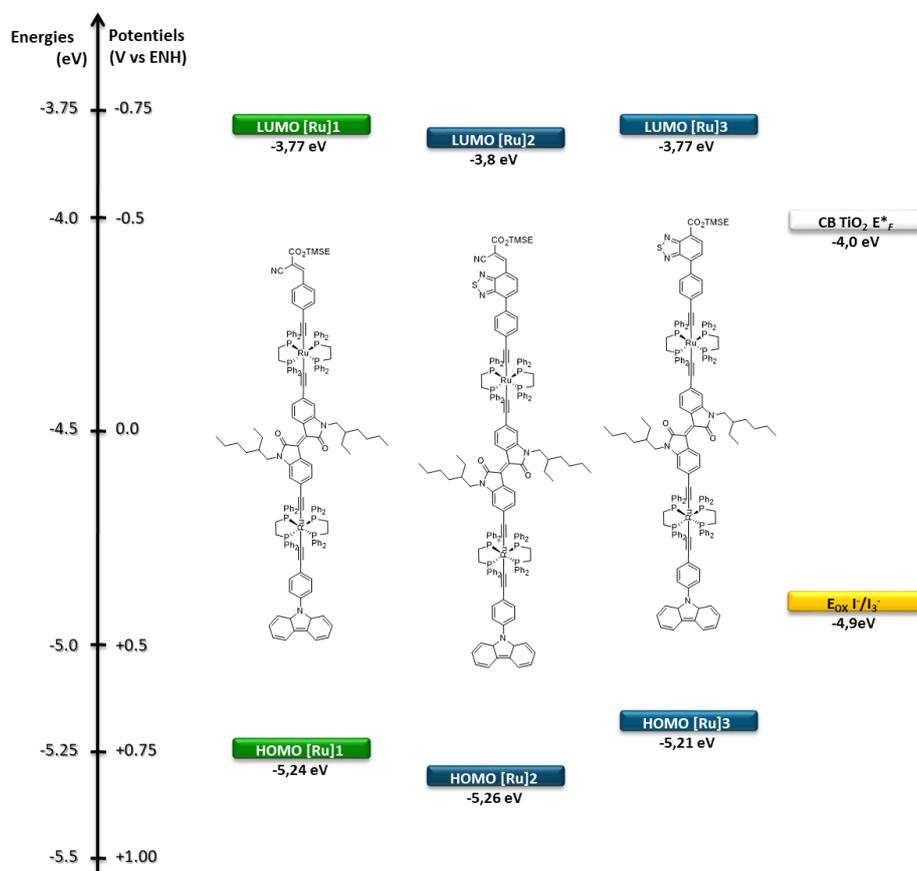


Figure II.34 Diagrammes des niveaux d'énergie des chromophores [Ru]1-[Ru]3 comparés aux niveaux d'énergie des autres constituants d'une cellule à colorant

II.3.4 - Caractérisations photovoltaïques

Dans une première partie sont présentées les premières mesures photovoltaïques en comparant les trois chromophores, puis les étapes d'optimisation pour les chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3**, seront présentées séparément.

II.3.4.1 - Comparaison des premières mesures

Comme pour le premier chromophore, le profil des courbes $J(V)$ témoigne d'un comportement photovoltaïque (*Figure II.35*), avec des valeurs de J_{SC} aux alentours de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et des valeurs de V_{OC} comprises entre 500 mV et 600 mV .

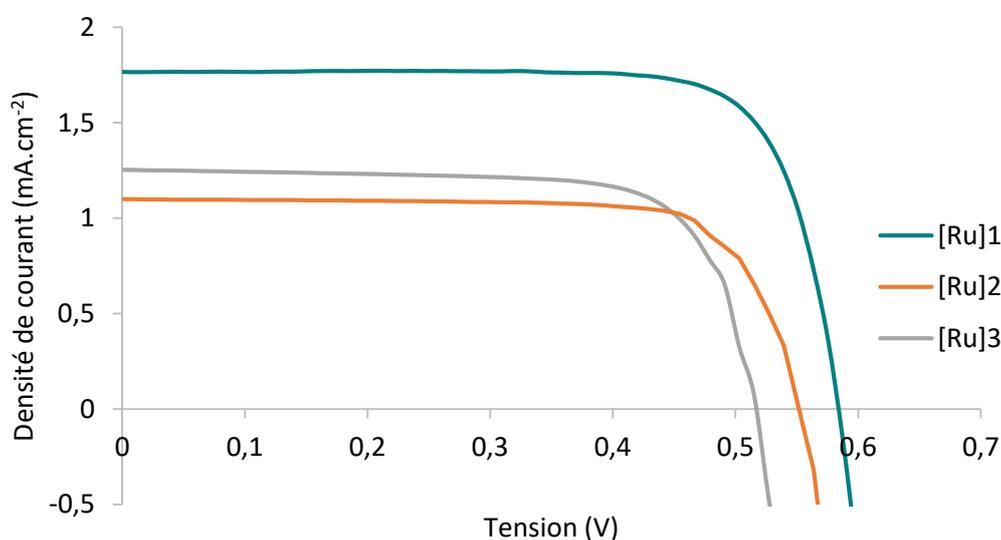


Figure II.35 Courbes $J(V)$ sous illumination des chromophores **[Ru]1**-**[Ru]3**

Les différents paramètres photovoltaïques sont répertoriés dans le *Tableau II.36*. Les résultats des premières mesures correspondent à des valeurs de références à base de **N3** comparables. Comparées au premier chromophore cible, les caractéristiques et par conséquent les performances des deux chromophores organométalliques à motif central isoindigo sont inférieures. L'ajout d'un groupement BTM dans la structure a pour effet de diminuer la densité de courant de court-circuit ($J_{sc} = 1,10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et la tension de circuit ouvert ($V_{oc} = 532 \text{ mV}$), le facteur de forme étant similaire, ce qui mène à un rendement de conversion de $0,45 \%$. Si on compare les chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3**, on observe que le remplacement de la fonction acide cyanoacrylique par une fonction acide carboxylique augmente légèrement la densité de courant J_{sc} ($1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) mais la tension V_{oc} diminue (517 mV) ainsi que le facteur de forme.

Le rendement de conversion atteint 0,48 % avec **[Ru]3**. Par conséquent, malgré les calculs théoriques présentés *Tableau II.36*, qui montrent que la distribution de la densité électronique de la LUMO est plus favorable dans le cas des chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3**, ce qui devrait avoir pour effet de favoriser les transferts de charge vers TiO₂ et donc augmenter le courant et l'efficacité, ces paramètres restent faibles. Néanmoins, le meilleur courant observé avec le chromophore **[Ru]3** par rapport à **[Ru]2** peut s'expliquer par le fait que celui-ci présente une gamme d'absorption plus large et un coefficient d'absorption plus élevé.

Chromophore	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]1	1,77	584	78	0,80
N3	13,2	642	74	6,28
[Ru]2	1,10	532	77	0,45
N3	13,06	657	71	6,09
[Ru]3	1,25	517	74	0,48
N3	13,90	643	71	6,33

Tableau II.36 Comparaison des performances photovoltaïques avec les chromophores **[Ru]1**-**[Ru]3**. (*NB : Les mesures photovoltaïques du chromophore **[Ru]3** et de la référence correspondante ont été réalisées sur un autre appareil à cause d'une indisponibilité temporaire du simulateur solaire habituel*).

Les performances des cellules photovoltaïques réalisées avec ces nouveaux chromophores sont inférieures à ce qui était attendu, et ne dépassent pas celles obtenues avec le premier chromophore cible. En effet, alors que les chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3** présentent des gammes d'absorption plus larges et dans le cas de **[Ru]3** un coefficient d'extinction molaire plus élevés, les performances atteignent à peine 0,5 %. Dans les deux cas on retrouve le phénomène observé pour le premier chromophore cible, avec une augmentation des caractéristiques à chaque mesure et une modification de la couleur de la couche d'oxyde photosensibilisée, passant du bleu foncé au violet.

II.3.4.2 - Etudes et optimisations des dispositifs

Plusieurs études ont été réalisées afin d'améliorer les performances des cellules solaires et de tenter d'atténuer les effets du phénomène photo-électrochimique observé. Le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire LUMO étant assez proche du niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, nous avons testé un électrolyte sans tert-butylpyridine (TBP), ou en faisant varier sa concentration, afin de moduler le niveau de la bande de conduction de TiO₂. De cette façon on peut s'attendre à une diminution de la tension V_{OC}, mais en contrepartie une plus grande différence entre les niveaux d'énergie devrait induire une plus grande force motrice de transfert des électrons. Nous avons aussi réalisé une étude sur l'influence de l'épaisseur de la couche active de TiO₂, qui lors de la fabrication est déposée en plusieurs fois. Nous avons caractérisé des cellules avec une couche active constituée d'un seul dépôt de nanoparticules de 20 nm de diamètre. Dans ce cas, la capacité d'absorption de la lumière par la couche active diminue, mais le but était de s'assurer que le chromophore se greffe bien sur toute l'épaisseur de la couche active, que l'électrolyte diffuse suffisamment et de régler un éventuel problème de régénération du colorant. De plus les colorants présentent de hauts coefficients ϵ et une large gamme d'absorption, ce qui minimise l'impact sur l'absorption de la couche active.

Par la suite, le chromophore **[Ru]3**, qui présente une absorption plus intense sur une gamme plus large que les deux autres a été choisi pour approfondir l'étude des dispositifs en faisant varier la concentration en CHENO dans la solution de greffage, ou encore en faisant varier la composition de l'électrolyte.

Concentration en TBP

Nous avons tout d'abord comparé les performances de cellules solaires ne contenant pas de TBP à celles préparées dans les conditions standards présentées précédemment, c'est à dire avec l'électrolyte **Z960** contenant 0,5 mol.L⁻¹ de TBP. Les valeurs des paramètres obtenus sont rapportées dans le *Tableau II.37*. Dans chaque cas on observe comme on pouvait s'y attendre une diminution de la tension V_{OC} lorsqu'il n'y a pas de TBP, mais on observe également une légère augmentation de la densité de courant J_{SC}, probablement due à une amélioration de la force motrice d'injection des électrons dans le semi-conducteur. Même si dans le cas du chromophore cible **[Ru]2** le rendement conversion augmente jusqu'à 0,62 %, il reste toujours inférieur à 1 %, de même que pour le chromophore **[Ru]3** dont le rendement de conversion diminue légèrement jusqu'à 0,41 %. Les FF ne diminuent pas fortement et restent du même

ordre de grandeur. Ces résultats tendent à montrer que la principale cause d'un rendement si peu élevé serait plutôt un problème de régénération du colorant par l'électrolyte.

Chromophore	[TBP] mol.L ⁻¹	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]2	0,5	1,10	532	77	0,45
[Ru]3	0,5	1,25	517	74	0,48
[Ru]2	0	1,96	433	73	0,62
[Ru]3	0	1,53	398	68	0,41
[Ru]2 (45 min)	0	4,71	477	71	1,60

Tableau II.37 Comparaison des caractéristiques photovoltaïques des chromophores [Ru]2 et [Ru]3 en DSSC avec ou sans TBP

Afin de déterminer un rendement maximum, nous avons testé une cellule avec le chromophore [Ru]2 jusqu'à une stabilisation des paramètres et du rendement au bout de soixante-dix mesures, à raison de 20s en moyenne pour chaque mesure, soit 45 min environ. Le rendement a ainsi atteint 1,60 %, avec une densité de courant J_{SC} de 4,71 mA.cm⁻² et une tension V_{OC} de 477 mV. Cette fois encore, cette augmentation des tous les paramètres s'accompagne d'une modification de la couleur de la couche active, qui passe, dans le cas de ce chromophore, du bleu-vert très foncé au violet foncé (*Figure II.38*).

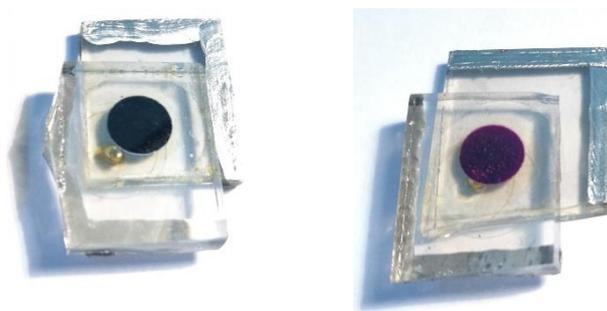


Figure II.38 Photographie de cellules DSSC ([Ru]2) avant (à gauche) et après (à droite) une série de plusieurs mesures photovoltaïques

Lors d'une autre série de mesures réalisées avec le colorant [Ru]3, une étude sur la concentration en TBP de 0 à 0,5 mol.L⁻¹ et à des concentrations intermédiaires montre la même

tendance, le rendement diminuant en même temps que la tension V_{OC} lorsque la concentration en TBP diminue.

Les caractéristiques n'étant toujours pas comparables à la littérature, nous avons poursuivi l'étude en faisant varier l'épaisseur de la couche active.

Epaisseur de la couche active

Lors de la fabrication de la cellule photovoltaïque, la couche active est déposée par la méthode de « screen-printing » en plusieurs fois. Il a été déterminé qu'un dépôt de pâte contenant les particules de TiO_2 permettait d'obtenir une couche active de $3 \mu m$ d'épaisseur environ. Nous avons donc mesuré les performances de cellules solaires constituées d'un seul dépôt de TiO_2 . Les résultats des mesures photovoltaïques sont rapportés dans le *Tableau II.39*. On observe alors que le fait de ne déposer qu'une épaisseur de couche active fait beaucoup diminuer le rendement de conversion jusqu'à $0,12 \%$. Cette diminution est due à une baisse de tous les paramètres et notamment du courant, trois fois plus faible. Cette baisse s'explique par une diminution de l'absorption de la couche active, de plus l'épaisseur étant très fine il peut se former des défauts ce qui diminue la qualité des différents contacts dans la cellule. Malgré cela, la cellule référence à base de **N3** présente un rendement de conversion bien plus élevé que celui des cellules mettant en jeu nos chromophores.

Chromophore	Jsc (mA.cm⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]2	0,35	491	67	0,12
[Ru]3	0,35	491	67	0,12
N3	9,90	653	75	4,73

Figure II.39 Caractéristiques photovoltaïques des chromophores [Ru]2 et [Ru]3 en DSSC en utilisant une épaisseur de couche active

Cette diminution du rendement de conversion peut témoigner d'un greffage efficace dans toute l'épaisseur de la couche active, que ce soit pour 1 ou 3 dépôts, correspondant à $3 \mu m$ ou $9 \mu m$, respectivement. Les spectres d'absorption du chromophore [Ru]2 greffé pour différentes épaisseurs, représentés *Figure II.40*, confirment que le chromophore diffuse et se greffe correctement à travers la couche active, l'absorption étant proportionnelle à l'épaisseur.

Une étude similaire montre le même comportement avec le chromophore **N3** dont les spectres d'absorption sont présentés *Figure II.41*.

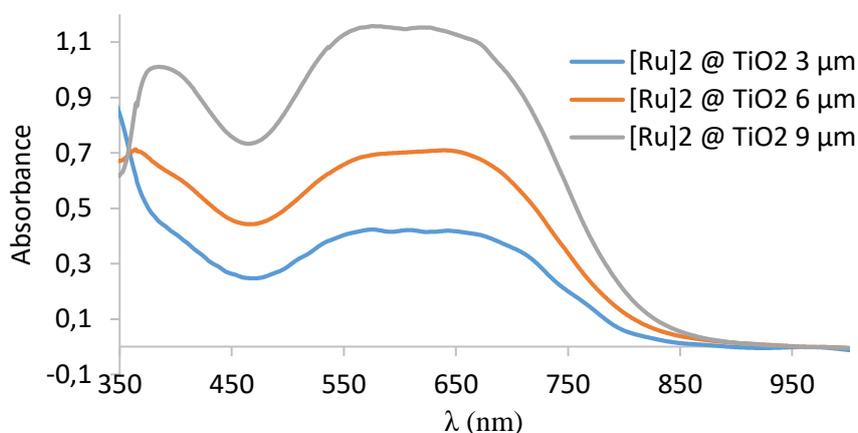


Figure II.40 Spectres d'absorption (en absorption) du chromophore [Ru]2 après greffage sur TiO₂ pour différentes épaisseurs de couche active

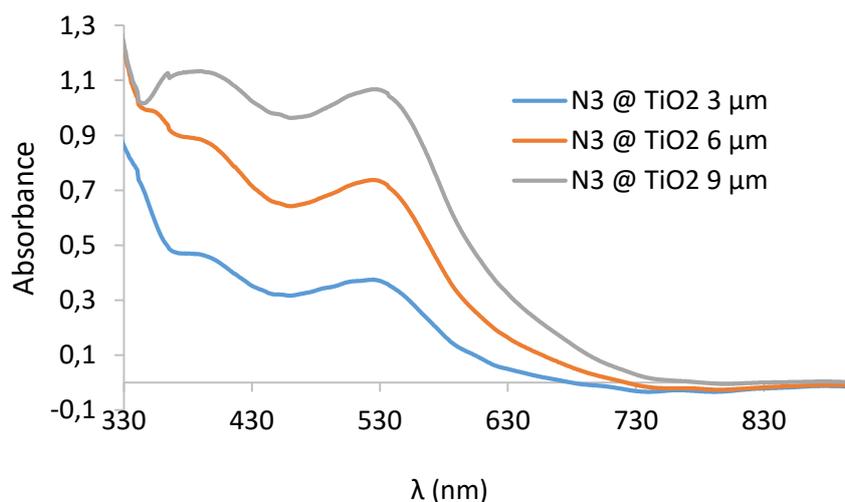


Figure II.41 Spectres d'absorption (en absorption) du chromophore N3 après greffage sur TiO₂ pour différentes épaisseurs de couche active

Le phénomène de variation des paramètres et de la couleur ne semble pas lié à l'épaisseur de la couche active, ni au problème de régénération du chromophore. Nous avons donc poursuivi l'étude sur le chromophore **[Ru]3**, en modifiant la concentration en CHENO.

Concentration en CHENO

Un autre paramètre pouvant avoir un impact sur les caractéristiques photovoltaïques du dispositif est la concentration de l'additif CHENO. Nous avons donc comparé les

caractéristiques de cellules solaires pour différentes concentrations de CHENO. Celui-ci étant un co-adsorbant, le but de cette étude est d'observer l'effet sur le comportement photovoltaïque avec des concentrations plus élevées, afin de minimiser les interactions intermoléculaires et tenter de moduler le phénomène photoélectrochimique observé, peut être à l'origine de la densité de courant peu élevée observée jusqu'ici. Nous avons mesuré les performances photovoltaïques pour des cellules DSSC, correspondant à des solutions de greffage contenant 2 mM et 5 mM de CHENO au lieu de 1 mM jusqu'ici. Le résultat de ces mesures est reporté dans le *Tableau II.42*. Malgré des paramètres ici encore convenables pour la cellule de référence, les paramètres des cellules testées avec le colorant [Ru]3 sont similaires mais moins élevés que ceux mesurés pour les premières cellules qui atteignaient 0,48 % en première mesure. Ici les rendements sont à 0,14 % avec des valeurs de densité de courant, de tension et de facteur de forme plus faibles. Les résultats de cette étude montrent donc qu'augmenter la concentration en CHENO n'est pas non plus une solution pour améliorer la régénération du chromophore.

Chromophore	[CHENO] (mM)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]3	1	1,25	517	74	0,48
[Ru]3	2	0,42	472	70	0,14
[Ru]3	5	0,39	478	75	0,14
N3	-	14,1	667	76	7,1

Tableau II.42 Paramètres photovoltaïques de DSSC en fonction de la concentration de coadsorbant

Les paramètres et rendements photovoltaïques n'atteignant toujours pas les valeurs obtenues pour les chromophores analogues étudiés dans notre groupe, nous avons décidé d'étudier différentes compositions d'électrolytes à base d'iode, et aussi différentes concentrations en iode.

Electrolytes à base d'iode

Un autre paramètre pouvant avoir une influence sur les performances photovoltaïques est la composition de l'électrolyte. Nous avons ainsi comparé les mesures photovoltaïques de cellules DSSC avec des électrolytes qui diffèrent dans la composition en additifs, solvants mais

aussi en concentration d'iode. Pour cela nous avons utilisé des électrolytes commerciaux de Solaronix, dont les références et compositions sont résumées dans le *Tableau II.43*.

Electrolyte	[Médiateur] mM	Solvant	Additifs
PN-50	50	Propionitrile	Liquide ionique, Dérivé pyridine
Z-50	50	3-methoxypropionitrile	Liquide ionique, Alkylbenzimidazole, thiocyanate
Z-100	100	3-methoxypropionitrile	Liquide ionique, Alkylbenzimidazole, thiocyanate
Z-150	150	3-methoxypropionitrile	Liquide ionique, Alkylbenzimidazole, thiocyanate

Tableau II.43 Composition des électrolytes commerciaux de chez Solaronix, utilisés lors de l'étude

Pour rappel la composition de l'électrolyte référencé **Z960** est la suivante : Acétonitrile/valéronitrile - I₂ (30 mM) – LiI (50 mM) – Guanidinium Thiocyanate (100 mM) – Iodure de 1,3-diméthylimidazolium (1 M) – t-Butylpyridine (500 mM).

Les résultats des mesures photovoltaïques avec le chromophore **[Ru]3** pour chaque condition d'électrolyte sont reportés dans le *Tableau II.44*. On remarque que même si la référence présente de meilleures performances que lors de l'étude de la première mesure (*Tableau II.36*), les performances du chromophore sont moins élevées, soit 0,16 % au lieu de 0,48 % de rendement de conversion comme obtenu précédemment, cette diminution étant due à des valeurs moins élevées de tous les paramètres photovoltaïques. De plus, avec les électrolytes commerciaux, bien que les valeurs de tension V_{OC} soient légèrement supérieures, on constate à nouveau une diminution de la densité de courant J_{SC}, quelle que soit la composition de l'électrolyte.

Chromophore	Electrolyte	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]3	Z960	0,47	508	69	0,16
[Ru]3	PN-50	0,34	558	72	0,14
[Ru]3	Z-50	0,36	537	72	0,14
[Ru]3	Z-100	0,37	541	71	0,14
[Ru]3	Z-150	0,34	519	69	0,12
N3	HI-30	14,12	667	76	7,13

Tableau II.44 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]3 en DSSC avec différents électrolytes à base d'iode

Après cette série d'études nous n'avons toujours pas réussi à améliorer les performances, la concentration en iode ayant une influence, mais pas assez importante pour améliorer significativement la densité de courant J_{sc} et le rendement de conversion photovoltaïque. Une dernière tentative a été réalisée en remplaçant le médiateur rédox I₃⁻/I⁻ par un couple rédox à base de complexe de Cobalt.

Electrolyte à base de cobalt

Un électrolyte à base de cobalt présente plusieurs avantages par rapport à un électrolyte à base d'iode. Ce type d'électrolyte est moins corrosif que ceux à base d'iode, et absorbe moins dans le visible, cependant une plus faible mobilité du médiateur rédox peut parfois entraîner une diminution de la vitesse de transport des charges. Pour cette étude, nous avons utilisé comme couple rédox le tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III} dont la structure est représentée *Figure II.45*. La composition de l'électrolyte, que nous avons préparé au préalable, est la suivante :

- Solvant : Acétonitrile
- [Co^{II}(bpy)](PF₆)₂ : C = 0,22 mol.L⁻¹
- [Co^{III}(bpy)](PF₆)₃ : C = 0,03 mol.L⁻¹
- LiClO₄ : C = 0,10 mol.L⁻¹
- TBP : C = 0,20 mol.L⁻¹

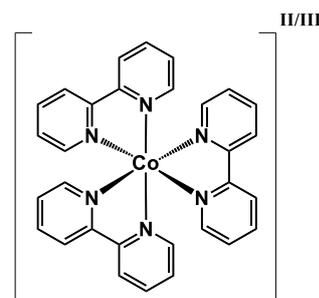


Figure II.45 Médiateur rédox tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III}

Après la première mesure, nous avons de nouveau réalisé une étude dans le temps en laissant la cellule exposée sous la lampe du simulateur solaire. Les paramètres photovoltaïques sont rapportés dans le *Tableau II.46*. Sont reportées dans ce tableau les valeurs correspondant à la mesure à t_0 , après 45 min, 2h et 2h30 d'exposition, quand un maximum a été atteint. Le nombre de mesures effectuées est aussi rapporté pour chaque temps d'exposition. Nous avons décidé d'exposer la cellule plus longtemps que lors des autres études avec l'électrolyte à base d'iode, car dans ce cas le phénomène observé à chaque fois semblait mener à des performances maximums plus élevées. Le même changement de couleur du bleu au violet a de nouveau été observé. En générale on observe comme pour les précédentes études une augmentation de tous les paramètres après plusieurs mesures.

Chromophore	Temps d'exposition	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]3	t_0 (1 mesure)	0,43	479	56	0,12
[Ru]3	45 min (24 mesures)	2,50	573	66	0,94
[Ru]3	2h (27 mesures)	3,27	564	66	1,22
[Ru]3	2h30 (29 mesures)	3,77	558	61	1,30
[Ru]3	2h30 (36 mesures)	4,13	566	61	1,43
N3	HI-30	14,00	0,665	77	7,16

Tableau II.46 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]3 en DSSC avec un électrolyte à base de cobalt

La première valeur de rendement photovoltaïque est ici moins importante que pour les premiers tests avec un rendement de 0,12 % au lieu de 0,48 % avec l'iode. Cette différence est due notamment à des valeurs de J_{sc} , V_{oc} et surtout de FF moins élevés. Le facteur de forme ici de 56 % est relativement assez peu élevé comparé aux valeurs habituellement obtenues pour ce genre de dispositif. Les paramètres plus faibles observés sont vraisemblablement dus à la faible mobilité des charges dans cet électrolyte, ce qui augmente le taux de recombinaisons et limite la régénération du chromophore. Cependant une exposition prolongée du dispositif améliore grandement tous les paramètres photovoltaïques, la densité de courant J_{sc} étant presque multipliée par 6 augmentant de 0,43 à 2,50 mA.cm⁻², la tension V_{oc} allant de 479 à 573 mV, et

le facteur de forme atteignant 66 % après 45 min d'exposition et 24 mesures. Cette augmentation est due en partie à l'activation des éléments de la cellule sous illumination et à l'augmentation de la température du milieu, mais aussi au phénomène photo-électrochimique observé précédemment.

L'augmentation des paramètres photovoltaïques s'est poursuivie jusqu'à un maximum de 1,43 % de rendement, pour une densité de courant J_{SC} de $4,13 \text{ mA.cm}^{-2}$ une tension V_{OC} de 566 mV et un FF de 61 %. Néanmoins, cette étude n'a pas permis d'améliorer les performances et d'atteindre des valeurs de densité de courant de court-circuit (J_{SC}) comparables aux valeurs obtenues pour les analogues étudiés précédemment.

II.3.5 - Etude préliminaire du chromophore cible [Ru]4

Ce chromophore ayant été obtenu et étudié tardivement, nous ne présenterons que des résultats partiels obtenus lors d'études préliminaires.

II.3.5.1 - Caractérisation optique

Le spectre d'absorption UV-visible du chromophore cible [Ru]4 a été enregistré dans du dichlorométhane distillé et est représenté *Figure II.47*.

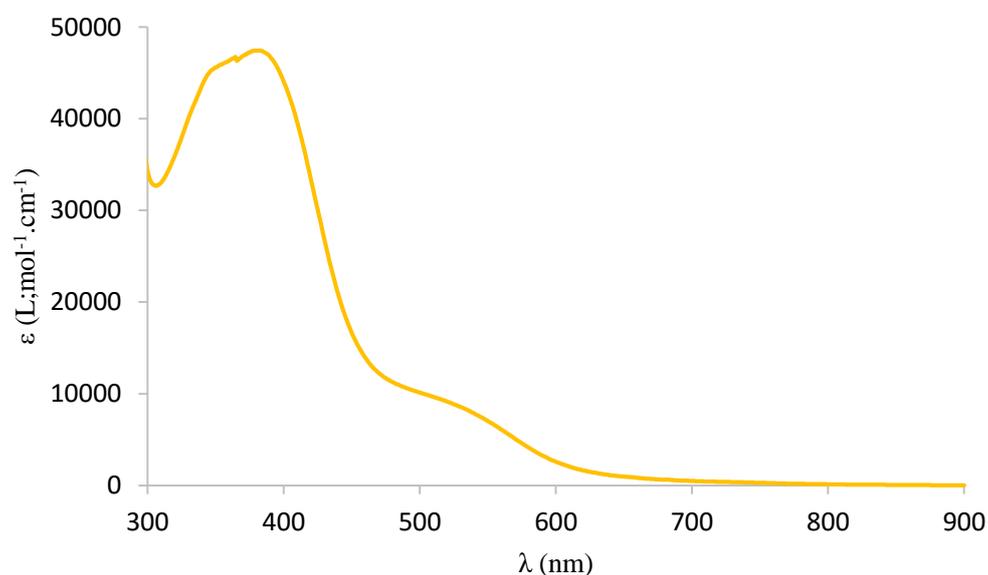


Figure II.47 Spectre d'absorption UV-visible du chromophore [Ru]4

Contrairement aux chromophores bimétalliques présentés précédemment le chromophore [Ru]4 présente un motif central bithiophène. Le profil d'absorption ne montre

cette fois-ci aucune absorption après 650 nm. La bande principale présentant le maximum d'absorption est très décalée à la limite du visible, le maximum étant situé à 381 nm pour un coefficient $\varepsilon = 47400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le gap énergétique correspondant est de 1,99 eV, soit bien plus élevé que les autres chromophores. Ce décalage est dû à la différence de densité électronique entre les motifs bithiophène et isoindigo. En plus de la bande principale, le chromophore **[Ru]4** présente une bande d'absorption plus faible située dans le visible avec un maximum d'absorption à $\lambda = 566 \text{ nm}$ et $\varepsilon = 5500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

II.3.5.2 - Caractérisations photovoltaïques

Nous avons réalisé des mesures photovoltaïques de cellules DSSC avec le chromophore **[Ru]4** et deux électrolytes à base d'iode différents, dont un est l'électrolyte **Z960**, l'autre un électrolyte commercial de Solaronix référencé **AN-50**, dont la composition est similaire (concentration du médiateur rédox à 50 mM, dans l'acétonitrile, en mélange avec un liquide ionique, un sel de lithium et un dérivé pyridine). La couche active du dispositif a été réalisée en trois dépôts. Les courbes $J(V)$ sont représentées *Figure II.48* et les paramètres photovoltaïques correspondants sont rapportés dans le *Tableau II.49*.

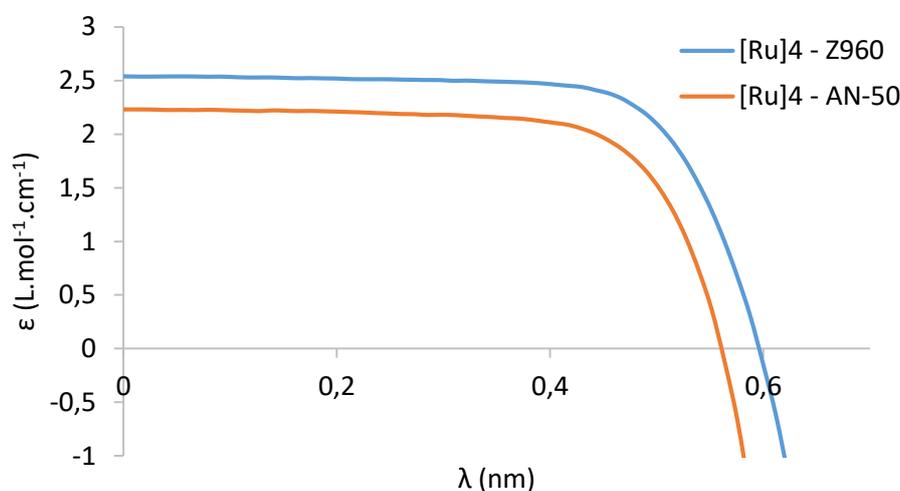


Figure II.48 Courbes $J(V)$ sous illumination du chromophore **[Ru]4** avec deux électrolytes différents à base d'iode

Chromophore	Electrolyte	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]4	Z960	2,54	596	72	1,09
[Ru]4	AN-50	2,24	560	71	0,89
N3	HI-30	14,1	654	72	6,66

Tableau II.49 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore cible [Ru]4 en DSSC avec deux électrolytes différents à base du médiateur rédox I[•]/I₃⁻

On observe dans un premier temps que les performances sont meilleures que celles obtenues lors des premières mesures effectuées avec les autres chromophores bimétalliques, notamment une meilleure densité de courant J_{sc} et une tension V_{oc} améliorée. Le profil des courbes correspond bien à un comportement photovoltaïque.

L'étude de plusieurs mesures consécutives n'a pas mis en évidence le même type de phénomène observé pour les autres chromophores présentés précédemment, l'évolution des paramètres étant seulement due à celle observée quand une cellule nouvellement fabriquée est optimisée par traitement sous la lampe du simulateur solaire. On observe néanmoins que le rendement de conversion photovoltaïque reste inférieur à ceux obtenus avec les chromophores étudiés dans notre groupe ou dans la littérature, un rendement maximal de 1,09 % ayant été obtenu avec l'électrolyte **Z960**. Ceci s'explique par la valeur peu élevée de la densité de courant J_{sc} (2,54 mA.cm⁻²) à cause d'une gamme d'absorption très restreinte (bande principale entre 300 nm et 500 nm) et un maximum d'absorption qui se situe à la limite du visible où le spectre lumineux est moins important.

Si on compare les valeurs obtenues avec chaque électrolyte, on peut noter une baisse du rendement de conversion qui atteint 0,89 %, dû à une diminution de la densité de courant J_{sc} et de la tension V_{oc}, lorsqu'on utilise l'électrolyte commercial **AN-50**. Cette efficacité plus faible pourrait être attribuée à la différence de concentration en médiateur rédox, plus élevée dans le cas de l'électrolyte commercial, et qui engendrerait plus de phénomènes de pertes de charges par recombinaisons, et donc la diminution de la tension V_{oc}.^[31]

II.4 - Conclusion

Pour résumer, lors de ce travail de recherche nous avons synthétisé avec succès, caractérisé et testé en cellules solaires à colorant quatre nouveaux complexes organométalliques avec deux centres métalliques de type Ru-diacétylure.

Cette série de nouveaux chromophores a permis de mettre au point des voies de synthèse pour ce type de dérivés présentant deux centres métalliques et un motif central intermédiaire. Une étude des propriétés optiques de ces chromophores a montré que ce type de structure permettait d'obtenir des chromophores présentant une gamme d'absorption très large, à caractère panchromatique, grâce à la présence de plusieurs bandes d'absorption à de hautes valeurs de longueurs d'onde (pour les chromophores **[Ru]1**-**[Ru]3**), avec des coefficients d'extinction molaire élevés. Cette propriété d'absorption permet d'avoir accès à des dérivés à gap énergétique peu élevés et à une absorption dans le proche infrarouge. La caractérisation des propriétés électroniques a montré que les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO sont favorables pour une utilisation en cellule DSSC.

Les études photovoltaïques ont montré que les chromophores se greffent convenablement sur la couche de TiO₂, conduisant à des couches actives absorbant fortement dans le visible. Malgré des propriétés optiques et électroniques très intéressantes et prometteuses, les performances ont atteint des valeurs beaucoup moins élevées qu'attendu, pour un maximum en mesure « initiale » de 0,80 % obtenu avec le chromophore **[Ru]1**. Plus étonnant encore, alors que les chromophores présentent des gammes d'absorption plus larges, et une absorption plus intense dans le cas de **[Ru]3**, le rendement maximum est de 0,48 % pour la **[Ru]3**, dans des conditions similaires. Cela est dû à des valeurs de courant très peu élevées qui témoignent d'un problème de régénération du colorant. Un phénomène inattendu qui se manifeste lors d'une série de mesures consécutives nous conforte dans cette idée. En effet après chaque mesure nous avons observé l'augmentation générale des caractéristiques, et par conséquent du rendement de conversion, qui s'accompagnait d'une modification de la couleur de la couche active. Nous ne pensons pas qu'il s'agisse d'une modification de la structure, car ce phénomène est réversible, et la cellule reprend ses caractéristiques initiales après un certain temps au repos. De plus ce phénomène serait plutôt dû à la structure en elle-même, car le phénomène est toujours présent, que ce soit avec un électrolyte à base d'iode ou de cobalt. Le chromophore **[Ru]4** constitué d'un motif central bithiophène ne semble pas être affecté par ce

phénomène lors des mesures, ce qui peut laisser penser que ce phénomène serait lié au motif isoindigo.

Malgré des tentatives d'optimisation, notamment en testant des dispositifs avec différentes concentrations en additif ou co-adsorbant, différentes épaisseurs de couches actives ou encore différentes compositions d'électrolyte ou différents médiateurs rédox, il n'a pas été possible d'augmenter significativement la densité de courant J_{SC} qui à chaque fois limite les performances.

Les données récoltées jusqu'à présent ne nous permettent pas pour l'instant de conclure sur une origine précise des valeurs si peu élevées des performances des chromophores **[Ru]1** à **[Ru]3**. Alors que pour le chromophore **[Ru]4** cela serait plutôt dû à une gamme d'absorption très restreinte dans une région peu intense du spectre solaire, pour les autres un phénomène photo-électrochimique semble être à l'origine de la mauvaise régénération du chromophore.

Malgré des performances photovoltaïques qui n'atteignent pas des valeurs attendues, les résultats sont encourageants en ce qui concerne l'accessibilité à des structures conjuguées plus longues avec un motif absorbeur de lumière intermédiaire et un second motif Ru-diacétylure en tant que relai d'électrons. Ces structures peuvent présenter une absorption panchromatique, intense dans le visible et peuvent être greffées convenablement sur une surface de TiO_2 pour une utilisation en cellule solaire à colorant. Des études plus approfondies sur les dérivés à motif central isoindigo seraient intéressantes pour connaître l'origine du phénomène observé et prévenir des comportements similaires. Ces résultats permettent d'envisager d'étudier de nouveaux chromophores organométalliques de ce type, en modifiant la nature du motif central absorbeur de lumière auxiliaire, et/ou des différents groupements des parties donneuses ou acceptrices d'électrons.

II.5 – Références bibliographiques

- [1] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [2] W. Wu, X. Xu, H. Yang, J. Hua, X. Zhang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10666.
- [3] W. Wu, J. Zhang, H. Yang, B. Jin, Y. Hu, J. Hua, C. Jing, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5382.
- [4] S. Gauthier, B. Caro, F. Robin-Le Guen, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, E. Blart, et al., *Dalton Trans* **2014**, *43*, 11233–11242.

- [5] C. Olivier, B. Kim, D. Touchard, S. Rigaut, *Organometallics* **2008**, *27*, 509–518.
- [6] M. A. Fox, J. E. Harris, S. Heider, V. Pérez-Gregorio, M. E. Zakrzewska, J. D. Farmer, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, P. J. Low, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2350–2358.
- [7] S. De Sousa, C. Olivier, L. Ducasse, G. Le Bourdon, L. Hirsch, T. Toupance, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 993–996.
- [8] Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerick, X.-Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7521–7526.
- [9] S. De Sousa, S. Lyu, L. Ducasse, T. Toupance, C. Olivier, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18256–18264.
- [10] S. De Sousa, L. Ducasse, B. Kauffmann, T. Toupance, C. Olivier, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 7017–7024.
- [11] S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.
- [12] D.-H. Roh, K. M. Kim, J. S. Nam, U.-Y. Kim, B.-M. Kim, J. S. Kim, T.-H. Kwon, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 24655–24666.
- [13] W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756–763.
- [14] Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039–2058.
- [15] Y. Wu, W.-H. Zhu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9307–9318.
- [16] S. Lyu, C. Bertrand, T. Hamamura, L. Ducasse, T. Toupance, C. Olivier, *Dyes Pigments* **2018**, *158*, 326–333.
- [17] R. J. Durand, S. Gauthier, S. Achelle, T. Groizard, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, A. Barsella, N. Le Poul, F. R. Le Guen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3965–3975.
- [18] S.-G. Li, K.-J. Jiang, J.-H. Huang, L.-M. Yang, Y.-L. Song, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4309.
- [19] D. Wang, W. Ying, X. Zhang, Y. Hu, W. Wu, J. Hua, *Dyes Pigments* **2015**, *112*, 327–334.
- [20] W. Ying, F. Guo, J. Li, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, J. Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4215–4224.
- [21] D. Ameline, S. Diring, Y. Farre, Y. Pellegrin, G. Naponiello, E. Blart, B. Charrier, D. Dini, D. Jacquemin, F. Odobel, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 85530–85539.
- [22] C. Aumaitre, C. Rodriguez-Seco, J. Jover, O. Bardagot, F. Caffy, Y. Kervella, N. López, E. Palomares, R. Demadrille, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 10074–10084.
- [23] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.
- [24] B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482.
- [25] J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660–663.
- [26] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [27] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023–11033.
- [28] L. Ducasse, F. Castet, R. Méreau, S. Nénon, J. Idé, T. Toupance, C. Olivier, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 151–157.
- [29] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224–7230.
- [30] E. Kozma, F. Munno, D. Kotowski, F. Bertini, S. Luzzati, M. Catellani, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 996–1001.
- [31] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.

Chapitre III

Chromophores organométalliques Ru-
diacétylure pour cellules solaires
organiques à hétérojonction volumique

III.1 - Rappels bibliographiques

III.1.1 - Etat de l'art des matériaux donneurs organométalliques

Lors de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à un autre type de cellule solaire : les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Depuis les premiers dispositifs développés par Tang en 1986 qui présentaient 1 % de rendement de conversion photovoltaïque,^[1] de nombreux travaux de recherche sur le design des molécules et sur la structure des dispositifs ont permis de grandement améliorer les performances. Très récemment une cellule solaire organique tandem a ainsi atteint 17,3 % d'efficacité.^[2]

Une idée préconçue sur les cellules solaires organiques mène souvent à s'y référer comme des cellules solaires « polymères », étant donné que la grande majorité des recherches dans la bibliographie se focalise sur un système de type polymère/**PCBM**.^[3] Les performances de ce type de cellules solaires dépendent des propriétés d'absorption des matériaux, du taux de dissociation des excitons et aussi de l'efficacité de collecte des charges. La longueur de diffusion des excitons est donc un paramètre important, or cette longueur dépend de leur mobilité et de leur durée de vie qui doivent être suffisantes pour que l'exciton atteigne une jonction. Pour augmenter la longueur de diffusion des électrons il faut soit synthétiser des dérivés organiques à haute mobilité, ou bien introduire dans la structure des matériaux à longue durée de vie d'exciton. Dans ce second cas le principe est d'exploiter les transferts de charges par le biais de l'état triplet et non singulet de l'exciton,^[4-6] ce qui a mené à l'étude de polymères incluant des atomes lourds, notamment des atomes de platine. De nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur le développement de polymères à base de platine-acétylure comme donneur d'électron.^[7-12] Parmi ces polymères, le matériau **MP6** développé par Wong,^[9] représenté *Figure III.1*, a permis d'atteindre 4,10 % d'efficacité, pour des valeurs de V_{OC} de 820 mV, de J_{SC} de 13,10 mA.cm⁻² et de FF de 37 %. Ce résultat montre le potentiel des dérivés polymères d'acétylure de platine.

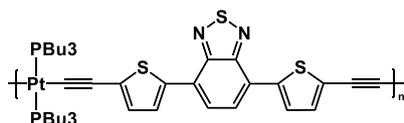


Figure III.1 Structure du polymère de type Pt-acétylure **MP6**^[9]

Malgré des résultats intéressants, la synthèse et la purification des polymères conjugués sont difficilement reproductibles, il en va donc de même pour les performances. En effet après

réaction, la formation de chaînes de différentes longueurs impose de réduire la polydispersité en triant ces différentes chaînes. De plus, il est en général nécessaire par un autre traitement de modifier certains groupements terminaux en bouts de chaînes qui peuvent créer des défauts dans la couche active, et par conséquent diminuer les performances photovoltaïques. Une alternative aux matériaux polymères, pour ainsi réduire et faciliter les étapes de synthèse, est de développer des matériaux moléculaires solubles pour réaliser des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique à « petites molécules » solubles.

Les mêmes groupements organiques que ceux utilisés pour les polymères conjugués peuvent être aussi utilisés pour synthétiser des matériaux moléculaires donneurs de plus petite taille. Des petites molécules à base de Pt-acétylure ont par conséquent été étudiées comme par exemple le composé **PT1** synthétisé et étudié par Dai et al., dont la structure est représentée *Figure III.2*, qui a permis d'atteindre 2,47 % d'efficacité pour des valeurs de J_{SC} de 7,10 mA.cm⁻², de V_{OC} de 830 mV et de FF de 40 %, avec le **PC70BM** comme matériau accepteur. Ce matériau donneur présente une bande large d'absorption dans le visible, pour un maximum d'absorption à 526 nm et un haut coefficient d'absorption de 55200 L.mol⁻¹.cm⁻¹.^[13]

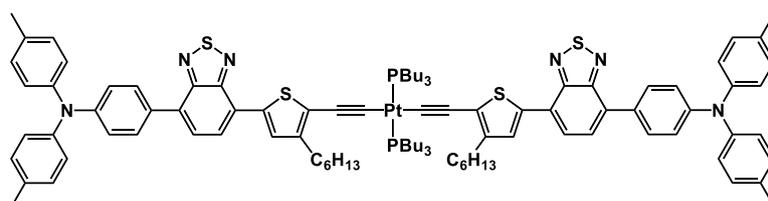


Figure III.2 Structure du complexe de type Pt-acétylure **PT1**^[13]

Similaires aux chromophores bimétalliques présentés dans le chapitre II de ce rapport de thèse, des matériaux donneurs comportant deux centres métalliques de type Pt-acétylure ont été développés. Ainsi les travaux de Zhao et al. ont permis d'atteindre avec le matériau donneur **BTD-Pt-T3**, représenté *Figure III.3*, une efficacité de 3 %, pour des valeurs de J_{SC} de 8,45 mA.cm⁻², de V_{OC} de 820 mV et de FF de 43 %.^[14]

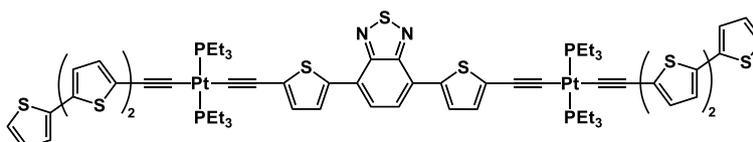


Figure III.3 Structure du complexe de type Pt-acétylure bimétallique **BTD-Pt-T3**^[14]

D'autres types de complexes ont été aussi adaptés en petite molécule pour cellules solaires organiques, comme par exemple les porphyrines de zinc. C'est le cas de la porphyrine **VC117** développée par Kumar et al.,^[15] représentée *Figure III.4*, qui a permis d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 5,50 % avec des valeurs de J_{SC} de 11,67 mA.cm⁻², de V_{OC} de 760 mv et FF de 62 %. Ce matériau donneur présente une bande d'absorption décalée vers le proche infrarouge, le maximum d'absorption étant à 682 nm pour un coefficient d'extinction molaire de 73000 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

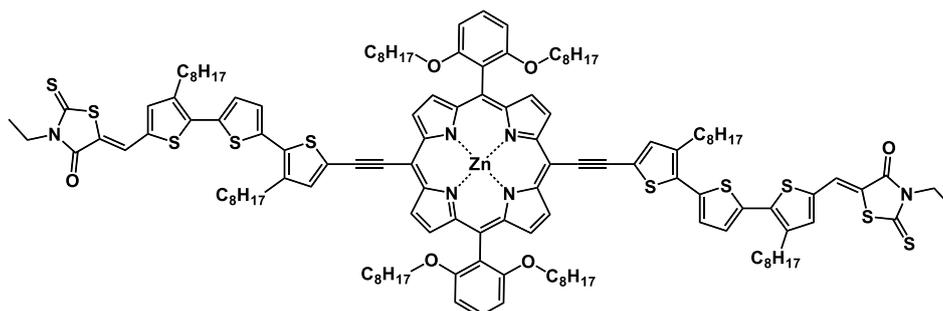


Figure III.4 Structure du chromophore de type porphyrine de zinc VC117^[15]

Dans le cadre des travaux de recherche de cette thèse nous avons décidé d'étudier des matériaux donneurs moléculaires de type complexes organométalliques Ru-diacétylures, pour une application en cellule solaire organique à hétérojonction volumique. L'insertion d'un ruthénium à la place de platine permettrait d'obtenir un matériau absorbant plus vers le rouge et par conséquent une absorption plus large et plus complète de la lumière solaire.

Nous avons trouvé dans la littérature qu'un seul exemple d'étude d'un matériau donneur moléculaire incluant le motif [Ru(dppe)₂]. Il s'agit du dérivé développé et étudié par Colombo et al., représenté *Figure III.5*, constitué de deux motifs [Ru(dppe)₂] séparés par un motif central accepteur 2,1,3-benzothidiazole et deux unités thiophènes. Ce colorant, en association avec un accepteur fullerène dans une cellule à hétérojonction volumique a conduit à un rendement de conversion de 0,1 %.^[16]

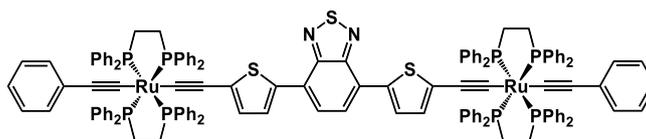


Figure III.5 Structure du chromophore bimétallique développé par Colombo et al.^[16]

Dans un premier temps nous avons décidé d'étudier une série de matériaux donneurs mono-métalliques et symétriques dont la structure est de type $A-\pi-[Ru]-\pi-A$, en modifiant exclusivement le groupement à caractère accepteur (A). Puis comme pour les travaux du chapitre II, nous avons étudié le comportement d'un matériau donneur doté de deux centres métalliques. Nous nous sommes donc intéressés à un colorant avec une structure de type $D-\pi-[Ru]-\pi-[Ru]-\pi-D$, avec un motif central auxiliaire isoindigo, et des groupements donneurs (D) carbazoles. Cette étude concernant un type de cellules solaires différent de celui présenté dans le chapitre II, les stratégies de fabrication, de caractérisation et d'optimisation des dispositifs ne sont pas les mêmes.

III.1.2 - Stratégies d'optimisation des dispositifs

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit plusieurs méthodes pouvant avoir une influence sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant à électrolyte liquide. Pour les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique, les méthodes d'optimisation sont différentes car il s'agit de dispositifs totalement solides, dans lesquels la morphologie a une très forte influence sur les paramètres et sur les performances photovoltaïques. En effet, pour atteindre un rendement de conversion photovoltaïque satisfaisant il est nécessaire qu'après formation d'un exciton les phénomènes de séparation et de migration soient rapides et suivis d'une collecte efficace des charges. Pour cela la morphologie du dispositif doit permettre aux excitons et charges libres de migrer le plus facilement possible, avec le moins de distance à parcourir, sans obstacles et rapidement afin d'éviter les pertes par recombinaisons.

Pour de bonnes conditions de fonctionnement, il est nécessaire d'avoir une jonction, et donc qu'il y ait formation de deux phases distinctes interpénétrées, mais avec des chemins de percolation pour que les charges puissent atteindre les électrodes. De plus la cristallinité de chaque phase joue un rôle important sur la mobilité des charges, un réseau cristallin étant favorable aux transferts intermoléculaires.

Un des avantages dans la fabrication des cellules solaires organiques est le dépôt des matériaux par voie liquide. La technique de dépôt la plus répandue et facile à mettre en œuvre pour des cellules solaires organiques est le « spin coating ». Cette technique consiste à déposer un faible volume d'une solution d'un mélange des matériaux donneur et accepteur sur un substrat placé sur un dispositif tournant horizontalement. Le substrat est retenu par un système de vide qui le plaque au dispositif de rotation. Le substrat est ensuite mis en rotation afin d'étaler

et enlever l'excès de solution. L'épaisseur désirée est obtenue après évaporation du solvant pendant et après la rotation. Le contrôle de l'épaisseur est très important, car la couche active doit être assez épaisse pour absorber suffisamment de lumière, mais elle doit être suffisamment fine pour correspondre aux longueurs de diffusion des excitons qui doivent rejoindre une interface. La quantité de matériaux restante dépend aussi des interactions entre ces matériaux et la surface du substrat. En moyenne l'épaisseur des couches actives se situe aux environs d'une centaine de nanomètres, mais cela reste très général.

Le dépôt par spin coating est une étape importante car cette technique comporte de nombreux paramètres ayant un impact sur la morphologie et l'épaisseur de la couche active. En effet la solution en elle-même peut jouer sur ces deux paramètres de différentes façons. Il est ainsi nécessaire de déterminer le bon solvant (un seul solvant ou bien un mélange) qui peut avoir un impact fort sur l'auto-organisation de la couche active, sur la cristallinité, sur la vitesse de séchage et donc l'épaisseur, etc., ce qui peut fortement modifier les performances.^[17,18] De même il faut déterminer de façon précise la concentration de la solution, la quantité respective de chaque matériau,^[19] le volume de solution déposé et la température de la solution.

Les paramètres de rotation sont aussi importants car ils peuvent avoir une influence sur l'épaisseur et la morphologie. Ainsi pour une optimisation du dispositif, il est nécessaire de contrôler l'accélération, la vitesse mais aussi le temps de rotation ainsi que la température du système, pour pouvoir contrôler l'épaisseur mais aussi l'homogénéité de la couche active.

Ainsi lors de l'étude d'un nouveau composé, l'étape de dépôt de la couche active comporte une première démarche d'optimisation longue et nécessaire, et qui implique d'étudier tout d'abord plusieurs conditions de composition de la solution, mais aussi de tester plusieurs conditions de dépôt de la couche active par le système de spin coating.

Cette première étape concerne généralement l'optimisation d'un mélange binaire standard, lorsqu'un nouveau composé est étudié et dont on ne connaît pas le comportement lors de sa mise en application en cellule solaire. Après le développement de conditions de dépôt favorables, plusieurs moyens sont à disposition pour pouvoir optimiser le dispositif. Pour améliorer les performances, les méthodes le plus souvent employées sont notamment le post-traitement thermique ou **recuit thermique**, le traitement par « **solvent annealing** » ou vapeur de solvant, ou bien encore le **mélange ternaire** par ajout d'additif ou utilisation d'une matrice polymère.^[20]

La méthode d'optimisation de la morphologie par **recuit thermique** est la plus utilisée notamment pour améliorer la densité de courant J_{SC} et le facteur de forme.^[21-24] Cette méthode consiste à chauffer la cellule solaire après dépôt de la couche active, en la posant par exemple sur une plaque chauffante. La température de ce recuit est très variable et dépend des matériaux étudiés, pour des temps souvent assez courts de 15-30 minutes. Cette méthode permet d'améliorer la cristallinité et de mieux séparer les phases. Cependant des températures plus élevées diminuent la tension V_{OC} , notamment à cause de l'augmentation du nombre de domaines de phases de l'accepteur piégés dans la phase du donneur, ce qui crée des pièges à électrons qui se recombinaient avec les trous de la phase du donneur. De plus des phénomènes de ségrégation de phases au niveau des électrodes peuvent contribuer à cette diminution de la tension V_{OC} .^[23]

Un autre moyen de modifier la morphologie de la couche active en améliorant la cristallinité et la séparation de phase, est de réaliser un traitement par « **solvent annealing** ». Le principe consiste à laisser la couche active se réarranger après dépôt, en la laissant en contact avec du solvant. Ce traitement peut être réalisé de plusieurs manières : si le solvant n'est pas très volatil avec un haut point d'ébullition, il est possible d'arrêter la rotation lors du dépôt du spin coating avant la fin du séchage complet de la couche active. Le dépôt peut ensuite finir de sécher lentement, ou le substrat peut être placé pendant un certain temps dans un récipient à faible volume, afin de maintenir une atmosphère de solvant. Le solvant qui sert à déposer la couche active n'est pas forcément celui qui permet d'obtenir les meilleures performances avec un « **solvent annealing** ». ^[25] De plus si le solvant de dépôt a un point d'ébullition très bas (comme le chloroforme par exemple), celui-ci s'évapore très vite il est nécessaire de réaliser le traitement ensuite. Pour cela on réalise un « **solvent vapor annealing** » qui consiste à placer le substrat dans une atmosphère saturée en solvant, en le plaçant par exemple sur un support téflon dans une boîte de Pétri, avec du solvant au fond du récipient comme représenté *Figure III.6*.

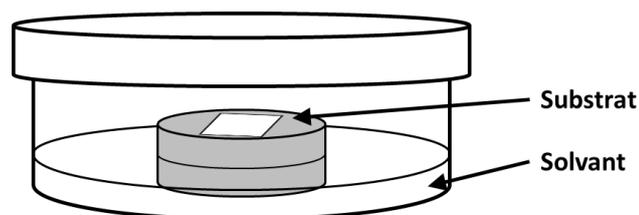


Figure III.6 Représentation schématique du « **solvent vapor annealing** »

Pour être efficace et ne pas diminuer les performances, cette technique doit aussi être optimisée. Tout d'abord selon le solvant utilisé, l'influence sur les paramètres n'est pas forcément la même et peut grandement influencer les performances.^[25] Cela peut se déduire par les différences d'interactions ou de solubilité entre les matériaux de la couche active et chaque solvant pouvant être utilisé. Un autre paramètre très important à prendre en compte est la durée du traitement par « solvent vapor annealing ». Il s'agit d'un paramètre qui doit être contrôlé précisément, car après un certain temps d'amélioration des performances, l'évolution de la morphologie fait diminuer les paramètres photovoltaïques.^[25-27] Cela est dû à l'apparition de domaines de phases cristallines trop étendus, réduisant ainsi la mobilité et augmentant le taux de recombinaisons. Ce traitement peut être utilisé conjointement avec un recuit thermique, car chaque méthode influençant différemment la morphologie, il est possible d'aller encore plus loin dans l'optimisation de la cellule solaire.^[27]

Un autre moyen que nous avons utilisé pour améliorer les performances est d'ajouter un troisième composé à la couche active pour obtenir un **mélange ternaire**. Selon l'optimisation que l'on veut réaliser, plusieurs types de mélanges ternaires sont possibles. Un additif peut être ajouté en petite quantité, comme un composé moléculaire du genre diiodooctane, ou bien un polymère « neutre » comme le polystyrène.^[28,29] La couche active peut aussi être composée d'un mélange de deux matériaux donneurs, la faisant bénéficier des propriétés d'absorption de chacun comme lors de la cosensibilisation par deux chromophores pour des cellules DSSC. Il peut s'agir d'un mélange de deux matériaux polymères^[19,30] ou bien d'un matériau moléculaire et d'un matériau polymère.^[31] Une autre méthode consiste à intégrer un matériau donneur dans une matrice d'un polymère « neutre » comme le polystyrène,^[32] ou bien une matrice d'un polymère donneur comme par exemple le **P3HT**.^[29,31,33,34]

Le principe de cette méthode est d'avoir une influence sur la morphologie lors de l'ajout d'additifs, ou bien de contrôler la morphologie en imposant une matrice polymère. Le mélange de plusieurs donneurs peut servir en plus à élargir la gamme d'absorption de la couche active, et améliorer le transport et la collecte des charges en se servant d'un donneur présentant des niveaux d'énergie d'orbitales frontières intermédiaires, pour servir de relai d'électron par exemple.^[30]

Ainsi nous avons tout d'abord synthétisé et étudié une première série de quatre nouveaux chromophores organométalliques à structure symétrique et un seul motif [Ru(dppe)₂]. Puis nous avons étudié un chromophore symétrique à deux centres [Ru(dppe)₂], constitué d'un

groupement central isoindigo et de deux groupements carbazoles aux extrémités. Une optimisation des protocoles a été réalisée afin d'améliorer au mieux les performances.

III.2 - Chromophores organométalliques à un centre métallique

Les structures des chromophores cibles **[Ru]5-[Ru8]** sont représentées sur la *Figure III.7*. Pour cette étude de nouveaux chromophores organométalliques, nous avons comparé quatre composés symétriques comportant de part et d'autre du motif central $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ des groupements à caractère plus ou moins électroattracteur, séparés du noyau métallique par des espaceurs π -conjugués dithiophènes. Après la synthèse de ces chromophores, nous avons testé leur capacité de conversion photovoltaïque dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique.

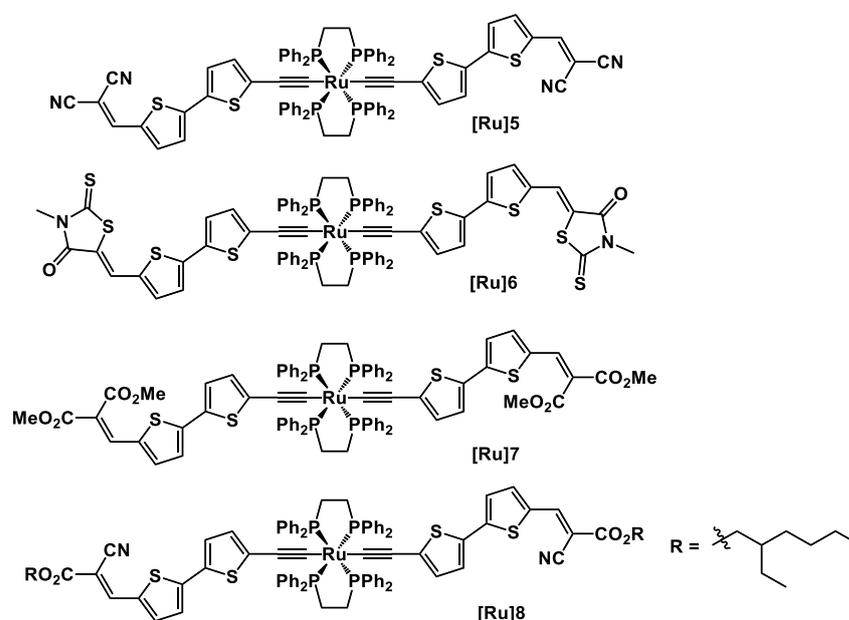


Figure III.7 Structures des chromophores cibles [Ru]5-[Ru8]

III.2.1 - Synthèse des chromophores cibles **[Ru]5-[Ru]8**

La synthèse des quatre chromophores cibles **[Ru]5-[Ru8]** est similaire à celles des premiers chromophores cibles présentés dans le chapitre II. Elle consiste à la formation d'un intermédiaire vinylidène, puis à l'ajout dans un deuxième temps d'un alcyne pour former un complexe de ruthénium diacétylure.

Pour la synthèse du chromophore cible **[Ru]5**, l'alcyne **23** a été préparé au préalable, comme reporté dans la littérature.^[35,36] Le vinylidène **24** a ainsi été obtenu à 97 % par réaction de cet alcyne sur le complexe **4** et après traitement (*Figure III.8*).

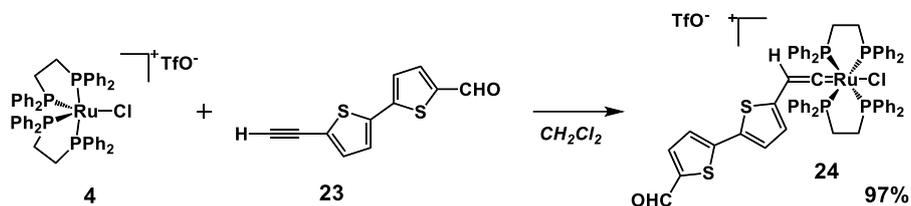


Figure III.8 Synthèse du vinylidène **24**

La réaction du vinylidène **24** activé par du NaPF_6 avec de nouveau l'alcyne **23** permet d'obtenir le chromophore organométallique **25**, qui a par la suite été fonctionnalisé par condensation de Knoevenagel avec le malononitrile commercial **26** pour donner le chromophore cible **[Ru]5** avec un rendement de 96 % (*Figure III.9*).

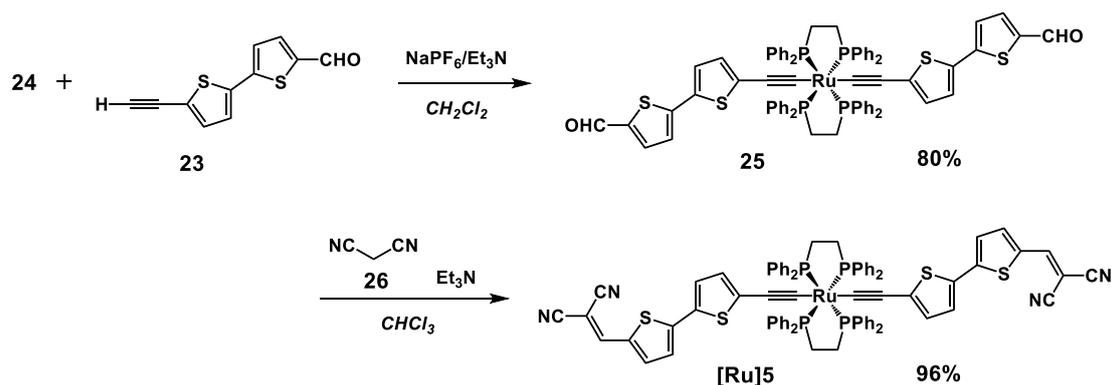
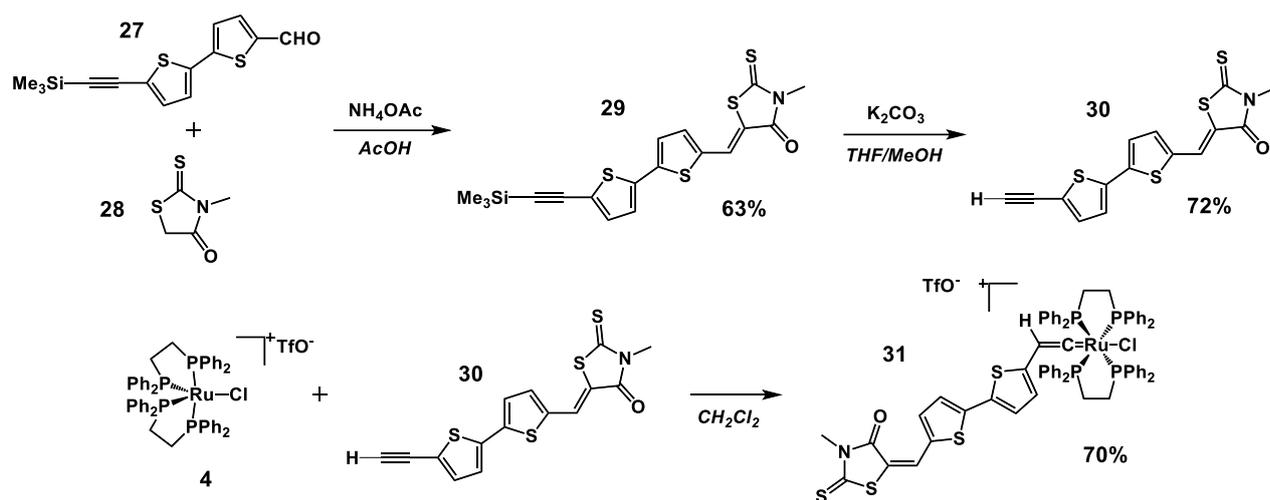
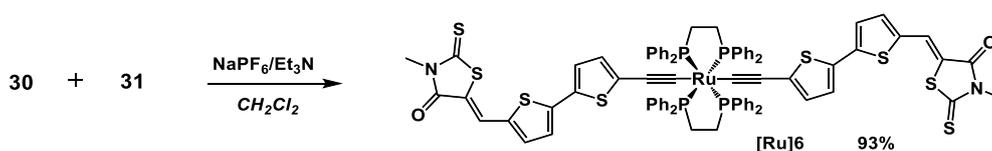


Figure III.9 Synthèse du chromophore **[Ru]5**

Le second chromophore obtenu présente une structure similaire au chromophore **[Ru]5**, avec des groupements méthylrhodanine à la place des fonctions malononitrile. L'alcyne **30** qui avait déjà été synthétisé dans notre groupe, a été obtenu de la façon suivante, d'après une voie de synthèse décrite dans la littérature (*Figure III.10*).^[36]

Figure III.10 Synthèse du vinylidène **31**

Tout d'abord, la condensation de la méthylrhodanine **28** sur l'aldéhyde **27** en présence d'acétate d'ammonium dans de l'acide acétique, a permis d'obtenir le dérivé **29**. L'alkyne a ensuite été déprotégé pour obtenir le dérivé **30** avec un rendement de 72 % après traitement de la réaction. Cette alkyne a été activé par le complexe **4** afin de former le vinylidène intermédiaire **31** avec un rendement de 70 %.

Figure III.11 Synthèse du chromophore **[Ru]6**

La dernière étape a consisté à faire réagir le vinylidène **31** de nouveau avec l'alkyne **30** en présence du sel non-coordinant NaPF_6 pour obtenir le chromophore cible **[Ru]6** avec un rendement de 93 % (Figure III.11).

Afin de synthétiser le chromophore cible **[Ru]7**, nous avons tout d'abord essayé d'introduire les fonctions diesters en réalisant la condensation de Knoevenagel du malonate de diméthyle (**32**) sur le complexe **25** (Figure III.12). Cependant nous n'avons pu ni isoler ni identifier le produit après réaction, c'est pourquoi nous avons dû changer de stratégie de synthèse (Figure III.13).

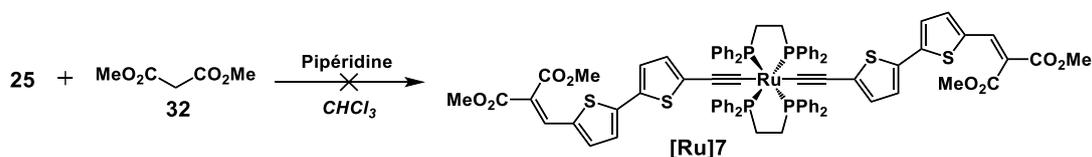


Figure III.12 Première tentative de synthèse du chromophore [Ru]7

Nous avons décidé de suivre la même voie de synthèse que pour le chromophore [Ru]6 en réalisant la condensation de Knoevenagel sur l'alcyne protégé **33**, puis en le déprotégeant afin d'obtenir l'alcyne **34** (Figure III.13).

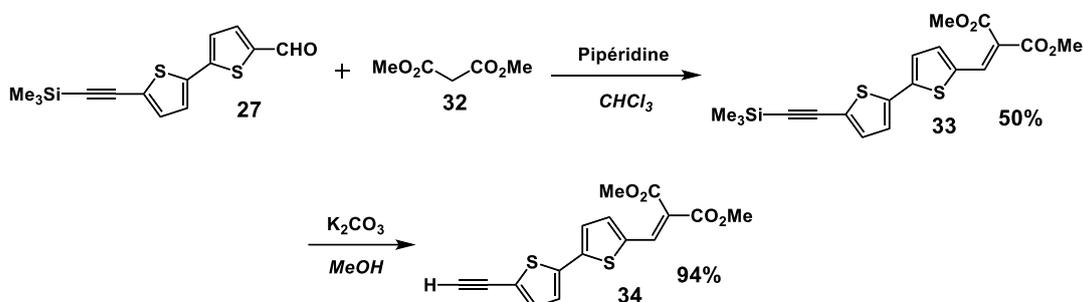


Figure III.13 Synthèse de l'alcyne 34

La suite de la synthèse est la même que précédemment. Nous avons ainsi obtenu l'intermédiaire vinylidène **35** par réaction de l'alcyne **34** avec le complexe **4** (Figure III.14). Puis l'alcyne **34** est à nouveau ajouté sur le vinylidène **35**, en présence du sel NaPF₆, afin d'obtenir le chromophore [Ru]7 avec un rendement de 76 %.

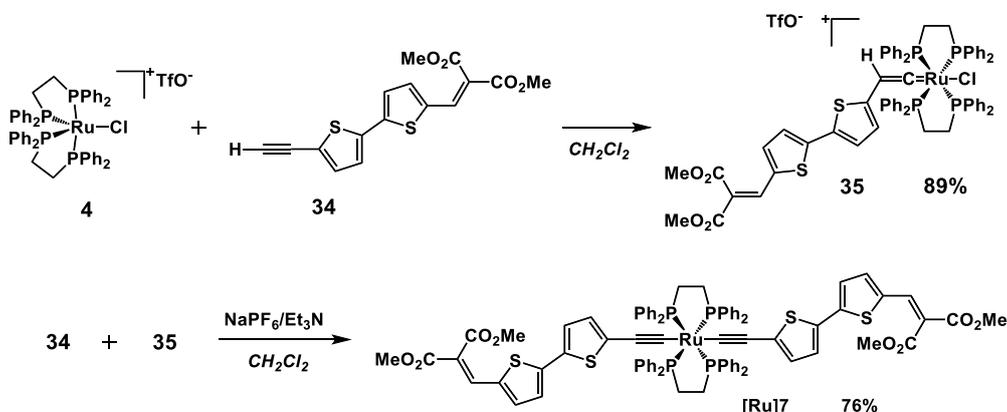


Figure III.14 Synthèse du chromophore [Ru]7

Pour le quatrième matériau donneur de cette série, nous avons de nouveau réalisé une condensation de Knoevenagel, cette fois-ci avec du cyanoacétate de 2-éthylhexyle (**35**) sur le complexe **25**. Nous avons ainsi obtenu le chromophore cible [Ru]8 après traitement de la réaction avec un rendement de 94 %. (Figure III.15).

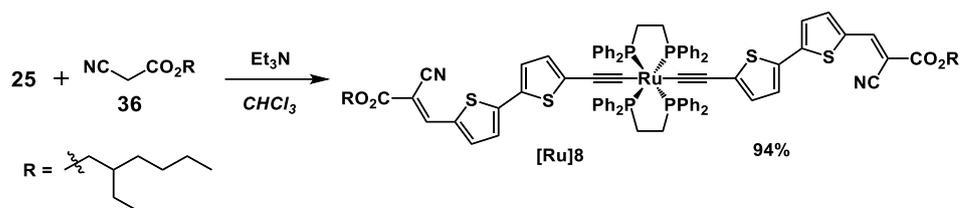


Figure III.15 Synthèse du chromophore [Ru]8

III.2.2 - Caractérisations optiques et électroniques

Nous avons réalisé les caractérisations optiques et électroniques de ces quatre nouveaux chromophores organométalliques afin de déterminer s'ils présentent les caractéristiques requises pour être utilisés comme matériau donneur dans les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Nous avons ainsi déterminé par spectroscopie d'absorption UV-visible et voltammétrie cyclique les propriétés d'absorption et les propriétés électroniques afin d'évaluer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières des chromophores.

III.2.2.1 – Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans du dichlorométhane distillé, et sont représentés *Figure III.16*.

Chaque chromophore présente des bandes d'absorption larges et intenses dans le visible avec des coefficients d'absorption molaire supérieurs à $60\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, pour des longueurs d'ondes d'absorption maximales allant de 528 à 636 nm. La différence entre les maxima d'absorption correspond au caractère plus ou moins électroattracteur des fonctions acceptrices. En effet, le chromophore **[Ru]8** qui présente un groupement accepteur mixte cyano/ester présente un maximum d'absorption intermédiaire ($\lambda_{\text{max}} = 600\text{ nm}$) entre les chromophores **[Ru]5** (dicyano) et **[Ru]7** (diester) ($\lambda_{\text{max}} = 636\text{ nm}$ et 528 nm). Pour chaque chromophore on observe une bande principale d'absorption très large correspondant aux différentes transitions impliquant le centre $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, ainsi qu'une bande moins intense située à environ 400 nm. Les chromophores **[Ru]5**, **[Ru]6** et **[Ru]8** absorbent donc fortement entre 500 nm et 750 nm environ avec des maxima à 636, 614 et 600 nm, respectivement, le chromophore **[Ru]7** absorbe quant à lui entre 400 et 650 nm avec un maximum d'absorption à 528 nm.

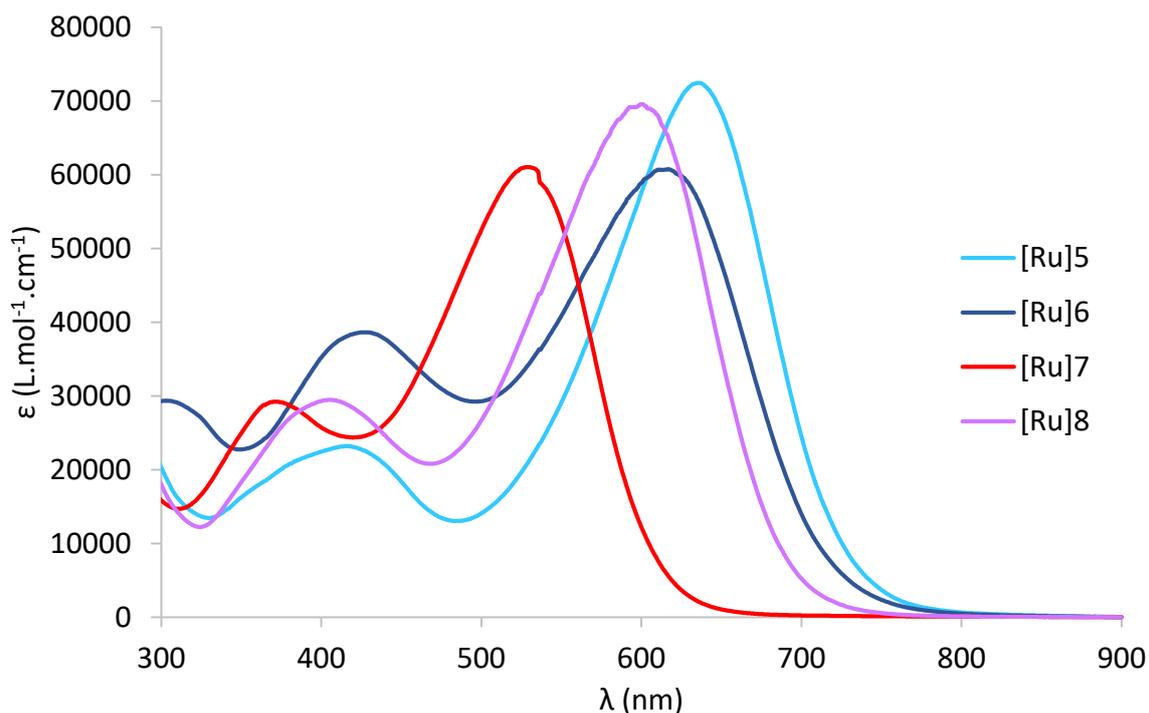


Figure III.16 Spectres d'absorption UV-visible des chromophores [Ru]5-[Ru]8

Comparés aux chromophores organométalliques à base de ruthénium étudiés précédemment dans notre groupe, ces nouveaux chromophores présentent des absorptions beaucoup plus intenses, ce qui est un avantage pour des cellules solaires à hétérojonction volumique car l'épaisseur de la couche active étant d'environ de 100 nm, une absorption intense assure une bonne collecte de la lumière.

III.2.2.2 – Voltammétrie cyclique

Afin de déterminer les niveaux d'énergie des orbitales HOMO de ces nouveaux chromophores, nous avons enregistré leur voltammogramme dans du dichlorométhane distillé avec du Bu_4NPF_6 comme sel de fond, en utilisant une électrode de travail en Platine et une électrode de référence Ag/AgCl. Les potentiels d'oxydation ont ensuite été recalculés par rapport à l'ENH en utilisant le décaméthylferrocène comme référence interne. Les voltammogrammes des chromophores **[Ru]5** et **[Ru]7** sont représentés *Figure III.17* (vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Chaque chromophore présente deux vagues d'oxydations réversibles distinctes. Le chromophore **[Ru]5** présente également un phénomène d'oxydation non réversible à un potentiel très proche de la deuxième vague d'oxydation. Le premier phénomène d'oxydation peut être attribué à l'oxydation du centre métallique ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) tandis que la deuxième vague correspond à l'oxydation du squelette conjugué bithiophène.

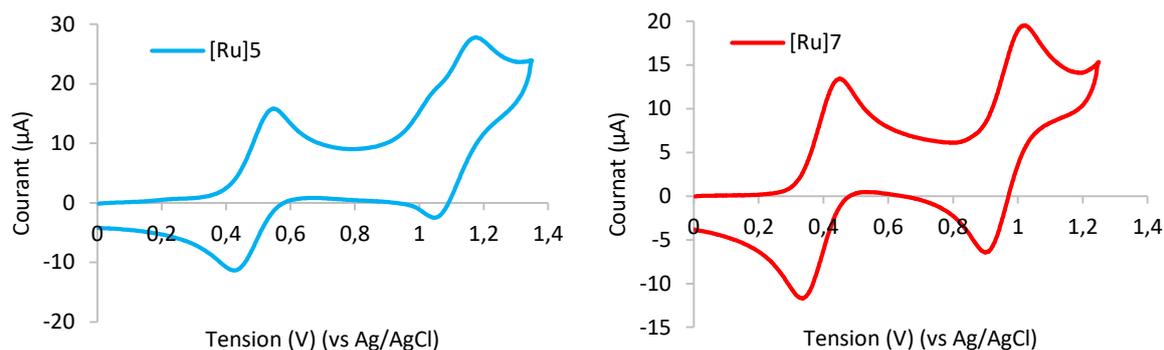


Figure III.17 Voltammogrammes des chromophores [Ru]5 et [Ru]7

Les résultats des mesures et calculs des caractérisations optiques et électroniques sont résumés dans le *Tableau III.18*. Le gap optique a été calculé à partir du spectre d'absorption UV-visible. Cette valeur correspond à la longueur d'onde à laquelle la tangente à la partie linéaire de la courbe (à la plus haute longueur d'onde), coupe l'axe des abscisses.

La comparaison des potentiels d'oxydation montre que plus les fonctions terminales présentent un caractère électroattracteur, plus le potentiel de la première vague d'oxydation est élevé.

Chromophore	λ_{max} (nm) absorption	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	E_{OX1} (V)	E_{HOMO} (eV)	ΔE (eV)	$E_{\text{HOMO}} - \Delta E$ (E_{LUMO}) (eV)
[Ru]5	636	73300	0,74	-5,24	1,69	-3,55
	417	22600				
[Ru]6	614	60700	0,66	-5,16	1,72	-3,44
	428	38200				
[Ru]7	528	60100	0,65	-5,15	2,03	-3,12
	371	29800				
[Ru]8	600	63900	0,70	-5,20	1,80	-3,40
	405	27400				

Tableau III.18 Récapitulatif des propriétés optiques et électroniques des chromophores [Ru]5-[Ru]8

Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO sont représentés sur la *Figure III.19*, en comparaison avec les niveaux d'énergie du **PC60BM**. Afin d'assurer des séparations et injections de charges optimales, la différence entre les niveaux d'énergie des LUMO des matériaux donneurs et accepteurs doit être au minimum de 300 mV.

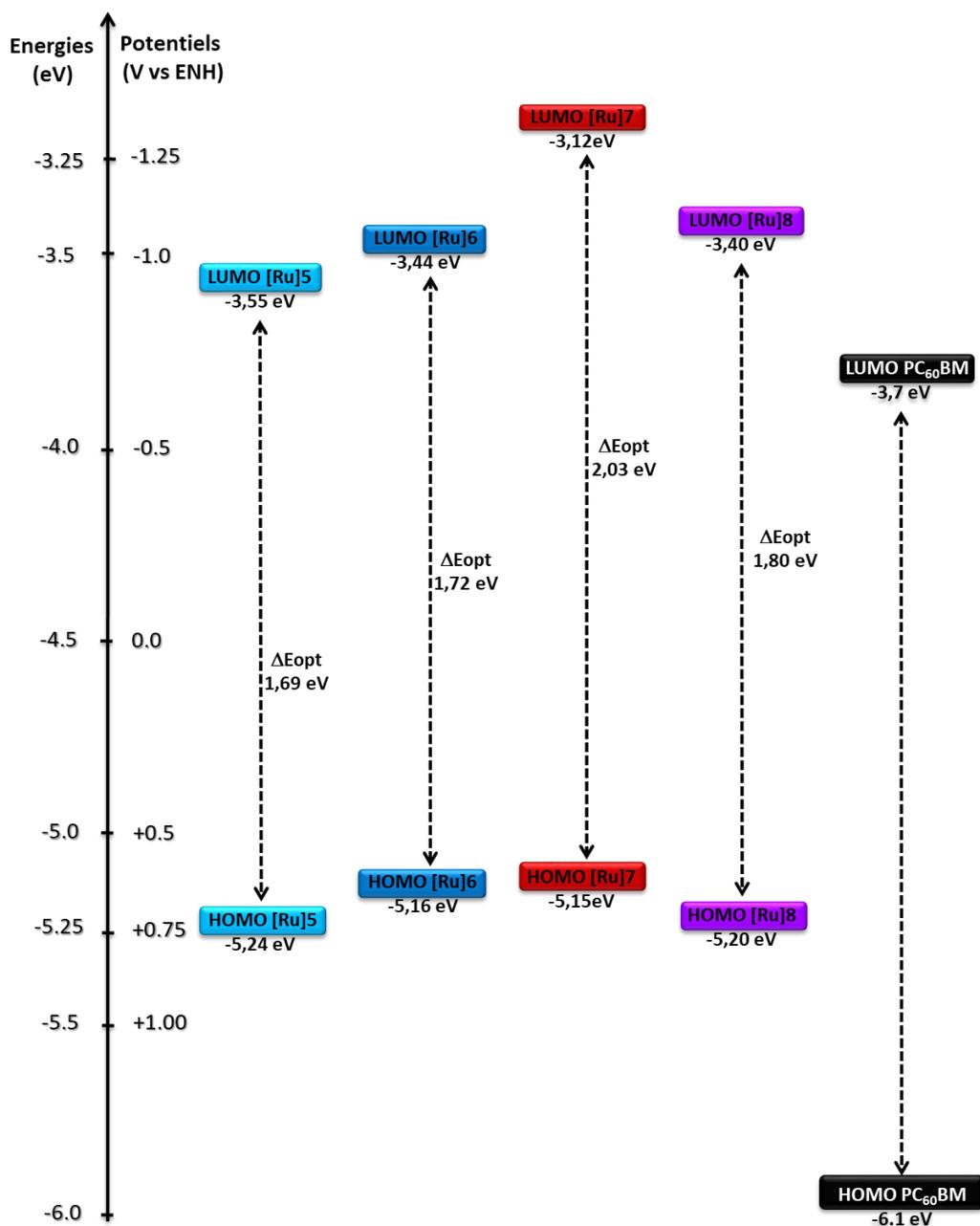


Figure III.19 Diagramme des niveaux d'énergie des chromophores [Ru]5-[Ru]8

Sur le diagramme on observe que cette différence entre les chromophores [Ru]5 et [Ru]6 avec le PC₆₀BM est inférieure à 300 mV, ce qui ne permettrait pas d'atteindre les meilleures performances possibles avec le PC₆₀BM pour ces deux composés. Cependant la valeur de LUMO référencée ici est une des valeurs données dans la littérature. En effet, toutes les publications ne donnent pas la même valeur de LUMO, qui peut varier entre -3,6 et -4,3 eV, selon les auteurs.^[37] On peut cependant remarquer que les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires LUMO sont supérieures au niveau d'énergie de la LUMO du PC₆₀BM, ce qui

nous a permis d'envisager de les utiliser en tant que matériaux donneur et accepteur dans une cellule solaire organique à hétérojonction volumique.

III.2.3 - Caractérisations photovoltaïques

III.2.3.1 – Structure et caractéristiques des cellules solaires BHJ

La fabrication ainsi que la structure des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique diffèrent de celles des cellules solaires à colorant. En effet dans le cas des BHJ la cellule est fabriquée couche par couche, soit par la méthode de « spin coating » pour les dépôts des couches de **PEDOT:PSS**, de ZnO et la couche active, soit par évaporation thermique dans une enceinte sous vide très poussé (de l'ordre de 10^{-6} mbar) pour la couche de MoO₃ et la couche métallique (Al ou Ag selon le type de dispositif). Chaque dispositif comporte quatre cellules solaires et deux contre-électrodes comme on peut le voir sur les clichés de la *Figure III.20*. Le processus de fabrication a été réalisé sous atmosphère inerte contrôlée en boîte à gants à partir du dépôt de la couche active.

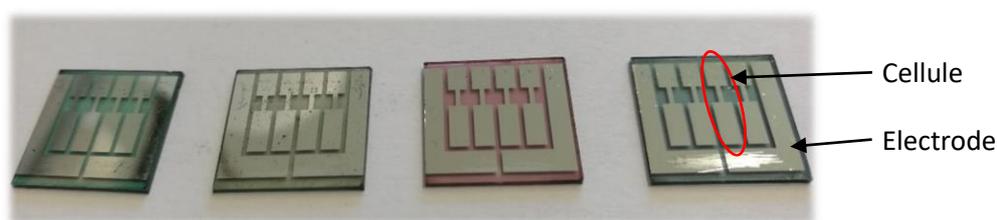


Figure III.20 Clichés de quatre dispositifs cellules solaires BHJ (de gauche à droite avec les chromophores [Ru]5, [Ru]6, [Ru]7 et [Ru]8)

La forme des cellules est imposée par un masque disposé devant les substrats lors de l'évaporation thermique. Cette forme permet une meilleure reproductibilité de la surface de la cellule qui lors de notre étude était de 0,1 cm².

Comme indiqué dans la première partie de ce chapitre, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres de dépôts des couches actives par « spin coating ». Plusieurs solvants pour la solution de dépôt de la couche active sont utilisés régulièrement pour la fabrication des cellules solaires organiques, notamment le chloroforme, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, l'orthodichlorobenzène, le trichlorobenzène ou bien encore le tétrahydronaphtalène.^[18] Ces solvants, sauf le chloroforme, ayant une température d'ébullition supérieure à 100°C permettent lors du dépôt par spin coating d'influer plus facilement sur l'épaisseur de la couche active.

Cependant la solubilité des chromophores **[Ru]5-[Ru]8** étant assez faible dans les solvants aromatiques, nous avons réalisé tous les dépôts dans du chloroforme. Cependant, étant donné la température d'ébullition du chloroforme, il a été nécessaire d'adapter le protocole de dépôt des couches actives afin d'obtenir une couche uniforme et homogène. Pour ce faire, chaque dépôt a été réalisé en déposant un faible volume de solution (environ 25 μL) sur le substrat à la rotation maximale imposée au spin coater (3000 tour/minute), et non pas avant le début de la rotation. Ce protocole permet d'obtenir des couches actives homogènes, mais il n'est pas possible d'influer beaucoup sur l'épaisseur sous peine de perdre cette homogénéité. La mesure de l'épaisseur par profilométrie a montré que les couches actives obtenues avec ces paramètres présentaient une épaisseur de 70 nm en moyenne. Nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur sur les performances. Les résultats seront présentés plus loin dans le manuscrit.

Pour atteindre une solubilité optimale et obtenir des films d'une épaisseur suffisante, nous avons préparé des solutions avec un ratio de concentration **PC₆₀BM**/chromophore de 1/1, pour une concentration de chromophore de 10 mg/mL. Nous avons aussi réalisé l'étude sur l'influence de ce ratio qui sera aussi présentée plus loin dans ce manuscrit.

Afin de dissoudre complètement les matériaux donneurs et accepteurs, les solutions ont été agitées à 50°C au minimum 30 minutes avant le dépôt. Les matériaux ont été pesés en-dehors de la boîte à gants, puis ils ont été dissouts avec le solvant stocké sous atmosphère inerte, en boîte à gants. Pour chaque dépôt la solution a été retirée de la plaque d'agitation à 50°C, puis remplacée dessus immédiatement après prélèvement du volume de dépôt. Le chloroforme s'évaporant très vite, la phase de rotation du spin coater n'a pas dépassé 30 secondes.

Les étapes de recuit ou d'activation à la lumière ont été réalisées en boîte à gants.

Pour les cellules solaires en structure directe, nous avons à chaque fois déposé 80 nm d'aluminium, et pour les cellules solaires en structure inverse nous avons déposé des épaisseurs de MoO_3 et d'Ag de 10 et 80 nm, respectivement.

Les chromophores **[Ru]5-[Ru]7** ont été étudiés en parallèles en faisant varier différents paramètres. Les résultats obtenus pour chaque chromophore seront présentés, puis les meilleures performances obtenues pour chaque chromophore seront rapportées et comparées. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et d'obtenir des cellules solaires fonctionnelles, nous avons réalisé à chaque fois trois exemplaires de chaque dispositif photovoltaïque.

III.2.3.2 – Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec [Ru]5

Le chromophore [Ru]5 a été étudié dans des cellules à structure directe et inverse, sur lesquelles nous avons réalisé un traitement par recuit thermique à 80°C pendant 15 minutes, mais aussi en les laissant 20 minutes exposées à la lumière du simulateur solaire (« light soaking »).^[38] Les résultats obtenus sont rapportés dans le *Tableau III.21*. Tout d'abord on observe que quelle que soit la cellule, le rendement de conversion photovoltaïque n'atteint pas 1 %. Les meilleures performances sont obtenues en structure directe, sans post-traitement, pour un rendement de 0,32 %, une densité de courant J_{SC} de 2,04 mA.cm⁻², une tension V_{OC} de 487 mV et un facteur de forme de 32 %. En comparaison avec le dérivé décrit par Colombo et al.,^[16] alors que le FF est similaire (31 %), la V_{OC} (400 mV) est plus élevée ce qui peut être dû au potentiel d'oxydation plus élevé dans le cas de [Ru]5. De plus le courant est ici plus élevé (0,66 mA.cm⁻²) ce qui peut être dû au coefficient d'absorption plus élevé pour [Ru]5 ce qui permet malgré la faible épaisseur une meilleure absorption de la lumière.^[16] La J_{SC} et le FF sont cependant très peu élevés comparés aux exemples en introduction de ce chapitre, ce qui est dû notamment à une mauvaise morphologie et aussi à un transport non favorable des charges libres dans la couche active.

Structure/Traitement	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
Directe	2,04	487	32	0,32
Directe Light Soaking	1,13	448	30	0,15
Directe Recuit thermique	1,95	464	34	0,30
Inverse	2,22	138	28	0,09
Inverse Light soaking	2,16	107	27	0,06
Inverse Recuit thermique	1,69	132	28	0,06

Tableau III.21 Comparaison des performances de cellules solaires avec le chromophore [Ru]5 en structures directe et inverse avec différents post-traitements

Malgré cela la courbe $J(V)$ représenté *Figure III.22* montre bien un profil de comportement photovoltaïque.

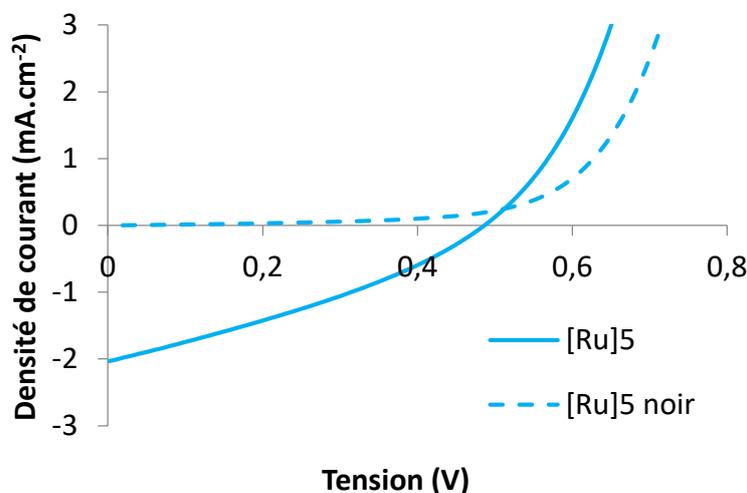


Figure III.22 Courbes $J(V)$ sous illumination et dans le noir obtenues avec une structure directe

Le profil de la courbe sous illumination traduit une faible résistance « shunt » correspondant aux courants dits de fuite. De plus elle présente une forte résistance série, la mobilité des charges dans la couche active étant réduite à cause d'une mauvaise morphologie. Cela peut être expliqué par les images obtenues par microscopie optique qui montrent des agrégats dans le film de la couche active comme on peut le voir sur l'image de la *Figure III.23*. Ce cliché de la couche active a été obtenu sans filtres à l'aide d'un microscope optique. La lumière polarisée n'a pas permis de mettre en évidence l'existence des phases cristallines. Ces agrégats sont probablement dus à une précipitation du chromophore lors de l'évaporation du solvant pendant le dépôt par spin-coating.

Cette hypothèse a été étayée par l'étude de surface par microscopie électronique à balayage de la couche active comparée à une couche du chromophore seul. En effet, les clichés MEB présentés sur la *Figure III.24* montrent les mêmes types d'agrégats dans les deux cas, ce qui indiquerait bien que ceux observés par microscopie optique sont des agrégats du chromophore [Ru]5. La plupart des objets visibles semblent sortir de la surface. La coloration différente autour de ces particules sur l'image de la *Figure III.23* pourrait s'expliquer par une différence de composition du film, due à un appauvrissement en chromophore qui aurait précipité lors du dépôt.

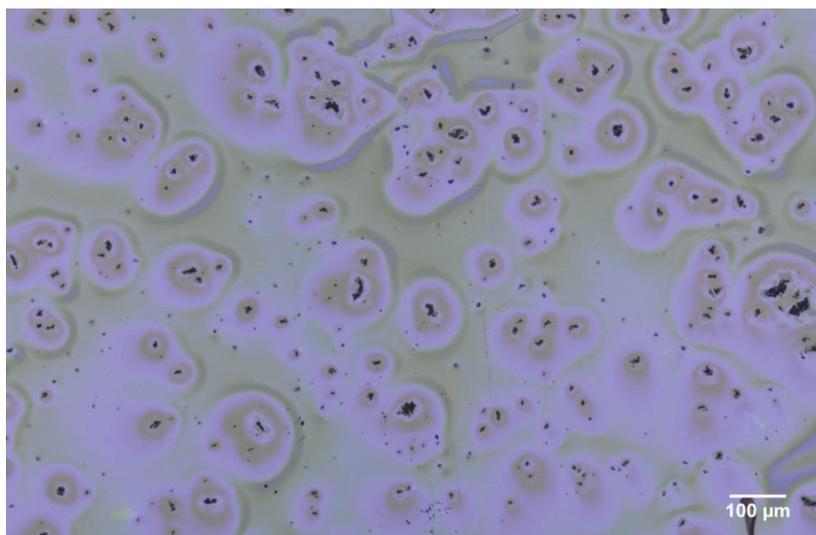


Figure III.23 Cliché par microscopie optique d'un dépôt de [Ru]5/PCBM sur une couche de PEDOT:PSS

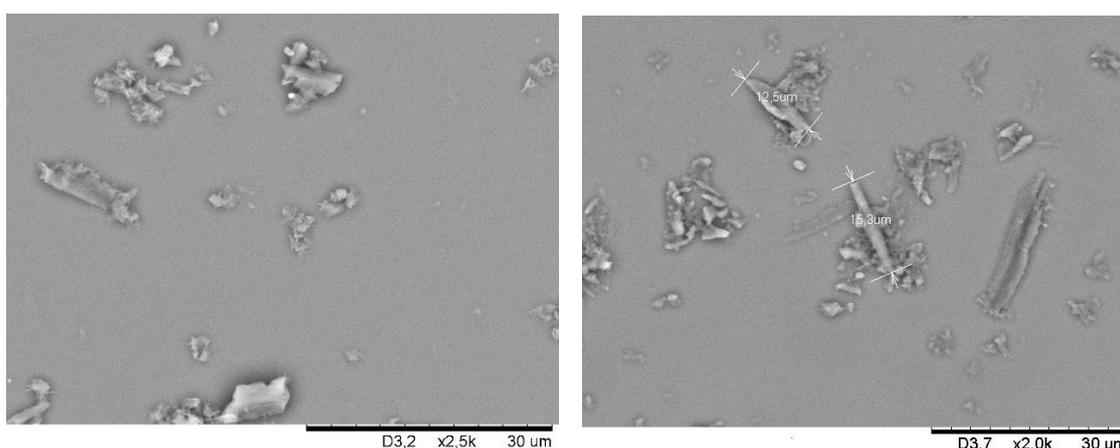


Figure III.24 Clichés MEB de films de [Ru]5 (à gauche) et [Ru]5/PCBM (à droite)

Nous avons également mesuré les spectres d'absorption des films du chromophore seul et du mélange chromophore/PCBM sur des substrats en verre, ceux-ci sont représentés sur la *Figure III.25*. Les spectres montrent bien une absorption par le chromophore, avec la bande d'absorption principale reconnaissable et décalée vers le rouge par rapport au spectre d'absorption dans le dichlorométhane pour un maximum à 666 nm. La bande principale d'absorption du chromophore est toujours bien présente dans le mélange avec le PCBM. La courbe ne redescend pas complètement jusqu'à une absorbance nulle, cela étant probablement dû à la présence des agrégats qui diffusent la lumière dans le film. Le PCBM cependant contribue à l'absorption de la couche active dans la zone entre 300 nm à 500 nm.

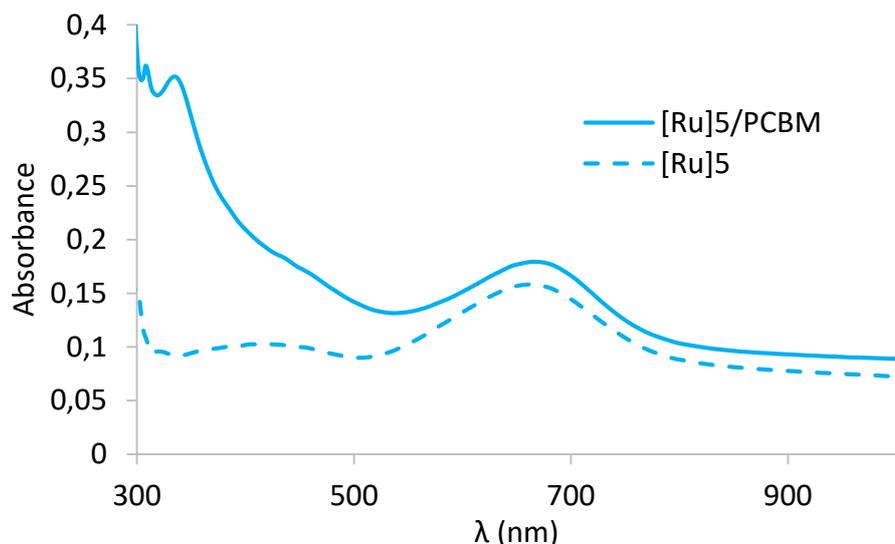


Figure III.25 Spectres d'absorption des films du chromophore [Ru]5 seul et en mélange avec le PCBM (après soustraction de l'absorption du substrat en verre)

Si on s'intéresse de nouveau aux caractérisations photovoltaïques, la grande différence que l'on peut observer dans les résultats PV est la forte diminution de la tension V_{OC} lors de l'application dans un dispositif en structure inverse, de même le facteur de forme diminue. Cela peut être expliqué par le fait que la couche de ZnO est plus rugueuse que la couche de PEDOT:PSS. En association avec les agrégats dans la couche active qui de plus est assez fine, cela entraîne de nombreux problèmes de contacts et court-circuits qui diminuent la V_{OC} et donc les performances. En effet cela peut être corrélé avec les courbes $J(V)$ correspondantes, représentées *Figure III.26*, notamment la courbe sous illumination qui présente un profil de courbe mettant en évidence une très faible résistance « shunt ».

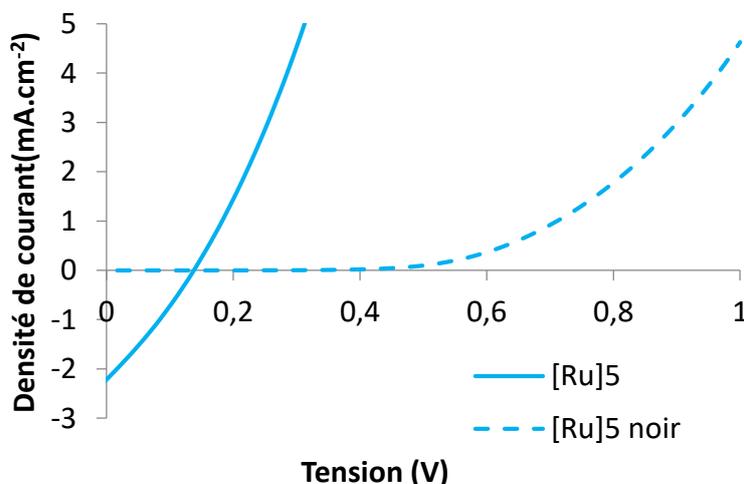


Figure III.26 Courbes $J(V)$ sous illumination et dans le noir obtenues avec une structure inverse

On remarque aussi la diminution systématique de la V_{OC} après les post-traitements par recuit et par « light soaking ». La diminution après recuit thermique peut être expliquée par une ségrégation de phase au niveau des électrodes et par l'augmentation des domaines de phases piégés dans la couche active, ce qui augmente le nombre de recombinaisons et donc diminue la V_{OC} . Le traitement par « light soaking » qui a consisté à exposer les dispositifs à la lumière du simulateur solaire pendant 20 minutes a mis en évidence un phénomène rencontré souvent lors de l'étude de cellules solaires organiques nommé en anglais « burn-in ». Il y a plusieurs origines à ce phénomène qui a souvent pour conséquence la diminution de la V_{OC} .^[39-41] En général la densité de courant J_{SC} reste très peu élevée quelles que soient les conditions de fabrication des dispositifs, et ce à cause d'une mauvaise migration des charges et d'une ségrégation de phases non favorables, en effet la caractérisation des films ne montre pas une séparation de phases amenant à des chemins de percolation.

III.2.3.3 – Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec [Ru]6

Nous avons en parallèle réalisé les mêmes études avec le chromophore [Ru]6 en comparant les performances des cellules à structure directe ou inverse, avec des post-traitements thermique et « light-soaking ». Les résultats des mesures des performances photovoltaïques sont résumés dans le *Tableau III.27*.

Structure/Traitement	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Directe	2,43	486	33	0,39
Directe Light Soaking	1,16	409	35	0,17
Directe Recuit thermique	2,85	503	34	0,49
Inverse	2,90	68	26	0,06
Inverse Light soaking	2,26	29	25	0,02
Inverse Recuit thermique	2,63	86	27	0,06

Tableau III.27 Comparaison des performances de cellules solaires avec le chromophore [Ru]6 en structures directe et inverse avec différents post-traitements

Nous avons ainsi observé les mêmes résultats que pour l'étude du chromophore **[Ru]5** et les mêmes évolutions après les post-traitements thermiques (sauf en structure directe) et light-soaking. Les films possèdent les mêmes caractéristiques, cependant ils présentent plus d'agrégats ce qui augmente la diffusion de la lumière dans la couche active, et diminue plus fortement les performances lors de l'intégration dans des cellules à structure inverse. Cependant nous avons obtenu les meilleures performances avec ce chromophore en structure directe après recuit thermique, avec 0,49 % de rendement de conversion photovoltaïque, une densité de courant J_{SC} de 2,85 mA.cm⁻², une tension V_{OC} de 503 mV et un facteur de forme FF de 34 %. Le traitement thermique à 80 °C pendant 15 min a permis lors de cette étude d'augmenter le V_{OC} de 17 mV.

Les cellules en structure directe montrent de meilleures performances car la couche active présente une absorption plus étendue grâce à la deuxième bande d'absorption du chromophore **[Ru]6** qui participe à l'absorption comme le montrent les spectres d'absorption UV-visible des films du chromophore seul et en mélange avec le **PCBM** (Figure III.28).

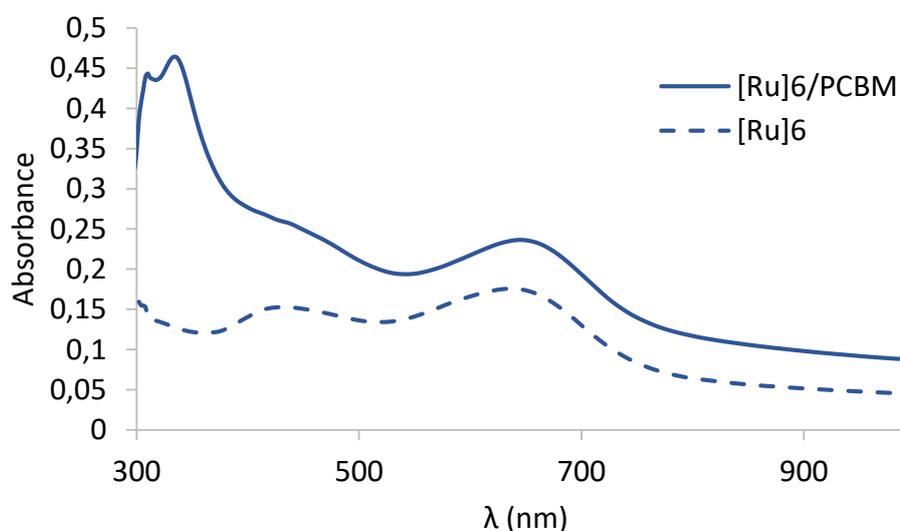


Figure III. 28 Spectres d'absorption des films du chromophore **[Ru]6** seul et en mélange avec le **PCBM** (après soustraction de l'absorption du substrat en verre)

III.2.3.4 – Comparaison de différents types de dispositifs et traitements d'optimisation avec **[Ru]7**

En parallèle des deux premiers chromophores présentés nous avons aussi réalisé les mêmes études pour le chromophore **[Ru]7** dont les résultats sont représentés dans le *Tableau III.29*. Tout d'abord on peut remarquer que la tension V_{OC} ne diminue pas aussi fortement dans

une structure inverse. Nous avons atteint le même rendement de 0,21 % pour les structures directe et inverse sans post-traitement. Le recuit thermique et le light soaking mènent cependant aux mêmes résultats. La densité de courant J_{SC} légèrement plus faible comparé aux chromophores [Ru]5 et [Ru]6 peut s'expliquer par l'absorption du chromophore qui ne s'étend pas au-delà de 650 nm comme on peut le voir sur les spectres d'absorption des films du chromophore seul et de la couche active sur la *Figure III.30*. Les valeurs de V_{OC} , notamment en structure directe, restent semblables car les chromophores présentent des valeurs de potentiels d'oxydations proches. Cependant cette valeur diminue après chaque traitement comme observé jusqu'à présent.

Structure/Traitement	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Directe	1,54	469	29	0,21
Directe Light Soaking	0,82	422	33	0,12
Directe Recuit thermique	1,21	449	30	0,16
Inverse	1,57	424	32	0,21
Inverse Light soaking	1,33	216	27	0,08
Inverse Recuit thermique	1,13	333	31	0,12

Tableau III.29 Comparaison des performances de cellules solaires avec le chromophore [Ru]7 en structures directe et inverse avec différents post-traitements

Une différence notable a été observée au niveau du film de la couche active qui présentait très peu d'agrégats. Le spectre d'absorption de la couche active qui redescend à une absorption plus proche de 0 d'absorbance, montre qu'il y a moins d'effets de diffusion de la lumière dans le film. Cela a été confirmé par microscopie optique, qui en effet montre très peu de défauts dans le film, comme on peut le voir sur le cliché figurant dans la *Figure III.31*. Cependant dans le cas du chromophore [Ru]7, l'absence d'agrégats a permis de conserver une V_{OC} assez proche en structure directe.

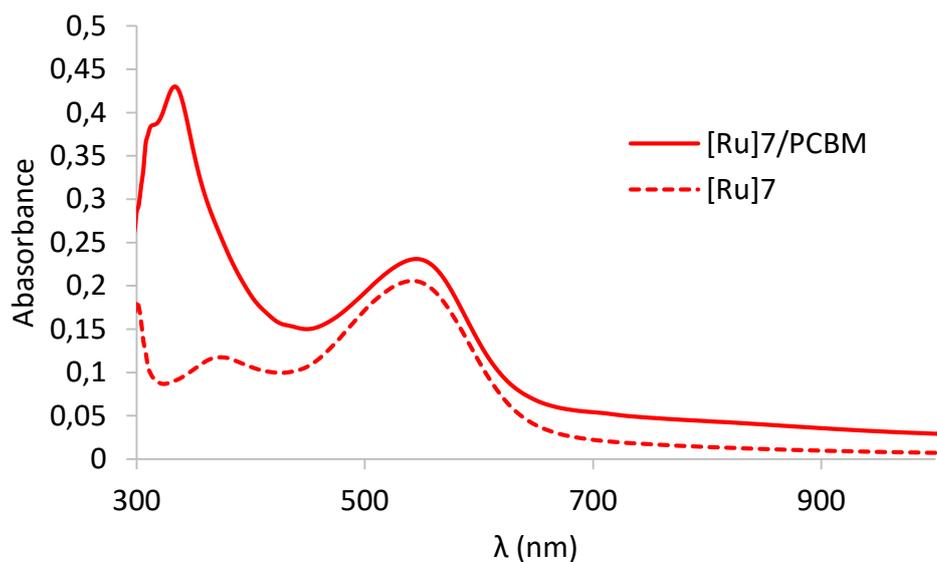


Figure III. 30 Spectres d'absorption des films du chromophore [Ru]7 seul et en mélange avec le PCBM (après soustraction de l'absorption du substrat en verre)



Figure III.31 Cliché par microscopie optique d'un dépôt de [Ru]7/PCBM sur une couche de PEDOT:PSS

Une autre observation faite avec les deux premiers chromophores était l'influence de la morphologie sur les courbes $J(V)$ des cellules sous illumination et dans le noir. Il avait été observé que pour les structures inverses, la courbe dans le noir mettait en évidence une forte résistance série et donc une résistance à l'injection des charges. Dans le cas du chromophore [Ru]7, cela est aussi le cas pour la structure directe et en cellule inverse qui montrent de fortes résistances en série comme on peut le voir sur la *Figure III.32*.

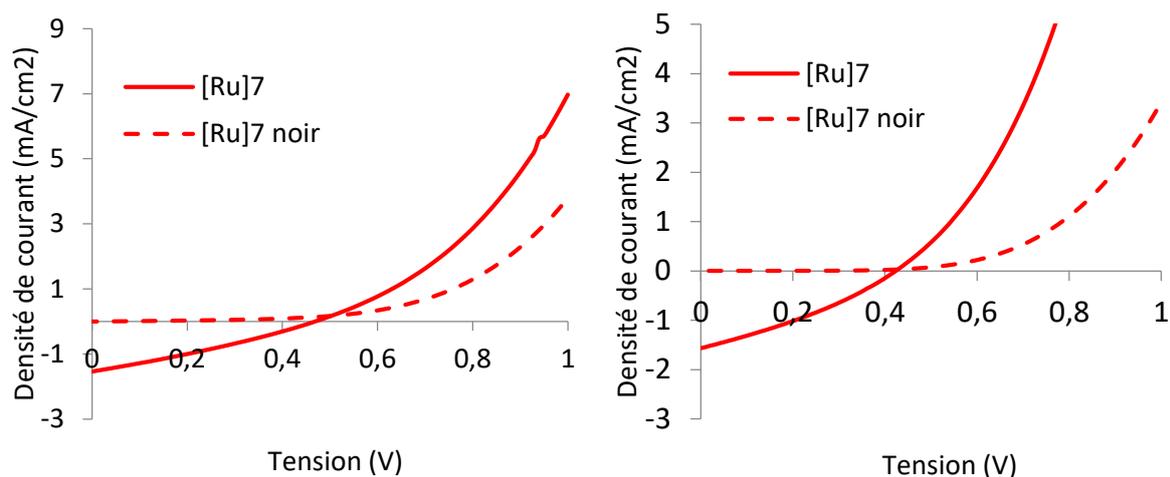


Figure III.32 Courbes J(V) sous illumination et dans le noir obtenues avec (à gauche) une structure directe et (à droite) une structure inverse

Ces profils de courbe, en association avec les différentes caractérisations, tendent à montrer un problème de morphologie important dans ces dispositifs, empêchant d'atteindre des valeurs de J_{SC} plus élevées. En effet la couche active ne semble pas présenter de ségrégation et séparation de phases favorables à un fonctionnement optimum des cellules photovoltaïques. De plus, rien ne semble indiquer une cristallinité de la couche active qui serait favorable à de meilleures performances.

III.2.3.5 – Influence de l'épaisseur sur les performances

Lors de cette étude nous avons déterminé à quel ratio les quantités de matériau donneur et accepteur permettaient d'avoir les meilleures performances. En effet, selon les matériaux il est nécessaire de déterminer la quantité relative de chaque composant, les performances étant sensibles à ce paramètre.^[19,42,43]

Pour réaliser cette étude nous avons décidé de garder une concentration totale de 20 mg/mL. Nous avons réalisé des mesures photovoltaïques sur des cellules avec les chromophores [Ru]5 et [Ru]7, qui sont les plus solubles, pour des solutions contenant des concentrations de PCBM/chromopore en mg/mL de 5/15, 10/10 et 15/5, ce qui correspond à des ratios de 1/3, 1/1 et 3/1. Les résultats des mesures sont résumés dans le *Tableau III.33*. On constate que les meilleures performances pour chaque chromophore correspondent à un rapport massique de chaque matériau proche de 1/1. Il est à remarquer qu'une quantité plus faible de PCBM fait diminuer la V_{OC} et la J_{SC} , mais qu'un excès influence surtout la J_{SC} . En effet, s'il y a plus de matériau donneur, les excitons doivent parcourir une plus longue distance pour atteindre une

interface, les phases de l'accepteur étant plus petites, ce qui augmente les probabilités de recombinaisons, et n'est pas non plus favorable pour la J_{SC} . S'il y a trop de **PCBM**, la phase du matériau donneur absorbe moins de lumière ce qui diminue la J_{SC} . Pour ce qui est de la V_{OC} , elle va cette fois-ci dépendre plus de la morphologie de la couche active.

Ratios PCBM/Chromophore	J_{SC} (mA.cm⁻²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]5 : 1/3	1,22	261	28	0,09
[Ru]5 : 1/1	2,07	443	30	0,28
[Ru]5 : 3/1	1,53	424	29	0,19
[Ru]7 : 1/3	1,01	219	28	0,06
[Ru]7 : 1/1	1,85	367	30	0,20
[Ru]7 : 3/1	1,03	435	28	0,13

Tableau III.33 Caractéristiques photovoltaïques des chromophores [Ru]5 et [Ru]7 en structure directe pour différents ratios de PCBM/chromophore

Malgré ces différentes conditions de fabrication de cellules solaires, nous n'avons pas pu améliorer de façon significative la valeur de J_{SC} .

III.2.3.6 – Etude du chromophore [Ru]8 et de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances

Le chromophore [Ru]8 ayant été synthétisé plus tardivement nous avons réalisé moins d'études avec celui-ci. Cependant les chaînes non linéaires des fonctions ester ayant augmenté la solubilité du complexe, nous avons pu étudier l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances en utilisant l'*o*-dichlorobenzène comme solvant pour la solution de dépôt. Les résultats des mesures de performance sont décrits dans le *Tableau III.34*. Pour cette étude, le dépôt de la couche active a été optimisé pour une étude en structure directe. Nous avons préparé une solution à 15 mg/ml (concentration du chromophore) pour un ratio **PCBM**/chromophore de 1/1. La solution a été préparée et agitée environ 5 heures à 70°C avant le dépôt par spin coating. Pour chaque dépôt nous avons déposé 70 μ L de la solution sur le substrat que nous avons mis en rotation par la suite pendant 1 minute. Pour finir, chaque substrat

a été séché quelques secondes à 3000 tr/min. Nous avons réalisé l'étude pour trois vitesses de rotation différentes, soit 700 tr/min, 1000 tr/min et 1500 tr/min. Nous n'avons pas étudié les performances pour des vitesses plus basses ou plus hautes, car la couche active n'était plus homogène dans ces cas-là. La vitesse de rotation la plus faible (700 tr/min) correspond à la couche active la plus épaisse, car moins de solution est expulsée du substrat, alors qu'à 1500 tr/min on obtient l'épaisseur la plus fine.

En moyenne la tension V_{OC} n'est pas affectée par l'épaisseur, cependant elle est relativement plus basse comparée aux valeurs obtenus avec les autres chromophores présentés précédemment. Cela peut être dû au solvant de dépôt qui est moins favorable pour ce type de composés, la cristallinité de la couche étant différente.

Vitesse Spin-coater	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
700 tr/min	1,08	398	24	0,11
1000 tr/min	1,48	375	27	0,15
1500 tr/min	1,87	395	28	0,21

Tableau III.34 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]8 en structure directe pour différentes épaisseurs de couche active

Le plus important à remarquer est que la densité de courant quoique relativement basse montre une tendance, et augmente pour des couches actives plus fines. Ainsi la perte de l'absorption de la couche active pour des couches plus fines est compensée par un meilleur transport des charges libres qui ont moins de chemin à parcourir pour atteindre les électrodes. Cette étude indique qu'il y a un mauvais transport des charges dans la phase du matériau accepteur, les propriétés de conduction du **PCBM** étant connues comme excellentes. Pour confirmer la différence d'épaisseur nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible des films sur un substrat en verre. Les spectres représentés sur la *Figure III.35* montrent bien la même tendance, avec l'absorption de la bande principale qui diminue quand la vitesse de rotation est plus élevée. On remarque cependant que la bande intermédiaire vers 440 nm montre un comportement opposé, l'absorption étant plus importante pour des couches plus fines. Ce comportement est lié à la morphologie de la couche active, qui pourrait être plus cristalline pour

de plus faibles épaisseurs, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la densité J_{SC} quand on réduit l'épaisseur.

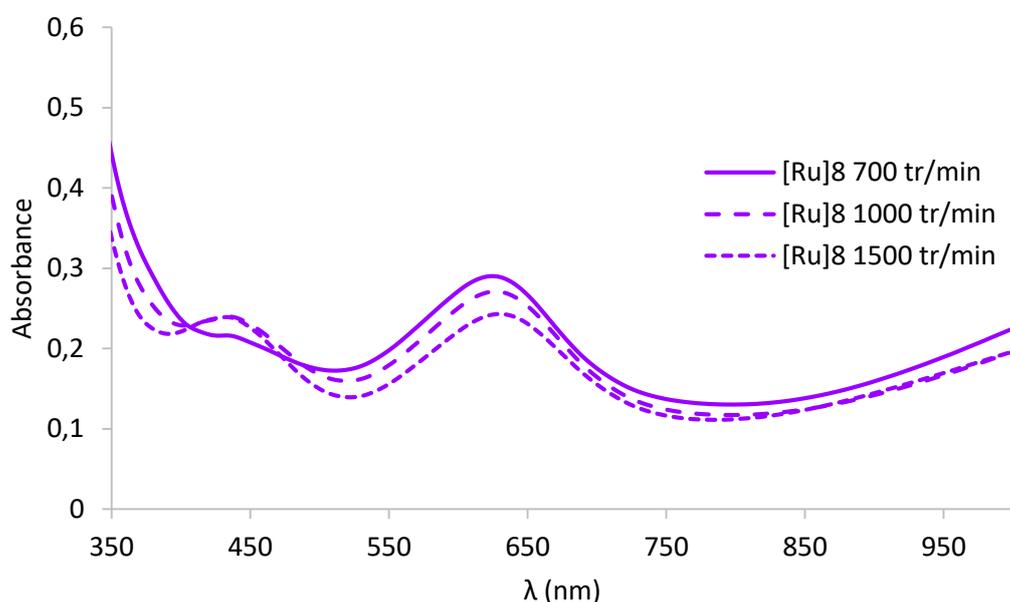


Figure III.35 Spectres d'absorption des films du chromophore [Ru]8 en mélange avec le PCBM pour différentes vitesses de spin coating (après soustraction de l'absorption du substrat en verre)

III.2.3.7 – Récapitulatif des meilleures performances obtenues

Nous avons résumé dans le *Tableau III.36* les meilleures performances obtenues pour chaque chromophore étudié dans cette série. De plus nous avons représenté les courbes IPCE correspondantes dans la *Figure III.37*. Cependant nous n'avons pas pu réaliser de mesures sur les cellules avec le chromophore **[Ru]6**, car la mesure étant réalisée en éclairant une zone très restreinte à l'aide d'une fibre optique, la morphologie de la couche active ne nous a pas permis d'enregistrer correctement une courbe, les agrégats étant trop importants pour permettre un éclairage homogène sur la cellule étudiée (présence de « trous » transparents).

Les meilleures performances ont été mesurées avec le chromophore **[Ru]6** présentant des groupements rhodanine, avec un traitement par recuit thermique, ce qui nous a permis d'atteindre un rendement de conversion de 0,49 % correspondant à une J_{SC} de 2,85 mA.cm⁻², une V_{OC} de 503 mV et un FF de 34 %. Vient ensuite le chromophore **[Ru]5** avec un rendement de conversion de 0,32 % pour une J_{SC} légèrement plus basse à 2,04 mA.cm⁻². Les chromophores

[Ru]7 et [Ru]8 présentent les performances les plus basses pour des rendements de 0,21 % et J_{SC} inférieures à 2 mA.cm^{-2} .

Chromophore	J_{SC} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
[Ru]5	2,04	487	32	0,32
[Ru]6 (recuit)	2,85	503	34	0,49
[Ru]7	1,54	469	29	0,21
[Ru]8	1,87	395	28	0,21

Tableau III.36 Récapitulatif des meilleures performances obtenues pour les chromophores [Ru]5-[Ru]8

Les courbes IPCE présentent un profil d'absorption correspondant aux courbes d'absorption UV-visible des chromophores, avec une absorption au niveau des bandes d'absorption principales et intermédiaires, ce qui montre bien une contribution du chromophore au rendement global de conversion photovoltaïque

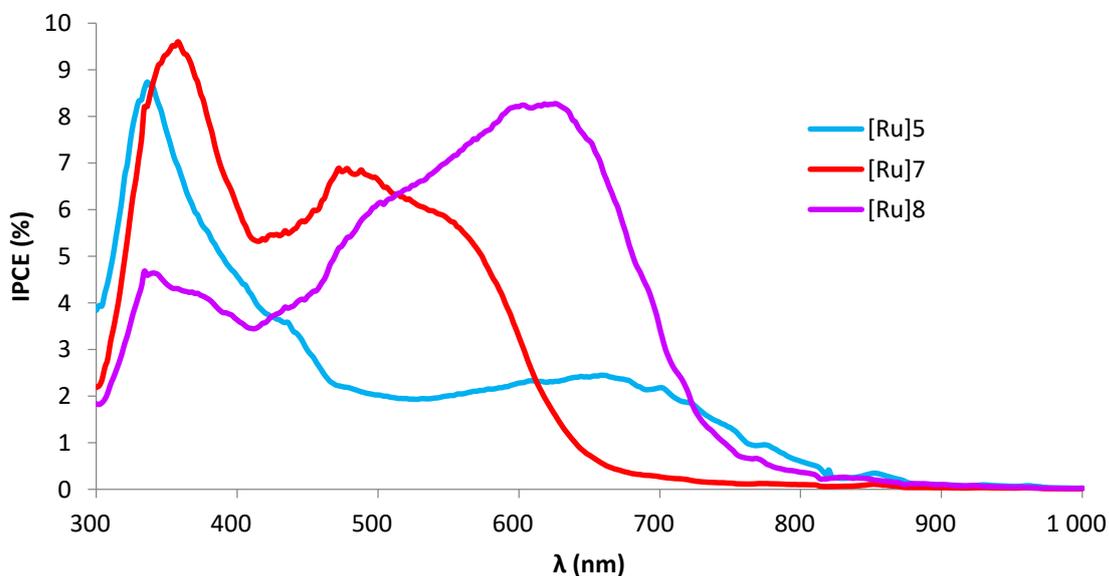


Figure III.37 Courbes IPCE des meilleures mesures photovoltaïques obtenues pour la série de chromophores [Ru]5-[Ru]8

Ce classement semble cohérent avec la différence de solubilité de chaque composé, le chromophore [Ru]6 étant le moins soluble et présentant le plus d'agrégats dans les films de la

couche active. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le chromophore **[Ru]6** a tendance à cristalliser un peu plus lors du dépôt dans du chloroforme ce qui est favorable au transferts de charges dans la couche active.

Pour conclure, après plusieurs tentatives d'optimisation nous n'avons pas pu obtenir des valeurs de densité de courant J_{SC} supérieures à $2,85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement de 0,49 %. Cependant ces résultats montrent une amélioration si on les compare aux résultats obtenus par Colombo et al.^[16]

Les différentes analyses des résultats obtenus lors de l'étude de cette série tendent à montrer que les faibles densités de courant J_{SC} pourraient être dues à une morphologie très peu favorable à un transport efficace des charges dans la phase du matériau donneur, de plus des analyses de la surface ne semblent pas montrer une ségrégation de phase favorable.

III.3 - Complexe organométallique de type diruthénium diacétylure

Toujours dans l'objectif d'obtenir un chromophore à caractère panchromatique, nous avons synthétisé un chromophore organométallique symétrique à deux centres métalliques $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, puis nous avons étudié son comportement dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Nous avons décidé pour le design de la molécule d'utiliser les mêmes groupements que pour les chromophores étudiés dans le chapitre II de ce manuscrit, et nous avons donc synthétisé le chromophore **[Ru]9** dont la structure est donnée dans la *Figure III.38*.

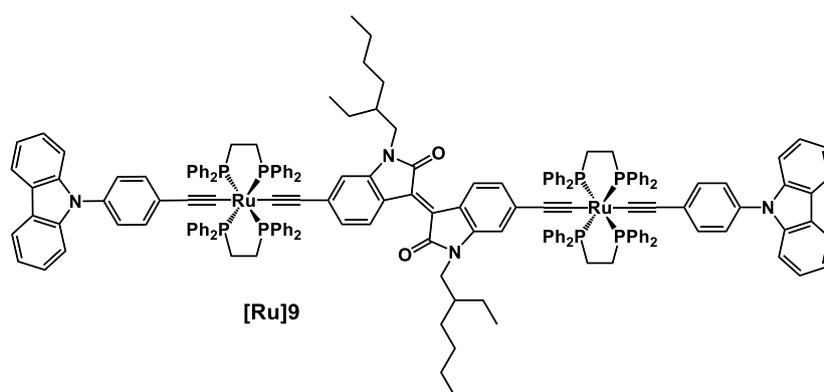


Figure III.38 Structure du chromophore cible **[Ru]9**

Nous avons ainsi choisi le design suivant : le motif central est constitué du même groupement isoindigo présenté dans le chapitre précédent, les parties donneuses riches en

électrons placées aux extrémités de la structure consistent en des motifs carbazoles séparés des centres ruthénium par un espaceur aromatique.

III.3.1 - Synthèse du chromophore cible **[Ru]9**

Pour la synthèse de ce chromophore nous avons utilisé les synthons obtenus lors de la synthèse des chromophores **[Ru]1**-**[Ru]3**. Nous avons ainsi fait réagir deux équivalents du vinylidène **6** avec un équivalent exactement du dialcyne **3** en présence du sel non-coordinant NaPF_6 .

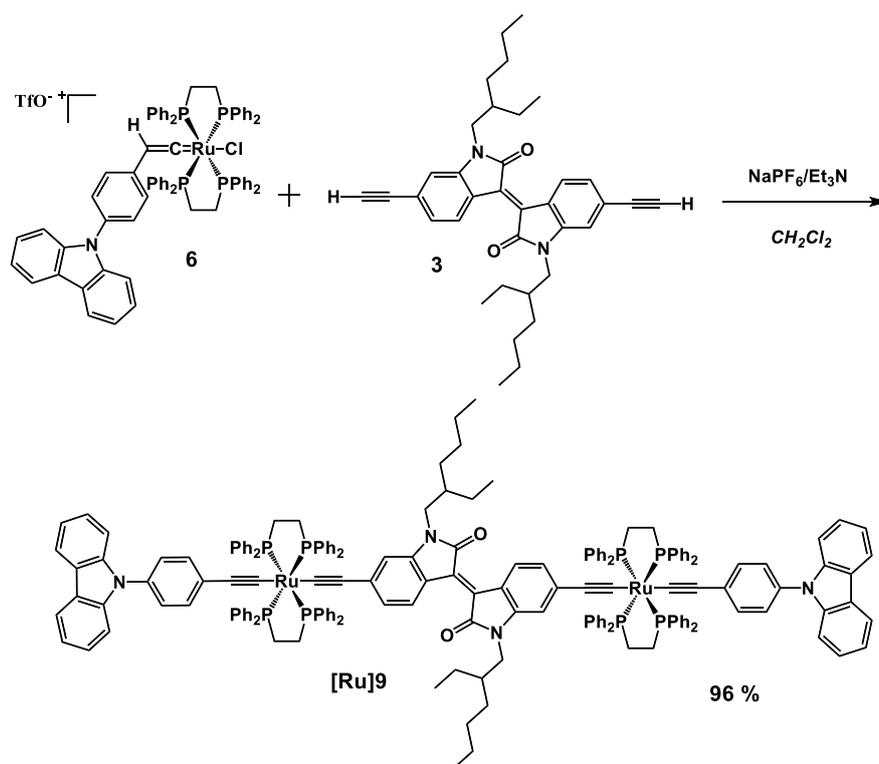


Figure III.39 Synthèse du chromophore **[Ru]9**

III.3.2 - Caractérisations optiques et électroniques

Afin de déterminer si le chromophore **[Ru]9** pouvait être utilisé en tant que matériau donneur dans une cellule solaire organique à hétérojonction volumique, il a fallu déterminer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les comparer aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaire frontières du **PC₆₀BM**. Pour ce faire nous avons caractérisé les propriétés optiques et électroniques du chromophore **[Ru]9** par spectroscopie UV-visible et voltammétrie cyclique.

III.3.2.1 – Structure cristalline

Pour la caractérisation du chromophore **[Ru]9**, nous avons réalisé une recristallisation à diffusion lente dans un mélange chloroforme/hexane ce qui nous a permis d'obtenir des cristaux pour enregistrer par diffraction des rayons X un diffractogramme qui après analyses nous a donné la structure cristallographique qui est représentée *Figure III.40*. La structure obtenue nous confirme la position *trans* des chaînes carbonées de part et d'autres des ruthéniums, et une bonne linéarité du squelette moléculaire, favorable à la conjugaison le long de la molécule et aux transferts de charges intramoléculaires. Même si les groupements carbazoles ne sont pas coplanaires avec le reste de la structure, ils présentent tout de même une configuration plane. La structure cristalline montre aussi que l'atome de ruthénium et les liaisons Ru-C α sont entourés par les ligands diphosphine qui protègent ainsi le système π -conjugué tout en réduisant les phénomènes d'agrégation.

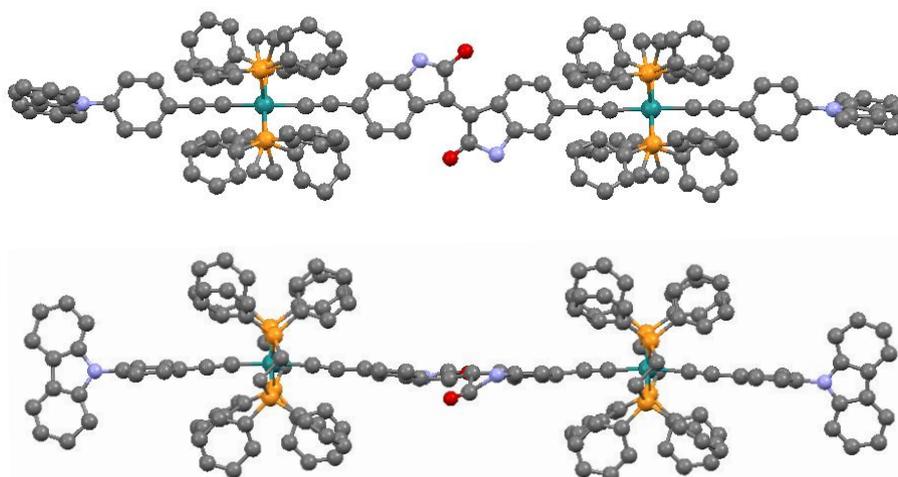


Figure III.40 Structure cristallographique du chromophore **[Ru]9**

III.3.2.2 – Spectroscopie d'absorption

Nous avons enregistré le profil d'absorption UV-visible du chromophore **[Ru]9** dans du dichlorométhane distillé, le spectre obtenu est représenté *Figure III.41*. Ce nouveau complexe présente, tout comme les chromophores **[Ru]1**-**[Ru]3**, une bande intense dans l'UV ($\lambda = 350$ nm) qui correspond à différentes transitions énergétiques au niveau des ligands portant les groupements carbazoles. La bande est ici beaucoup plus intense ($\epsilon = 107\,000$ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) car le composé **[Ru]9** possède deux ligands acétylures avec des carbazoles. On observe ici aussi une absorption large et intense dans le visible correspondant à l'enveloppe de plusieurs bandes d'absorptions dues à différentes transitions énergétiques, notamment les transitions de type

MLCT impliquant les centres $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$. Cette bande présente un coefficient d'extinction molaire très élevé ($\epsilon = 65800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et couvre une gamme d'absorption très large entre 500 et 850 nm pour un maximum à $\lambda = 713 \text{ nm}$. Ce chromophore semble donc intéressant pour l'absorption de photons de basse énergie, grâce à un faible gap énergétique. Cependant ce chromophore présente un défaut d'absorption entre environ 400 et 600 nm, ce qui correspond à une des zones les plus intenses du spectre lumineux.

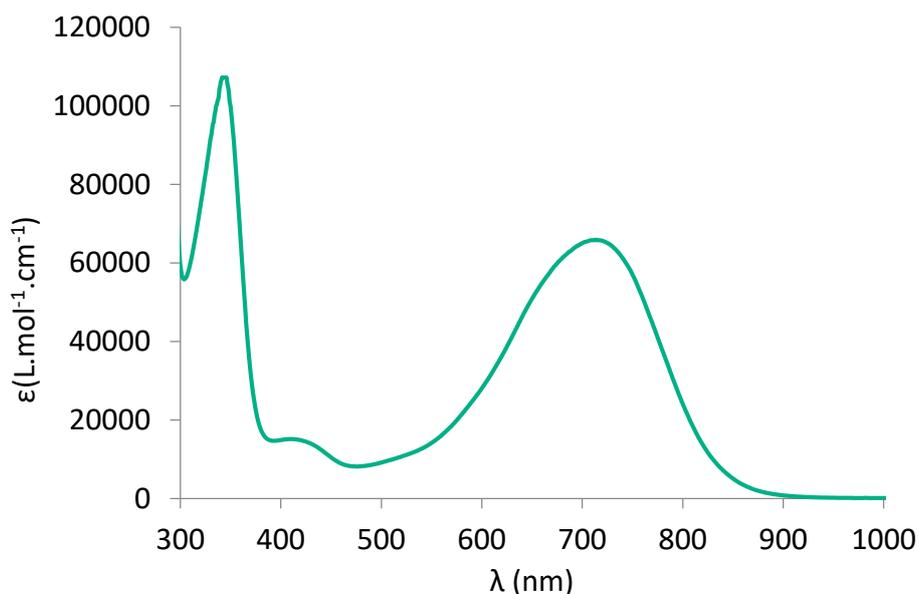


Figure III.41 Spectre d'absorption UV-visible du chromophore **[Ru]9**

Encore une fois ce type de structure à deux centres $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ permet l'accès à une gamme d'absorption très large jusqu'au proche infrarouge.

Le gap optique a été déterminé comme précédemment, d'après la tangente de la partie linéaire du spectre aux plus hautes longueurs d'ondes. On obtient ainsi pour le chromophore **[Ru]9** un gap optique $\Delta E = 1,48 \text{ eV}$.

III.3.2.3 – Voltammétrie cyclique

Les caractérisations électroniques par voltammétrie cyclique du chromophore **[Ru]9** ont été réalisées comme précédemment dans du dichlorométhane distillé avec du Bu_4NPF_6 comme sel de fond, en utilisant une électrode de travail en Platine et une électrode de référence Ag/AgCl . Le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO a été calculé à partir du potentiel d'oxydation, recalculé par rapport à l'ENH en utilisant le décaméthylferrocène comme référence interne.

Un voltammogramme enregistré avec une vitesse de balayage de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est représenté *Figure III.42*. Le voltammogramme présente deux phénomènes d'oxydation totalement réversibles à des potentiels très proches. Le premier potentiel d'oxydation qui correspond au niveau d'énergie de la HOMO se situe à $0,62 \text{ V}$ (vs ENH), ce qui est plus bas que les potentiels d'oxydation des chromophores pour cellules solaires à colorant présentés dans le chapitre II, mais semblable aux potentiels d'oxydations des chromophores symétriques présentés précédemment dans ce chapitre. Cette double vague d'oxydation permet de penser que la conversion photovoltaïque pourrait bénéficier de la contribution de deux électrons, la collection de plus de charges permettant d'augmenter la densité de courant J_{SC} .

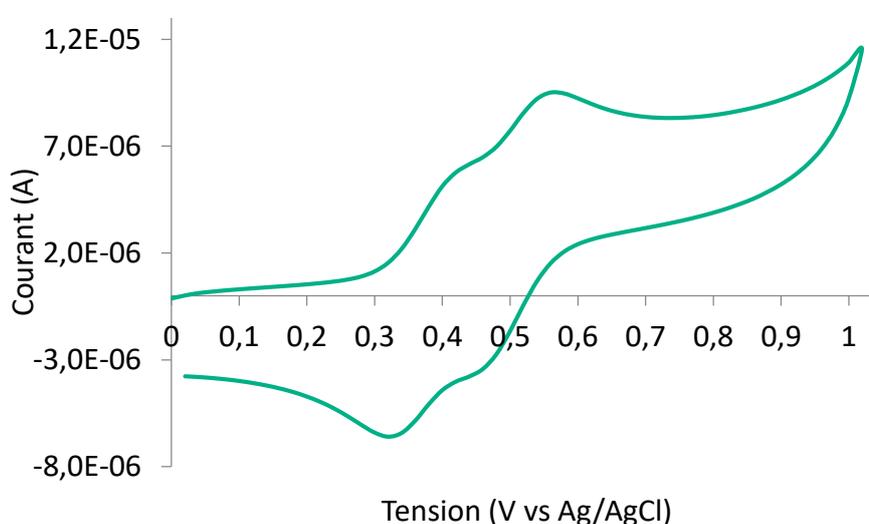


Figure III.42 Voltammogramme du chromophore [Ru]9

Les différentes valeurs des caractérisations optiques et électroniques sont résumées dans le *Tableau III.43* et sont représentées sous forme de diagramme énergétique dans la *Figure III.44*. Alors que le chromophore [Ru]9 présente un niveau d'énergie d'orbitale frontière HOMO plus proche que les niveaux d'énergie des HOMO des chromophores [Ru]5-[Ru]8, le gap énergétique est presque identique à ceux des chromophores [Ru]1-[Ru]3.

Chromophore	λ_{max} (nm) absorption	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_{OX} (V)	E_{HOMO} (eV)	ΔE (eV)	$E_{\text{HOMO}} - \Delta E$ (E_{LUMO}) (eV)
[Ru]9	713	65800	0,62	-5,12	1,48	-3,64
	344	107200				

Tableau III.43 Propriétés optiques et électroniques du chromophore [Ru]9

Sur le diagramme énergétique on remarque que le niveau de la LUMO du chromophore **[Ru]9** est encore plus proche de la LUMO du **PC₆₀BM** que dans le cas du chromophore **[Ru]5**. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier des cellules solaires avec le **PC₇₀BM** comme matériau accepteur, car celui-ci présente un niveau LUMO plus bas, à -4,3 eV. Cela devrait permettre d'avoir une meilleure force motrice et de collecter plus efficacement les charges, cependant la différence entre la HOMO du matériau donneur **[Ru]9** et la LUMO du matériau accepteur fullerène étant plus petite, la valeur théorique maximale de la tension V_{OC} est inférieure.

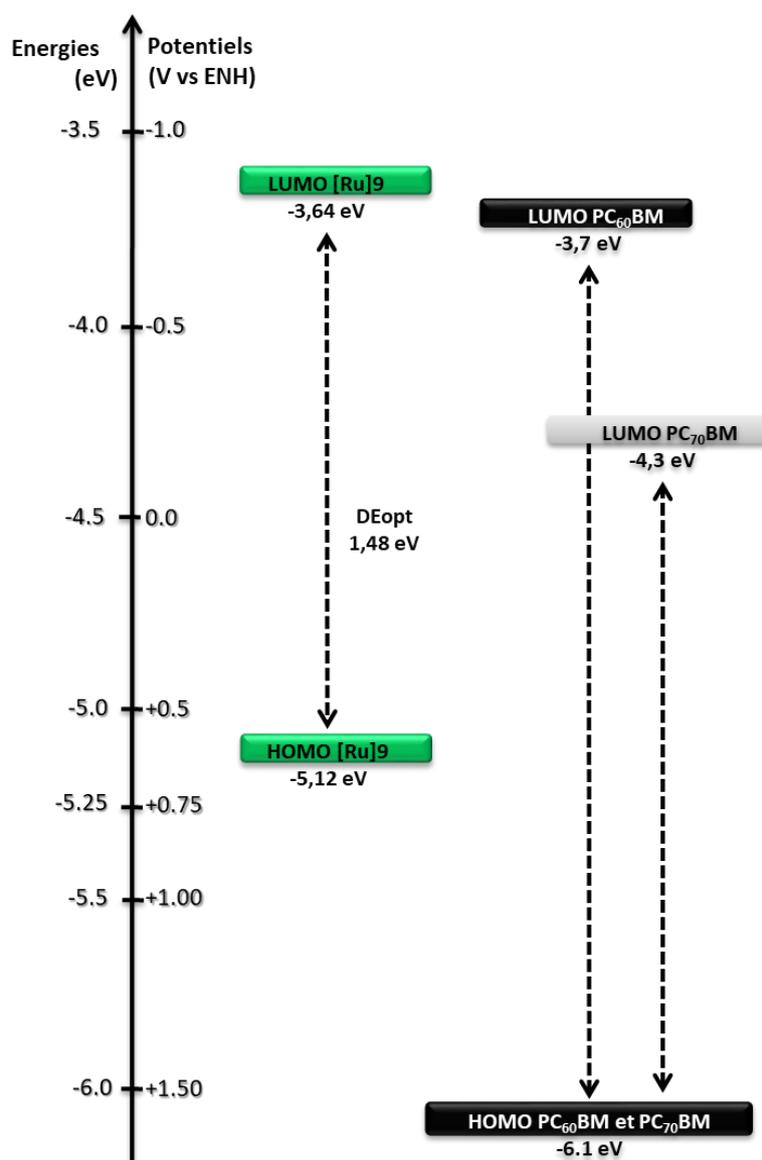


Figure III.44 Diagramme des niveaux d'énergie des chromophores [Ru]9 comparés aux niveaux d'énergie du PC₆₀BM et du PC₇₀BM

III-3.3 Caractérisations photovoltaïques

Pour l'étude des capacités de conversion photovoltaïque du chromophore **[Ru]9** nous avons réalisé une première série d'optimisations comme pour les chromophores présentés précédemment afin de déterminer les meilleures conditions de dépôt de la couche active. En effet, il a été nécessaire d'adapter les protocoles à la solubilité plus faible de ce composé, comparée aux chromophores à un seul centre métallique, et qui présente de plus une masse molaire plus importante (2861 g.mol^{-1}). Cette étape d'optimisation a été nécessaire afin d'obtenir des couches actives suffisamment épaisses pour avoir la meilleure absorption possible, tout en évitant les défauts, notamment à cause de la reprecipitation du chromophore, ce qui serait non favorable à la morphologie.

Par la suite nous avons étudié l'effet de l'optimisation de la morphologie par ajout d'additifs moléculaires ou polymères mais aussi en utilisant le chromophore dans un mélange ternaire dans une matrice polymère.

III.3.3.1 – Cellules solaires à base de **[Ru]9:PCBM**

Pour la première série d'optimisations des dispositifs, nous avons comparé les performances de cellules solaires à structures directe et inverse, avec du **PCBM C60** ou **C70**, pour des ratios de concentration massique chromophore/**PCBM** de 1/1 et 1/2. Les résultats des mesures photovoltaïques sont reportés dans le *Tableau III.45*, pour des dispositifs réalisés avec des couches actives déposées à l'aide d'une solution de dépôt des matériaux dans du chloroforme, agitée au préalable une heure minimum à 50°C , pour une concentration totale de 32 mg/mL . Avant dépôt par évaporation thermique des électrodes, les dispositifs ont été soumis à un recuit thermique de 70°C pendant 30 minutes. Si on compare tout d'abord les deux types de structures, on note qu'en structure inverse le chromophore **[Ru]9** permet d'atteindre systématiquement de meilleures performances, grâce à des densités de courant J_{SC} plus élevées, mais aussi parce que le FF est un peu plus élevé (32 % en moyenne contre 27 % pour la structure directe) ce qui indique de meilleures conditions de transfert et collecte de charges. Une autre tendance montre que de meilleurs rendements sont obtenus avec le **PC70BM** comme matériau accepteur, avec des J_{SC} systématiquement plus élevées. On observe enfin qu'un ratio de concentration massique donneur/accepteur (D/A) de 1/2 est plus favorable et permet d'avoir des densités de courant un peu plus élevées.

Les meilleures performances ont ainsi été atteintes en intégrant le chromophore **[Ru]9** dans une cellule solaire BHJ à structure inverse, en association avec le **PC70BM** comme matériau accepteur et pour un ratio **[Ru]9/PC70BM** de 1/2, soit un rendement de conversion de 0,49 % correspondant à une densité de courant $J_{SC} = 2,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, une tension $V_{OC} = 513 \text{ mV}$ et un $FF = 33 \%$. Comparé au chromophore diruthénium diacétylure développé par Colombo et al.,^[16] on obtient donc un rendement presque 5 fois supérieur, notamment grâce à une amélioration des valeurs de V_{OC} et J_{SC} . Cependant comparé aux meilleures performances rapportées dans la littérature, ces valeurs restent relativement très basses. Nous avons également réalisé l'étude de ratios de concentrations 1/3 et 1/4, mais seulement pour des cellules en structures inverses et avec le **PC70BM**, cependant le ratio 1/3 mène à des résultats similaires, et pour le ratio 1/4 les valeurs de J_{SC} diminuent.

Structure	PCBM	Ratio [Ru]9/PCBM	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)
Directe	C60	1/1	0,81	525	27	0,12
		1/2	0,94	495	27	0,13
	C70	1/1*	1,34	469	28	0,18
		1/2*	1,73	488	27	0,23
Inverse	C60	1/1	1,26	515	31	0,20
		1/2	1,78	510	33	0,30
	C70	1/1	2,15	517	32	0,36
		1/2	2,92	513	33	0,49

Tableau III.45 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en cellule solaire organique BHJ en fonction de la structure et de différents ratios de concentrations [Ru]9/PCBM C60 et C70 (les mesures marquées avec * ont été réalisées sans recuit thermique)

Les courbes correspondant aux spectres d'absorption des films des couches actives et les courbes IPCE des cellules à structure inverse, avec **PC60BM** et **PC70BM** pour les ratios 1/1 et 1/2 sont représentées respectivement sur les *Figures III.46 et III.47*. On observe ainsi que le **PC70BM** absorbe jusqu'à 600 nm, présentant une teinte marron/rouge et qu'il complète donc l'absorption du chromophore **[Ru]9** dans cette zone, participant en plus du matériau donneur à

la génération de courant dans le dispositif, comme on peut le voir sur les courbes IPCE. L'évolution de l'absorbance pour chaque condition correspond aux différences de concentration pour chaque solution, ce qui prouve que les composés sont bien dissouts dans le chloroforme. La valeur de J_{SC} est plus élevée avec un mélange 1/2, car l'absorption de la lumière et donc la contribution du **PCBM** sont plus importantes. Les mesures de l'épaisseur des couches obtenues par profilométrie sont de l'ordre de 100 nm ce qui correspond aux épaisseurs couramment obtenues dans la littérature.

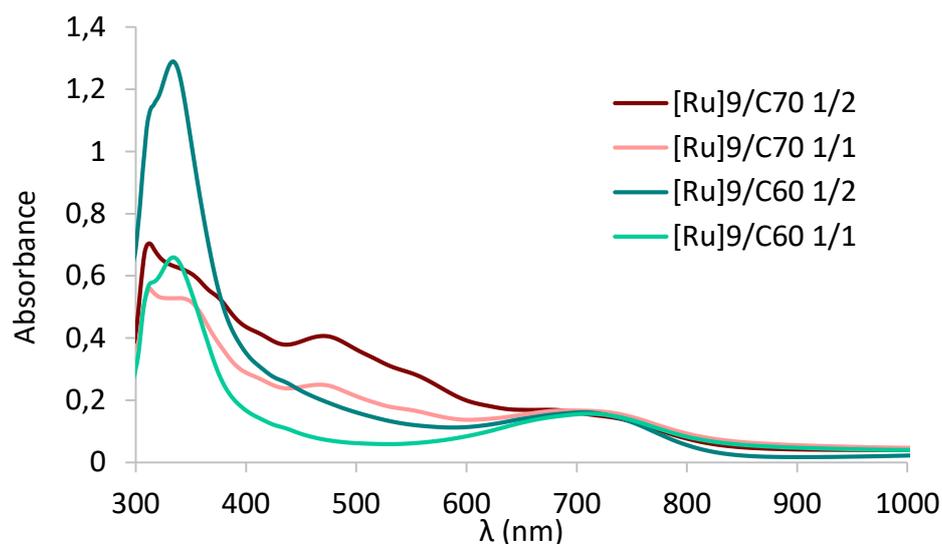


Figure III.46 Spectres d'absorption des couches actives pour des ratios [Ru]9/PCBM C60 et C70 de 1/1 et 1/2 (après soustraction de l'absorption du substrat en verre)

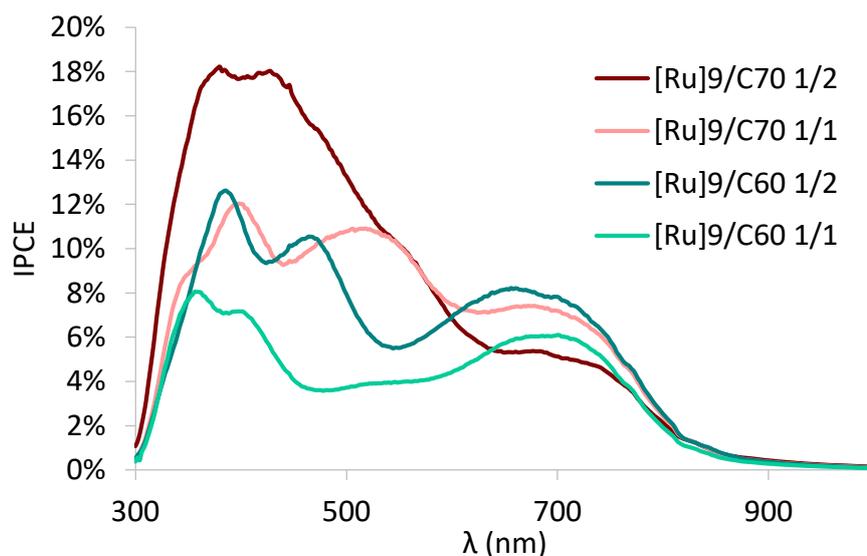


Figure III.47 Courbes IPCE des mesures photovoltaïques obtenues pour le chromophore [Ru]9 en structure inverse pour des ratios [Ru]9/PCBM C60 et C70 de 1/1 et 1/2

Les courbes $J(V)$ sous illumination et dans le noir correspondant à une cellule en structure inverse pour un ratio **[Ru]9/PC₇₀BM** de 1/2 sont représentées sur la *Figure III.48*. La courbe sous illumination montre un profil proche d'un comportement photovoltaïque, mais qui met en évidence une forte résistance en série et une faible résistance au courants de fuite. La courbe dans le noir présente un profil de diode mais met en évidence une très forte résistance à l'injection de charges, pouvant être dû à des problèmes de morphologie de la couche active, ce qui pourrait expliquer les faibles valeurs de J_{SC} obtenues.

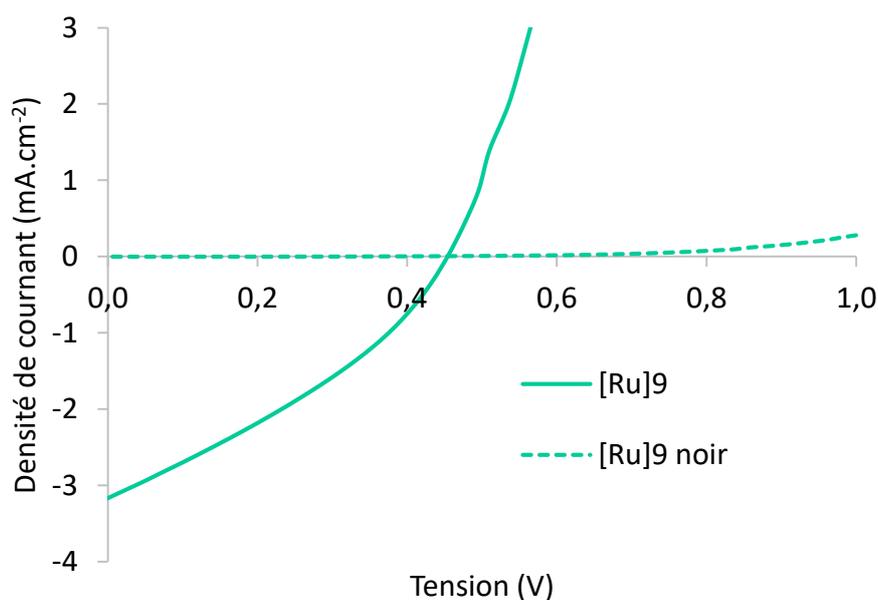


Figure III.48 Courbes $J(V)$ obtenues sous illumination et dans le noir pour une structure inverse et pour un ratio **[Ru]9/PC₇₀BM** de 1/2

Comme pour les chromophores précédents nous avons réalisé une étude de la surface de la couche active par microscopie optique, mais aussi par microscopie de force atomique (AFM). Les clichés et images enregistrés par ces techniques sont représentés sur les *Figures III.49 et III.50*. Les images par microscope optique montrent une couche active très homogène présentant peu de grains dans la couche active, cependant rien ne semble indiquer une séparation de phases favorable au processus de conversion photovoltaïque.

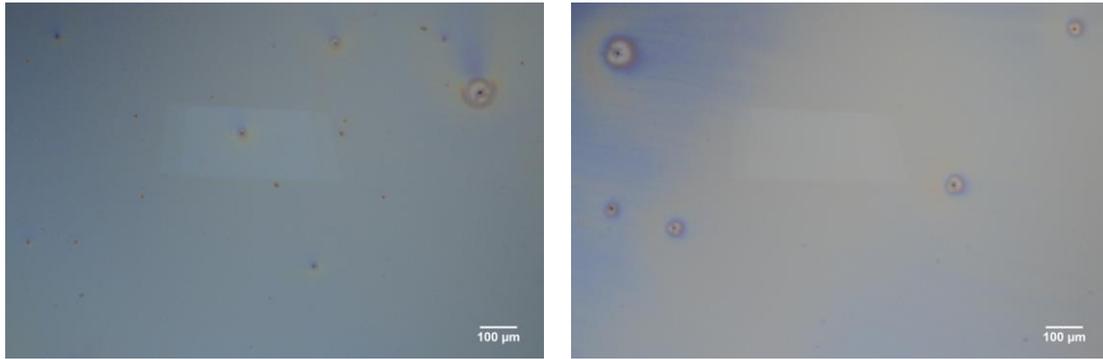


Figure III.49 Clichés obtenus par microscopie optique de couches actives de dispositifs en structure inverse pour un ratio [Ru]9/PC₇₀BM de 1/2

Les images obtenues par AFM en mode « tapping » ne mettent pas non plus en évidence une séparation ou ségrégation de phases, les diagrammes ne montrant pas la formation de domaines nécessaires à la séparation et au transport des charges. Les films présentent une rugosité très faible avec un RMS de 0,63 nm, ce qui a pour avantage d'éviter les court-circuits et des problèmes de contacts ou d'interfaces, cependant l'image de la phase ne permet pas distinguer les deux matériaux.

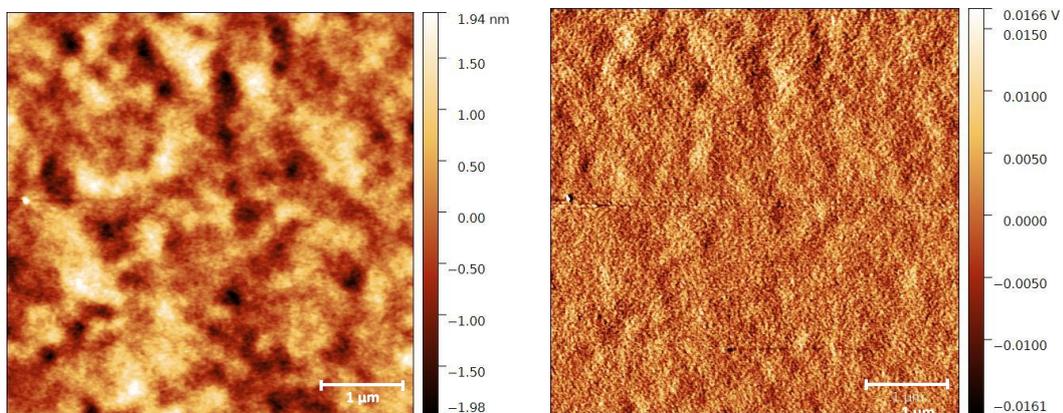


Figure III.50 Images AFM topographique (à gauche) et de phase (à droite) de couches actives de dispositifs en structure inverse pour un ratio [Ru]9/PC₇₀BM de 1/2

En résumé, même si les analyses par spectroscopie d'absorption UV-visible et les courbes IPCE montrent bien une contribution du chromophore [Ru]9 à la génération de courant, les valeurs de densité de courant J_{SC} restent relativement peu élevées. Le profil des courbes $J(V)$ tendent à montrer d'importants phénomènes de résistances et une morphologie très peu favorable. Cependant les analyses par microscopie optique et microscopie de force atomique montrent une couche active très homogène mais ne mettent pas évidence une séparation de

phase, laissant suggérer que les deux matériaux présentant une affinité trop importante, ils ne se séparent pas et au contraire restent mélangés lors de la formation du film. Une autre hypothèse est qu'il y ait une ségrégation de phases selon un gradient de concentrations dans le sens de l'épaisseur et qu'un des matériaux se concentre plus fortement du côté de la couche de ZnO, créant ainsi une morphologie plus proche d'une jonction p-n plane, moins favorable pour l'obtention de hautes performances.

C'est pour palier à ces différents problèmes de morphologies que nous avons décidé de tenter une optimisation par la technique de « solvant annealing » afin d'augmenter notamment les valeurs de J_{SC} mais aussi de V_{OC} qui limitent les performances.

III.3.3.2 – Optimisations par « solvant vapor annealing » et recuit thermique

Pour tenter d'augmenter les performances de nos dispositifs sans modifier les solutions ni les conditions de dépôt, nous avons réalisé des traitements par « solvant vapor annealing » (SVA) consistant à confiner les couches actives dans une atmosphère saturée en solvant volatil dans lequel le chromophore est soluble. Nous avons réalisé ces traitements avec du chloroforme, du dichlorométhane, mais aussi avec un mélange chloroforme/hexane avec lequel nous avons obtenu des cristaux par recristallisation, pour un ratio en volume de 1/1. Les traitements par « solvant vapor annealing » ont été réalisés après dépôt de la couche active, en plaçant les substrats sur un petit support en téflon d'un centimètre de hauteur, placé dans une boîte de Pétri de 6 cm de diamètre et 3,5 cm de hauteur. Chaque dispositif a été soumis à ce traitement pour des temps de 60 et 180 secondes. Nous avons aussi complété l'optimisation en réalisant des recuits thermiques à 70°C pendant 30 min après le solvant annealing. Pour chaque condition de SVA nous avons réalisé des cellules de référence avec uniquement un recuit thermique. Les cellules correspondent à un dépôt de couche active avec une solution des matériaux donneurs et accepteurs en ratio 1/2.

Les résultats des mesures photovoltaïques obtenues après traitement par SVA avec du chloroforme sont répertoriés dans le *Tableau III.51*. Tout d'abord on peut noter que la densité de courant J_{SC} reste toujours peu élevée, cependant si on compare avec la référence réalisée en parallèle, on peut remarquer une légère augmentation des valeurs de J_{SC} et de V_{OC} après un traitement par SVA de 60 secondes. Ceci peut être dû à l'amélioration de la morphologie et à une meilleure cristallinité de la couche active. En association avec un recuit thermique la densité

J_{SC} augmente légèrement mais la tension V_{OC} diminue. Malgré cela le rendement de conversion a atteint 0,50 %. La diminution de la V_{OC} peut ici encore s'expliquer par une trop grande séparation de phase, notamment après une exposition plus longue de 180 secondes au chloroforme. De plus si la couche active présente déjà une séparation de phase importante au niveau de chaque électrode, le recuit thermique ou traitement par SVA peuvent créer des pièges à électrons augmentant le nombre recombinaisons, par l'apparition de domaines sporadiques et non continus. L'augmentation des performances et donc plutôt due à une meilleure cristallinité, phénomène qui prédomine pour un temps d'exposition court, puis la séparation de phase devient trop importante et devient défavorable à la migration des charges.^[26,44]

Traitement	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
SVA CHCl ₃ 60s	3,47	449	33	0,49
SVA CHCl ₃ 60s - recuit thermique	3,66	422	32	0,50
SVA CHCl ₃ 180s	3,51	315	30	0,34
SVA CHCl ₃ 180s - recuit thermique	3,50	304	30	0,32
Recuit thermique	3,13	409	32	0,41

Tableau III.51 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en cellule solaire organique BHJ en structure inverse pour différents traitements appliqués

Les images obtenues par microscopie de force atomique pour une cellule ayant subi un recuit thermique et un SVA sont représentées *Figure III.52*. Les images topographiques ainsi que les images d'adhésion ne montrent que très peu de différence dans la morphologie de la surface, à l'exception de trous d'une centaine de nanomètres de diamètre pour environ 3 nm de profondeur. Ces trous peuvent être notamment causés par du solvant piégé en surface qui en s'évaporant a laissé des impacts peu profonds. Ils ne semblent pas avoir une forte influence sur les performances, la rugosité étant toujours d'environ 0,60 nm de RMS.

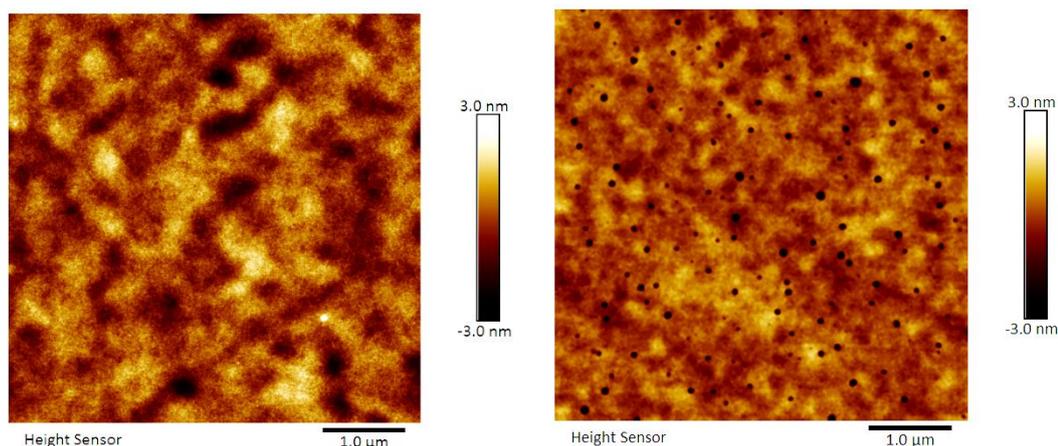


Figure III.52 Images AFM topographiques de couches actives après traitement par recuit thermique (à gauche) et solvant vapor annealing (à droite)

Les résultats des mesures photovoltaïques pour les dispositifs soumis à des traitements par « solvant vapor annealing » avec un mélange en volume 1/1 chloroforme/hexane avec ou sans recuit thermique sont rapportés dans le *Tableau III.53*. Dans le cas de cette étude, les traitements ont peu d'influence sur la V_{OC} , qui ne diminue pas, même après 180 secondes, ce qui peut indiquer que ce mélange de solvants est plus favorable à la réorganisation de la morphologie. Il peut aussi s'agir du fait que la plus faible concentration en chloroforme modifie plus lentement la morphologie que lors du SVA avec le chloroforme seul.

Traitement	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)
SVA CHCl ₃ /Hexane 60s	3,33	437	33	0,46
SVA CHCl ₃ /Hexane 60s - recuit thermique	3,34	427	32	0,44
SVA CHCl ₃ /Hexane 180s	2,88	437	32	0,39
SVA CHCl ₃ /Hexane 180s - recuit thermique	3,58	403	31	0,43
Recuit thermique	3,28	415	32	0,41

Tableau III.53 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en cellule solaire organique BHJ en structure inverse en fonction du traitement appliqué

Dans tous les cas, excepté pour le SVA de 180 secondes avec lequel un recuit augmente la densité de courant J_{SC} en diminuant cependant la V_{OC} , les performances sont légèrement améliorées probablement grâce à la modification de la cristallinité. Malgré cela les valeurs des densités de courant de J_{SC} restent au même niveau et les post-traitements augmentent très peu les performances.

Les résultats des mesures photovoltaïques pour la dernière étude de solvant vapor annealing, avec du dichlorométhane sont reportés dans le *Tableau III.54*. Lors de cette étude nous avons pu remarquer que le traitement par SVA permettait d'améliorer la photogénération de courant, d'autant plus en association avec un recuit thermique. Cependant dans tous les cas la tension V_{OC} obtenue est plus faible, et ce même pour un SVA de 60 secondes. La différence avec les autres conditions de solvants est que pour cette étude le dichlorométhane est un solvant dans lequel le chromophore [Ru]9 est plus soluble, ce qui modifie plus rapidement la morphologie, et peut expliquer pourquoi dès 60 secondes de traitement par SVA la V_{OC} diminue à cause d'une séparation de phase trop importante. Comme observé précédemment, un recuit thermique en association avec un traitement par SVA de 180 secondes fait diminuer d'autant plus la V_{OC} .

Traitement	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
SVA CH ₂ Cl ₂ 60s	3,20	358	30	0,34
SVA CH ₂ Cl ₂ 60s - recuit thermique	3,29	306	30	0,30
SVA CH ₂ Cl ₂ 180s	3,09	308	30	0,28
SVA CH ₂ Cl ₂ 180s - recuit thermique	3,39	242	29	0,24
Recuit thermique	3,08	393	31	0,37

Tableau III.54 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en cellule solaire organique BHJ en structure inverse en fonction du traitement appliqué

En conclusion, ces différentes optimisations par solvant vapor annealing et recuit thermique ont montré des comportements correspondant à la littérature, et ont permis

d'améliorer légèrement les performances, en augmentant la photogénération de courant et la tension V_{OC} notamment en appliquant un traitement par « solvant vapor annealing » pendant 60 secondes avec du chloroforme, suivi d'un recuit thermique à 70°C pendant 30 minutes. Cependant les variations des performances photovoltaïques sont minimales, les meilleures valeurs obtenues étant 0,50 % de rendement de conversion, 3,66 mA.cm⁻² de J_{SC} , 422 mV de V_{OC} et 32 % de FF.

III.3.3.3 – Optimisation en mélange ternaire par ajout d'additifs

Toujours dans le but d'obtenir de meilleures performances avec le composé **[Ru]9** en cellules solaires BHJ nous avons décidé de changer de stratégie en utilisant un additif dans la solution de dépôt afin de mieux structurer la couche active. Cette stratégie consiste à ajouter en petite quantité une molécule ou un polymère qui, par interactions avec les matériaux donneurs et accepteurs, peuvent améliorer la morphologie de la couche active en apportant par exemple une meilleure cristallinité ou une séparation de phase plus favorable. Ainsi, dans un premier temps, nous avons ajouté à la solution de dépôt (concentration totale = 32 mg/mL) de la pyridine à 1 % en volume^[27,45] pour des ratios donneur/accepteur (D/A) de 1/1 à 1/4 en concentration massique. Puis nous avons étudié l'effet de l'ajout de diiodooctane (DIO) à 0,4 % en volume ainsi que de polystyrène (280 kDa, PS280) à 10 % massique.^[28,32,46,47] Pour chaque dispositif un recuit thermique de 70°C pendant 30 minutes a été réalisé après dépôt de la couche active.

Nous avons choisi d'utiliser la pyridine car c'est un additif capable d'influencer la morphologie de la couche active. En effet ce dérivé aromatique peut, par des interactions π - π avec les matériaux de la couche active, permettre d'augmenter la cristallinité. Les résultats des mesures photovoltaïques pour les différents ratios D/A avec l'ajout de pyridine en comparaison avec les résultats obtenus précédemment sans additif sont rapportés dans le *Tableau III.55*. Les mesures des épaisseurs réalisées à l'aide d'un profilomètre sont données également. On observe que les performances avec la pyridine suivent la même tendance que pour les dispositifs sans additif, les meilleurs rendements sont obtenus avec les ratios D/A 1/2 et 1/3. Cependant après ajout de pyridine, les valeurs de densité de courant J_{SC} et tension V_{OC} diminuent systématiquement. Le meilleur rendement atteint en présence de pyridine étant de 0,36 % pour le ratio D/A de 1/3. On note également que l'épaisseur mesurée augmente généralement avec l'ajout de pyridine, ce qui semble quand même indiquer une interaction entre les matériaux de la couche active et l'additif.

Ratios D/A	Additif	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)	Epaisseur (nm)
1/1	∅	1,89	469	32	0,28	100
	Pyridine	1,63	451	33	0,24	120
1/2	∅	3,17	454	33	0,48	100
	Pyridine	2,50	414	32	0,33	100
1/3	∅	3,36	447	32	0,48	100
	Pyridine	2,44	418	35	0,36	120
1/4	∅	2,73	458	34	0,42	90
	Pyridine	1,92	415	30	0,08	100

Tableau III.55 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en cellule solaire organique BHJ en structure inverse avec ou sans pyridine et pour différents ratios de matériaux donneur et accepteur.

La pyridine a donc un effet sur les performances, mais dans chaque cas les valeurs de J_{SC} et de V_{OC} diminuent, ce qui semble traduire des problèmes de morphologie plus importants encore que sans additifs. En effet, si on observe les clichés obtenus par microscopie optique (*Figure III.56*) qui représentent la couche active obtenue avec le ratio D/A 1/1 on observe l'apparition non homogène d'agrégats dans la couche active. Ceci indique bien une interaction entre les différents composés mais l'amélioration attendue de la cristallinité de la couche active ne semble pas se produire dans le cas présent.

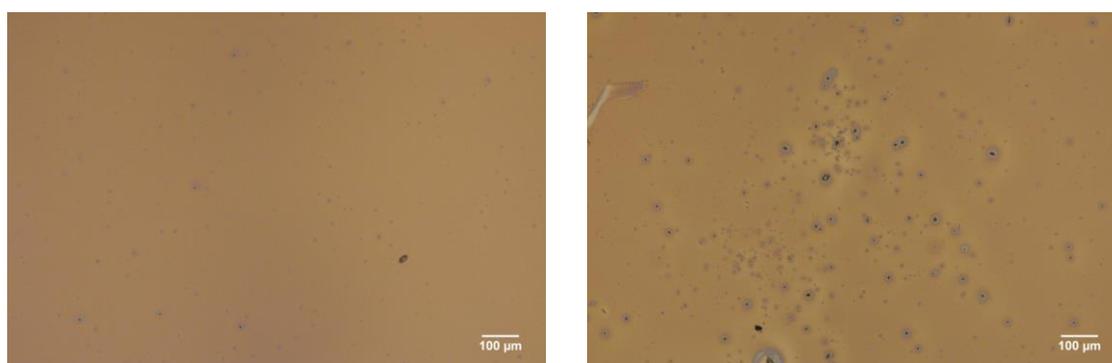


Figure III.56 Clichés par microscopie optique de couches actives en structure inverse pour un ratio D/A 1/1 sans (à gauche) et avec pyridine (à droite)

L'analyse de surface par AFM nous a permis d'obtenir les images de topographie et de phase représentées *Figure III.57*. Elles confirment une agrégation non favorable qui ne correspond pas à une séparation de phase, la présence de deux phases de matériaux différents n'étant pas mise en évidence. La mesure de rugosité donne un RMS de 0,62 nm, ce qui correspond à une surface très lisse, l'agrégation se produisant à plus grande échelle.

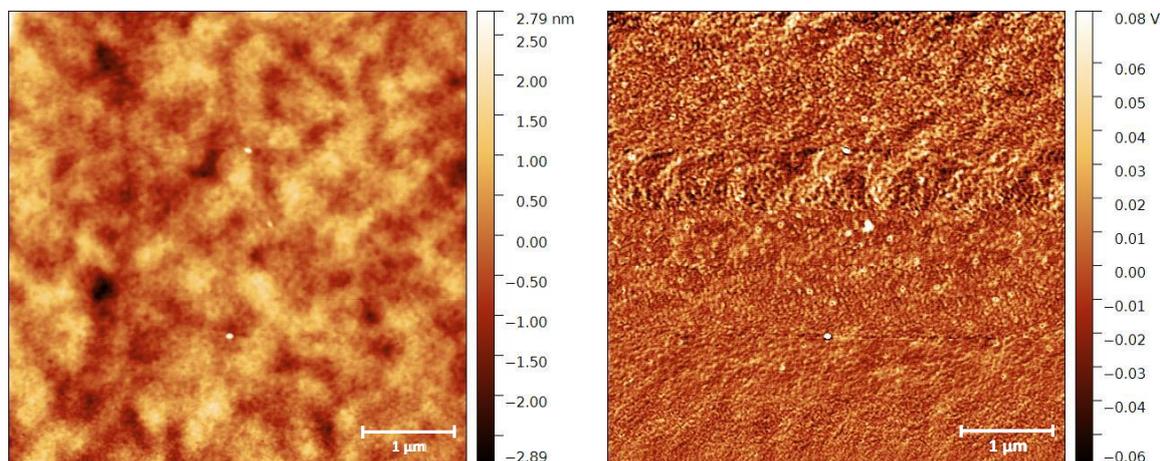


Figure III.57 Images AFM topographique (à gauche) et de phase (à droite) de couches actives en structure inverse pour un ratio D/A de 1/1

Nous avons également constaté l'apparition croissante d'agrégats de l'ordre d'une dizaine de micromètres dans la couche active lorsqu'on augmente la quantité relative de **PC₇₀BM** comme le montrent les images obtenues par microscopie optique de la *Figure III.58*. Cependant l'ajout de pyridine qui réduit la taille de ces agrégats en augmente encore le nombre. Dans la mesure où la pyridine semble avoir une influence sur la morphologie, il pourrait s'agir de domaines cristallins dus à l'agrégation du PCBM. Cependant cela n'explique pas la diminution des valeurs de J_{sc} et V_{oc} .

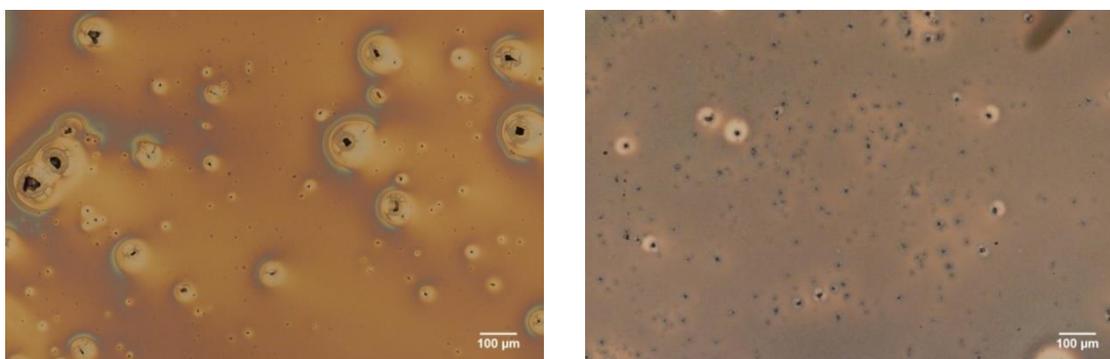


Figure III.58 Clichés par microscopie optique de couches actives en structure inverse pour un ratio D/A de 1/4 sans (à gauche) et avec pyridine (à droite)

En observant ces images plus en détails nous avons remarqué que la couche active présentait une apparence « grêlée » à une échelle encore plus petite que les agrégats observés. Ainsi, grâce aux images obtenues par AFM (*Figure III.59*) nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'agrégation sur toute la surface à l'échelle sub-micrométrique. L'apparition de ces domaines de forme circulaire est vraisemblablement due à l'interaction entre le chromophore [Ru]9 et la pyridine. L'image de la phase (à droite) ne présente toujours aucune séparation de phase entre les matériaux donneurs et accepteurs, on peut donc penser qu'il s'agit uniquement d'agrégats du matériau donneur. De ce fait, en diminuant la concentration du matériau donneur dans le film, le PCBM a pu s'agréger plus facilement, donnant les agrégats de taille plus importante observés par microscopie optique.

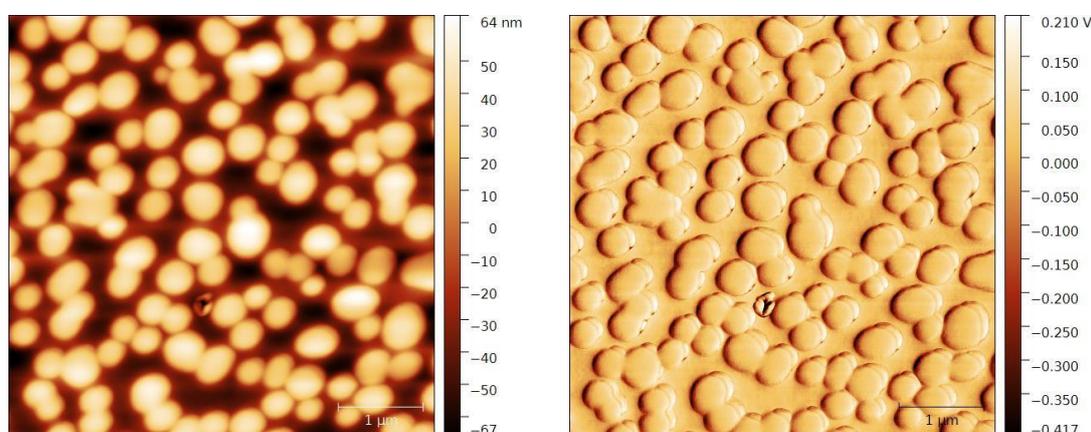


Figure III.59 Images AFM de topographie (à gauche) et de phase à (droite) de couches actives en structure inverse pour un ratio D/A de 1/4 avec de la pyridine

Dans tous les cas l'ajout de pyridine n'a pas permis d'obtenir de meilleures performances. De nouveaux problèmes de morphologie de la couche active semblent entraîner de mauvais contacts ainsi que des phénomènes de résistances.

Nous avons donc poursuivi l'étude par l'ajout de DIO et de PS280, uniquement pour des ratios D/A de 1/2 et 1/3, qui montrent les meilleures performances, même après l'ajout de pyridine. Les résultats des mesures photovoltaïques des cellules solaires correspondant à l'ajout des additifs DIO et PS280 sont résumés dans le *Tableau III.60*. On constate que la seule condition permettant d'améliorer légèrement les performances, grâce à une augmentation de la V_{OC} , est celle correspondant à l'ajout de 0,4 v% de DIO dans un mélange 1/2 de [Ru]9/PC70BM, permet ainsi d'atteindre 0,49 % de rendement. Dans le cas de l'ajout de PS280 les valeurs de V_{OC} sont légèrement améliorées également mais les valeurs de J_{SC} sont beaucoup plus faibles.

Ratio D/A	Additif	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)	Épaisseur (nm)
1/2	∅ (résultats précédents)	3,17	454	33	0,48	100
1/3	∅ (résultats précédents)	3,36	447	32	0,48	100
1/2	DIO 0,4 v%	3,13	471	33	0,49	100
1/3	DIO 0,4 v%	3,02	448	33	0,44	100
1/2	PS280 10 m%	2,65	462	33	0,41	200
1/3	PS280 10 m%	1,49	461	27	0,18	~200

Tableau III.60 Caractéristiques photovoltaïques du chromophore [Ru]9 en dispositifs BHJ en structure inverse avec les additifs DIO et PS280 en fonction du ratio entre les matériaux donneur et accepteur

Cette fois encore l'analyse par AFM de la surface nous a permis d'étudier les changements de morphologie de la couche active. En revanche la microscopie optique ne montre pas de défauts notables à part de petits agrégats sporadiques sur toute la surface.

Les images AFM topographiques correspondant aux ratios D/A 1/3 sont représentées sur la *Figure III.61*. Avec l'ajout de DIO la surface reste relativement lisse (RMS d'environ 0,80 nm) et ne montre pas de défaut ce qui explique les valeurs similaires à celles obtenues sans additifs. Les images obtenues par ajout de polystyrène montrent quant à elles l'apparition de trous très peu favorables à de bons transferts de charges, ce qui pourrait expliquer la forte diminution de la valeur de J_{SC}.

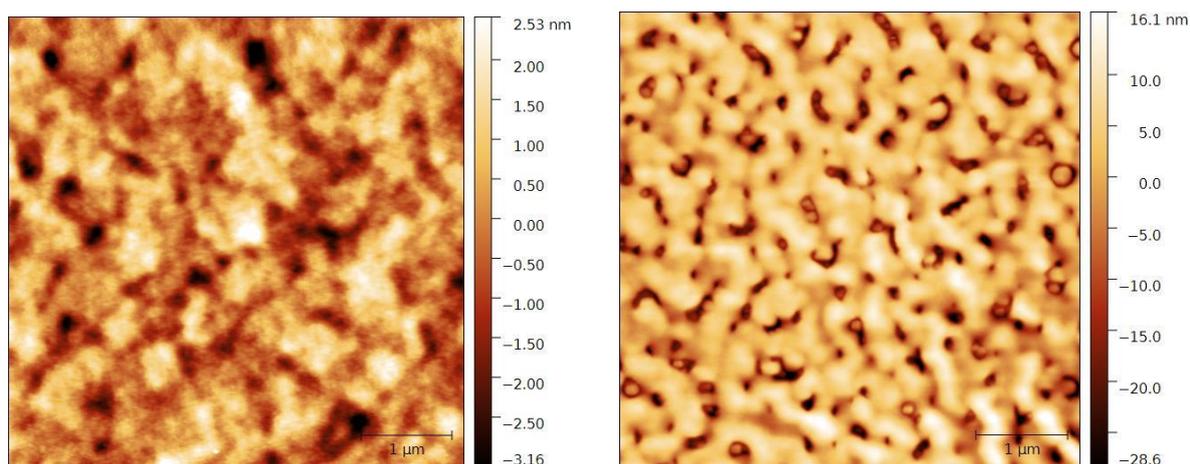


Figure III.61 Images AFM topographiques de couches actives en structure inverse pour un ratio D/A de 1/3 avec DIO (à gauche) et avec PS280 (à droite)

Pour conclure, nous ne sommes pas parvenus à améliorer de façon significative les performances des dispositifs BHJ intégrant le composé **[Ru]9** par l'ajout des additifs pyridine, diiodooctane et polystyrène. Ceci est notamment dû à une dégradation de la morphologie de la couche active par des interactions non favorables de ces additifs avec le chromophore **[Ru]9**.

Par la suite nous avons décidé de compléter cette étude par une autre technique qui consiste à utiliser le nouveau matériau avec une matrice polymère à base de **P3HT**.

III.3.3.4 – Etude du chromophore **[Ru]9** comme additif dans une matrice polymère à base de **P3HT**

Dans cette étude nous avons utilisé le chromophore **[Ru]9** comme additif au sein d'une couche active composée de **P3HT** et de **PC70BM**. Le but de cette étude était notamment de déterminer la capacité du chromophore **[Ru]9** à se comporter comme un relai d'électron entre le **P3HT** et le **PCBM**, mais également d'étendre la gamme d'absorption de la lumière visible par le dispositif grâce aux propriétés optiques du chromophore organométallique. Le diagramme de comparaison des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de **P3HT**, **[Ru]9** et **PC70BM** est représenté sur la *Figure III.62*. On remarque que le chromophore **[Ru]9** présente un niveau d'énergie d'orbitale moléculaire LUMO intermédiaire aux niveaux d'énergie des orbitales LUMO du **P3HT** et du **PC70BM**, ce qui en fait, d'un point de vue énergétique, un bon candidat pour servir de relai d'électron.

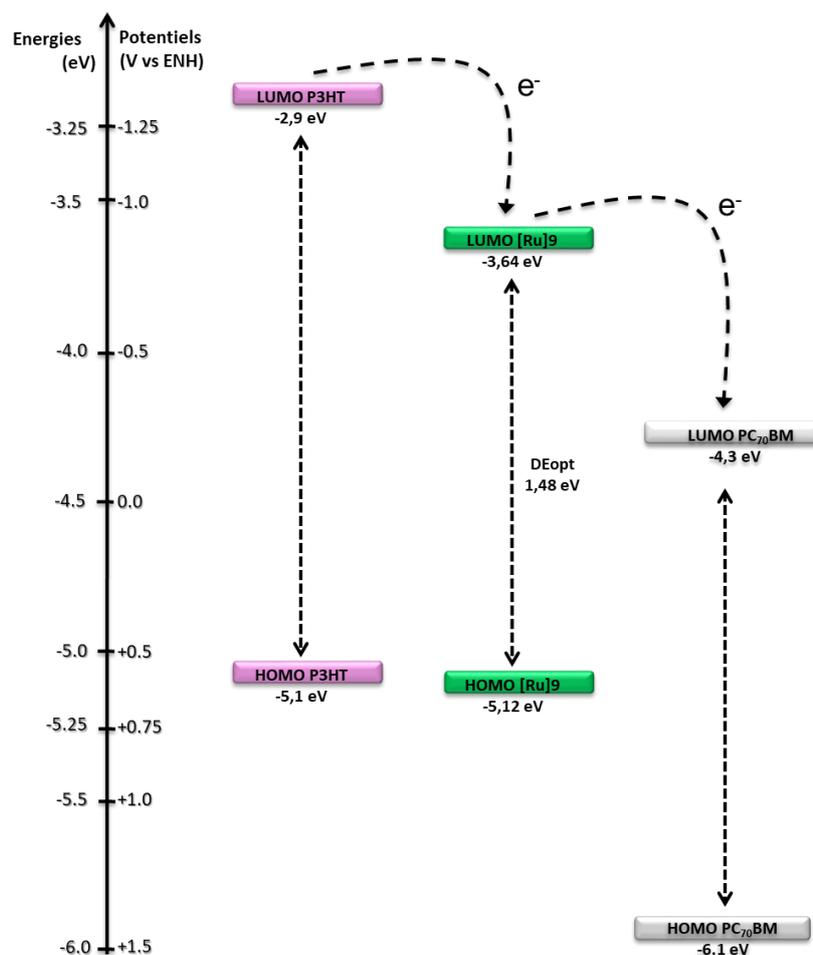


Figure III.62 Diagramme des niveaux d'énergie du chromophore [Ru]9 comparés aux niveaux d'énergie du P3HT^[48] et du PC70BM

Les spectres d'absorptions UV-visible des trois matériaux de la couche active sont représentés sur la *Figure III.63* afin de comparer les gammes d'absorption de chacun. Les spectres ont été enregistrés dans du dichlorométhane distillé. On remarque une complémentarité des gammes d'absorption, le **PC70BM** et le **P3HT** absorbant en-dessous de 600 nm, et le chromophore **[Ru]9** absorbant majoritairement entre 600 et 900 nm. De plus le **P3HT** présente un spectre d'émission par photoluminescence avec un maximum à 720 nm,^[49] correspondant au maximum d'absorption du chromophore **[Ru]9** ce qui pourrait favoriser un transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET en anglais pour « Förster Resonance Energy Transfert ») entre le **P3HT** et le chromophore organométallique, et donc améliorer les performances d'un tel dispositif.^[49-51]

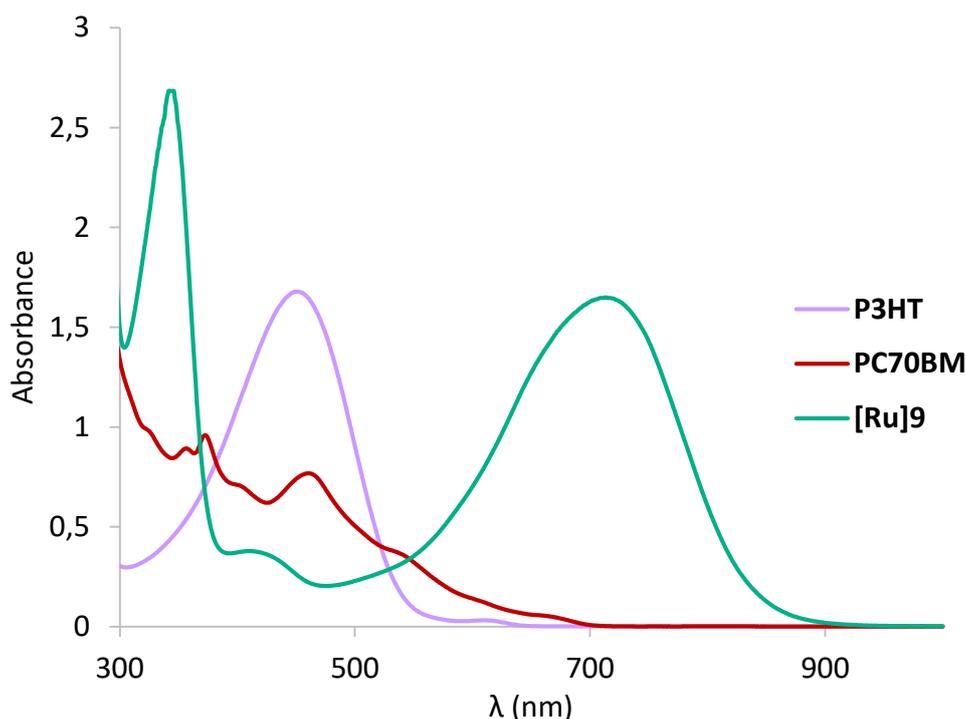


Figure III.63 Spectres d'absorption UV-visible du chromophore [Ru]9, P3HT et PC₇₀BM

Pour réaliser cette étude il a fallu de nouveau optimiser les conditions de dépôt et s'adapter aux solubilités des différents composants de la couche active. Les premiers essais en solution dans l'ortho-dichlorobenzène n'ont pas été concluants car le chromophore [Ru]9 reprécipitait complètement lors du dépôt et n'était pas du tout visible dans les spectres d'absorption des couches actives. Nous avons donc envisagé des conditions de dépôt avec des solutions dans du chloroforme. Ainsi, en s'inspirant de travaux issus de la littérature, nous avons tout d'abord étudié un mélange ternaire avec un ratio **P3HT:PC₇₀BM** 1:1 en masse pour une concentration totale de 32 mg/mL, et 20 % en masse en plus du chromophore [Ru]9.^[18,52] Pour effectuer le dépôt nous avons opéré de la même façon que précédemment, c'est à dire en déposant un faible volume de solution sur le substrat tournant à la vitesse maximum imposée. Pour obtenir une solubilité maximale les solutions ont été agitées au préalable une nuit à température ambiante. Un avantage à utiliser une matrice polymère est qu'il est possible de déposer des couches actives homogènes avec une gamme de vitesses de rotation plus étendue. Nous avons ainsi étudié des vitesses de rotation de 900, 1200 et 3000 tr/min.

Il est nécessaire de souligner que la morphologie du **P3HT** n'est pas optimale dès le dépôt effectué. Néanmoins elle est assez modulable et il est possible d'améliorer de façon non négligeable l'absorption et les performances simplement par un rapide recuit thermique.^[53-58]

Nous avons donc réalisé pour chaque mesure un recuit thermique de 150°C pendant 10 minutes sous atmosphère inerte contrôlée, en boîte à gants. Cependant afin de s'assurer que le chromophore **[Ru]9** était suffisamment stable lors de ce traitement nous avons étudié l'absorbance des couches actives avec et sans recuit pour les différentes conditions de vitesse de rotation. Les spectres d'absorption correspondants sont représentés *Figure III.64*, pour un mélange **P3HT:PC₇₀BM** 1 :1 (32 mg/mL au total) avec en plus 20 % massique de **[Ru]9**. On observe que l'absorption est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation et que le recuit thermique augmente significativement l'absorption du **P3HT**. Les bandes d'absorption du chromophore **[Ru]9**, moins intenses, ne changent pas après le recuit.

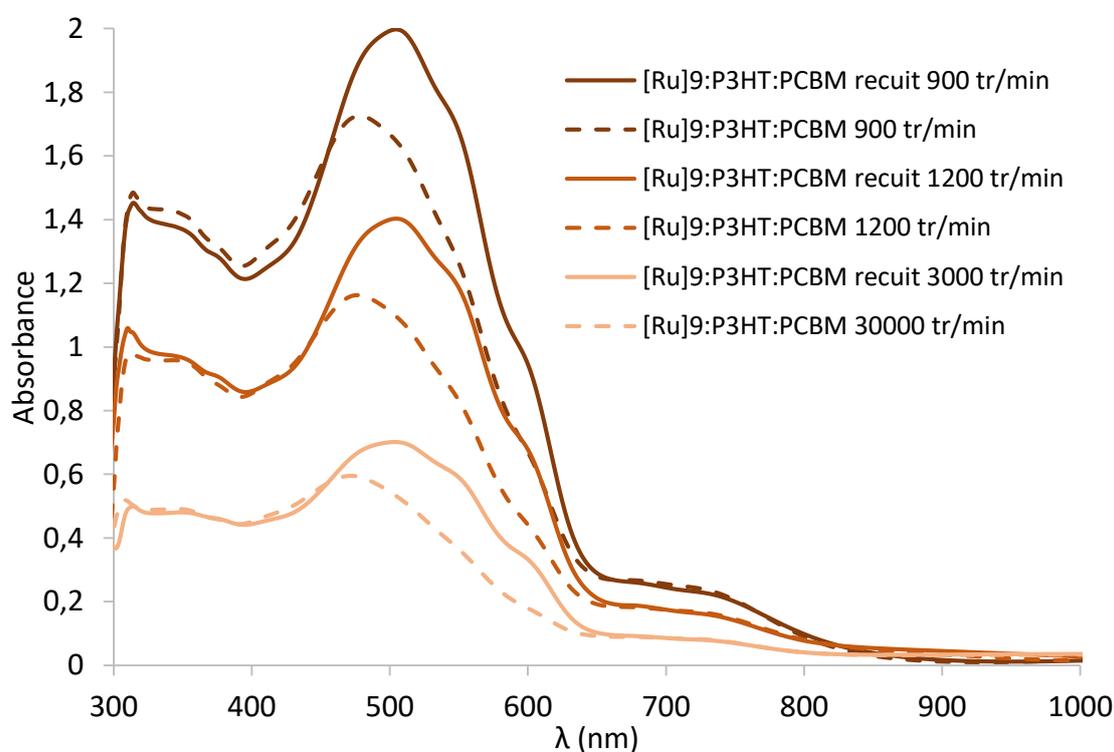


Figure III.64 Spectres d'absorption des couches actives constituées de mélanges ternaires [Ru]9/P3HT/PC₇₀BM obtenues avec différentes vitesses de rotation du spin-coater, avec ou sans recuit thermique

Nous avons donc choisi pour l'étude en dispositifs de réaliser des dépôts à la vitesse de 3000 tr/min ce qui correspond aux films les plus fins mais qui sont les plus homogènes, de plus ils permettent d'obtenir des épaisseurs de couches actives de l'ordre de 100-150 nanomètres ce qui correspond aux épaisseurs généralement obtenues dans la littérature.

Les résultats des mesures photovoltaïques pour des cellules solaires BHJ à structure inverse avec des couches actives composées de **P3HT/PC₇₀BM** en ratio 1/1 avec le chromophore **[Ru]9** en additif, sont rapportés dans le *Tableau III.65*. Comme mentionné précédemment, les solutions ont été préparées la veille du dépôt, à 32 mg/mL (sans l'additif), et agitées une nuit à température ambiante dans du chloroforme. Un volume de 25 µL de cette solution a ensuite été déposé sur un substrat tournant à vitesse maximale, soit 3000 tr/min. Pour cette série de mesures nous avons fait varier la quantité ajoutée de chromophore organométallique, pour des pourcentages massiques de 5 % et 10 % de la masse totale du mélange **P3HT/PCBM**. Une référence sans additif a aussi été réalisée. On constate tout d'abord que cette méthode nous a permis d'atteindre un rendement de 3,32 % avec la cellule de référence, ce qui correspond à une valeur satisfaisante par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature (entre 3 % et 4 %).^[53] Après ajout du chromophore **[Ru]9**, le rendement de conversion diminue environ de 20 %, à cause de la diminution de la densité de courant J_{sc} . On note également que l'ajout du complexe organométallique augmente l'épaisseur de la couche active jusqu'à 200 nm.

Additif	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)	Épaisseur (nm)
Ø	8,64	549	63	3,32	150
5 m% [Ru]9	7,21	557	62	2,79	200
10 m% [Ru]9	6,77	555	61	2,62	220

Tableau III.65 Caractéristiques photovoltaïques du mélange **P3HT/PC₇₀BM** en dispositif BHJ avec le chromophore **[Ru]9** comme additif

Pour cette série de mesures nous avons donc pu constater que l'ajout du chromophore **[Ru]9** en tant qu'additif en faible quantité ne permet pas d'améliorer les performances d'une cellule solaire à base de **P3HT/PC₇₀BM**. En effet, la densité de courant J_{sc} diminue, ce qui indique des problèmes de transferts de charges libres dans la couche active, réduisant le nombre de charges collectées. La mesure de l'épaisseur de la couche active montre une augmentation non négligeable, pouvant être due à une forte interaction entre les deux matériaux donneurs. Ce

phénomène pourrait être à l'origine de la diminution de la J_{SC} , la forte interaction induisant une morphologie moins favorable aux transferts de charges.

Les spectres obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible des couches actives sont donnés sur la *Figure III.66*. La comparaison met en évidence l'augmentation de l'absorption du film quand l'épaisseur augmente, mais elle permet surtout de constater que les bandes d'absorption correspondant au chromophore **[Ru]9** sont de faible intensité vers 700 nm. Le chromophore organométallique agit donc comme un simple additif modifiant la morphologie de la couche active sans augmenter la gamme d'absorption de manière significative. Limités par la solubilité de chaque composé nous avons commencé par de faibles pourcentages d'additif. Cependant ces résultats nous ont montré que les quantités n'étaient pas suffisantes pour que le chromophore **[Ru]9** participe à l'absorption de la lumière par la couche active.

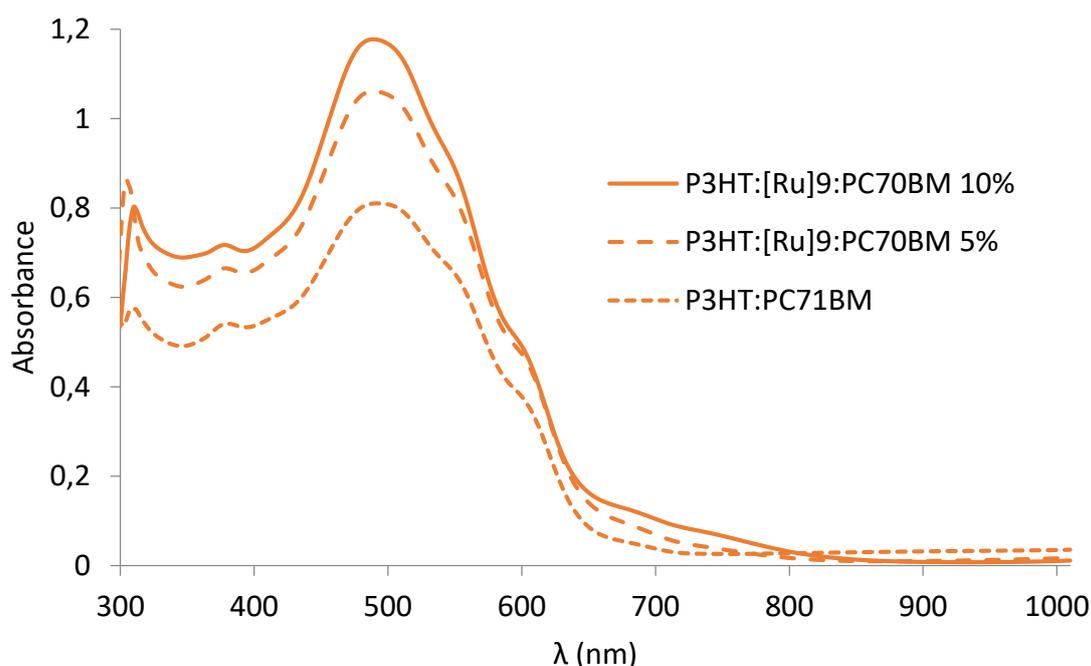


Figure III.66 Spectres d'absorption des couches actives obtenues avec des mélanges P3HT/[Ru]9/PC₇₀BM pour différents pourcentages de [Ru]9

Nous avons donc décidé par la suite d'ajouter une quantité plus importante du chromophore **[Ru]9** afin qu'il participe à la photogénération de courant. Pour éviter une réprécipitation due à des concentrations trop importantes de la solution de dépôt, nous avons réduit la concentration totale en **P3HT/PC₇₀BM**. Nous avons d'abord utilisé une concentration de 24 mg/mL, mais nous ne sommes pas parvenus à obtenir des performances similaires

notamment pour la cellule de référence sans additif (moins de 1 % de rendement). Nous avons donc choisi des concentrations de 28 et 30 mg/mL et mesuré les performances sans et avec ajout de 50 % en masse du chromophore **[Ru]9**. Afin de s'assurer de la solubilité totale des différents composés de la solution, les spectres d'absorption des solutions de dépôts ont été enregistrés pour une concentration totale de 30 mg/mL, sans additif puis avec 30 % et 50 % de chromophore **[Ru]9**. Les spectres obtenus sont représentés sur la *Figure III.67*. Ainsi on observe l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption du chromophore proportionnellement à l'augmentation de la concentration de celui-ci dans la solution. Ceci indique que les différents matériaux sont bien solubilisés.

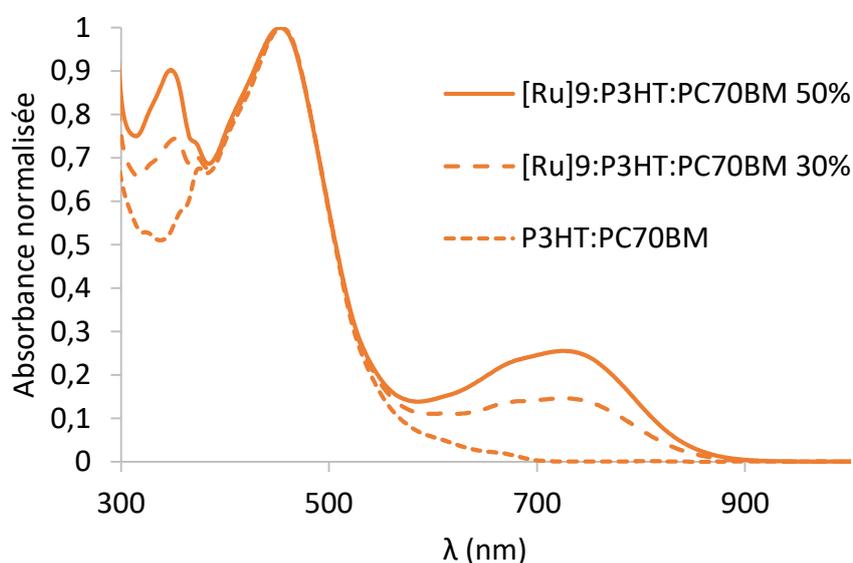


Figure III.67 Spectres d'absorption normalisés des solutions de dépôt de P3HT/[Ru]9/PC₇₀BM en fonction de la quantité de [Ru]9

Les résultats des mesures photovoltaïques correspondant à des solutions de dépôt avec des concentrations de 28/mL et 30 mg/mL, sans et avec ajout de 50 % massique de chromophore **[Ru]9**, sont représentés *Figure III.68*. On remarque d'abord que les performances sont meilleures pour une concentration en **P3HT/PC₇₀BM** de 30 mg/mL, et que l'épaisseur augmente en conséquence, la référence atteignant un rendement de conversion satisfaisant de 3,14 %. Cependant l'ajout du chromophore fait diminuer de plus de deux tiers le rendement de conversion, proportionnellement à la diminution de la valeur de densité de courant J_{SC} . Un autre effet de l'ajout du complexe est une diminution du FF indiquant des défauts de morphologie de la couche active pouvant être à l'origine de phénomènes de résistances ou de mauvais contacts diminuant l'efficacité des transferts de charges. Néanmoins, la valeur de V_{OC} augmente avec l'ajout du chromophore **[Ru]9**, ce qui semble indiquer que la diminution des performances n'est

pas due à des phénomènes de recombinaison des excitons, mais plutôt des problèmes de transferts et de pertes de charges libres, diminuant ainsi le nombre de charges collectées et donc la densité de courant J_{SC} .

Concentration P3HT/PC ₇₀ BM	Additif	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)	Epaisseur (nm)
28 mg/mL	∅	7,62	513	56	2,32	135
30 mg/mL	∅	10,15	551	53	3,14	150 - 200
28 mg/mL	50 m% [Ru]9	3,21	551	52	0,97	215 - 250
30 mg/mL	50 m% [Ru]9	3,93	574	45	0,93	250 – 300

Tableau III.68 Caractéristiques photovoltaïques du P3HT en dispositif BHJ en fonction de la quantité de chromophore [Ru]9 et de la concentration totale

Les spectres d'absorption des couches actives avec le complexe organométallique pour les deux concentrations sont représentés sur la *Figure III.69*. Ceux-ci montrent bien la présence de la bande d'absorption du chromophore [Ru]9, ce qui serait en favorable à une participation à la génération de courant.

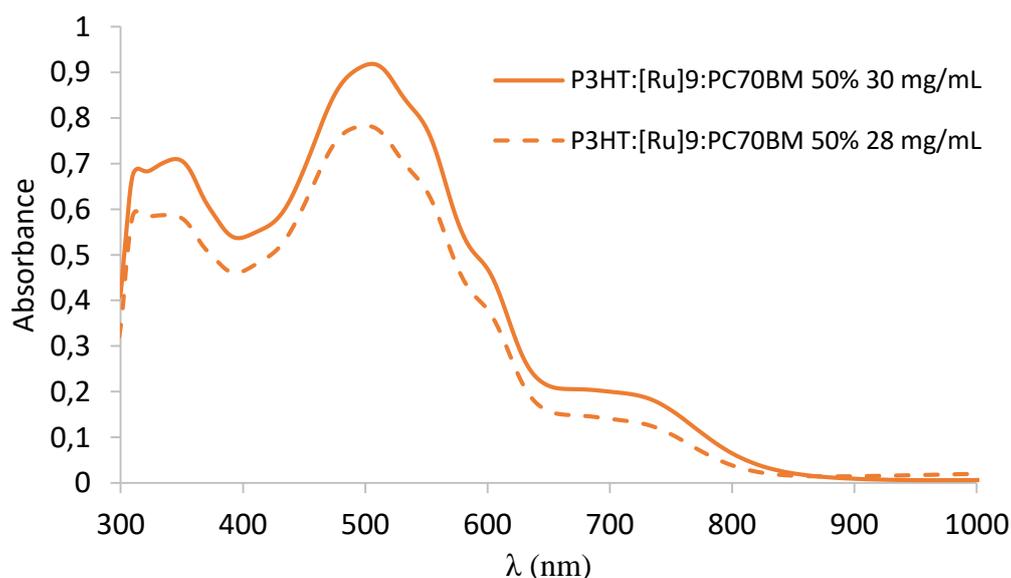


Figure III.69 Spectres d'absorption des couches actives pour des mélanges P3HT/[Ru]9/PC₇₀BM en fonction de la concentration de la solution de dépôt

Une plus grande concentration conduit à une couche active plus épaisse ce qui explique l'augmentation de l'absorption et la valeur de J_{SC} supérieure obtenir pour la concentration 30 mg/mL.

L'explication de la diminution de la densité de courant J_{SC} nous a finalement été fournie par les spectres IPCE correspondants aux dispositifs obtenus (*Figure III.70*). Il s'avère que le chromophore [Ru]9, qui absorbe entre 700 et 800 nm, ne participe finalement pas à la photogénération de courant.

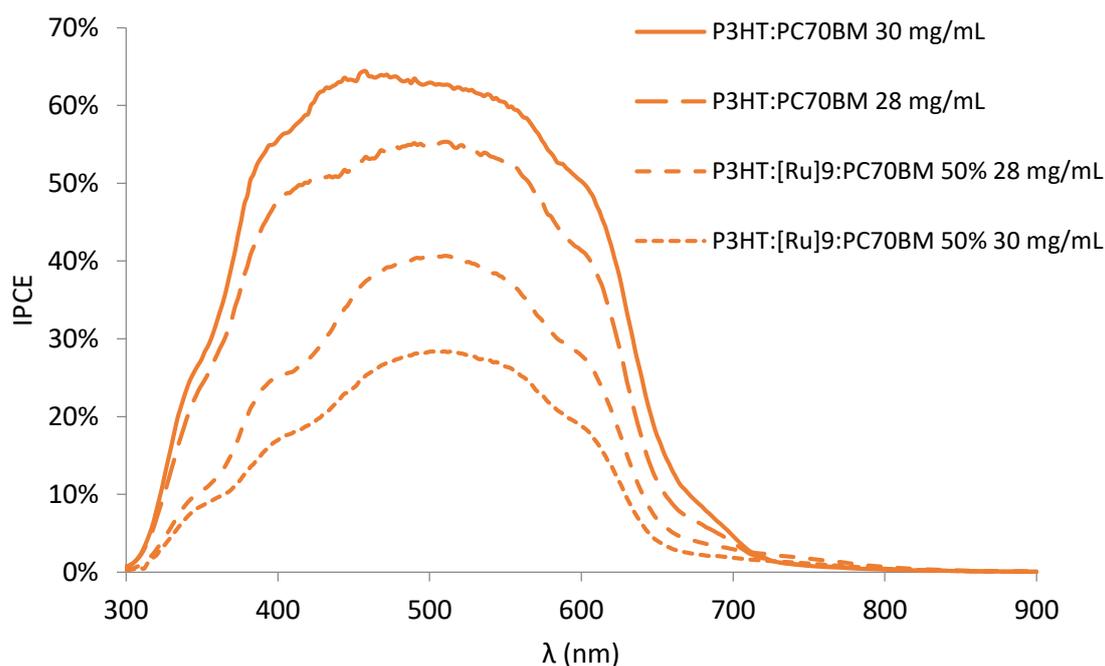


Figure III.70 Courbes IPCE pour les mélanges P3HT/[Ru]9/PC₇₀BM en fonction de la quantité de chromophore [Ru]9 et de la concentration

Pour compléter cette étude des images par microscopie optique et AFM (*Figure III.71* et *Figure III.72*) des couches actives ont été enregistrées afin d'observer une éventuelle modification de la morphologie. On observe pour le mélange sans additif, la formation de domaines en forme d'ondulations qui s'éloignent du centre du substrat. Ce phénomène peut être attribué à la méthode utilisée pour le dépôt, c'est à dire avec du chloroforme qui s'évapore très vite et conduit à ce type morphologie du polymère. On note cependant que l'addition du chromophore permet d'obtenir une surface plus homogène et plus lisse présentant beaucoup moins de petits agrégats à la surface. Cependant l'image AFM topographique montre l'apparition de tout petits domaines répartis sur toute la surface, tandis que l'image d'adhésion correspondante ne semble pas montrer de différence de composition.

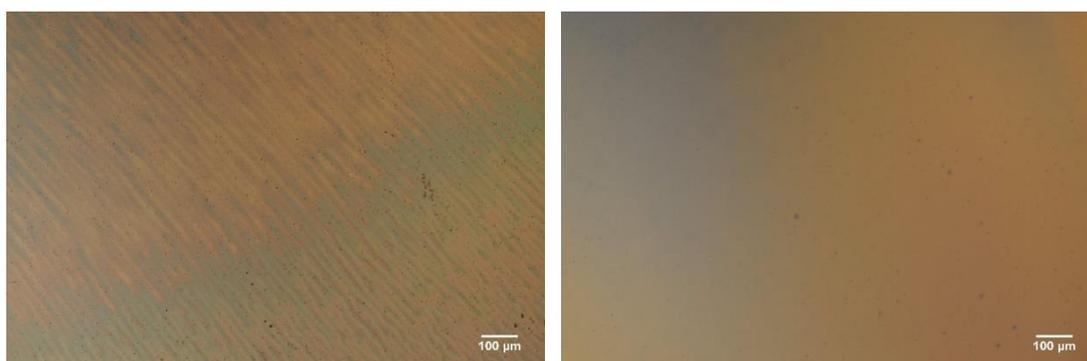


Figure III.71 Clichés par microscopie optique de couches actives **P3HT:PC₇₀BM** sans (à gauche) et avec **[Ru]9** (à droite)

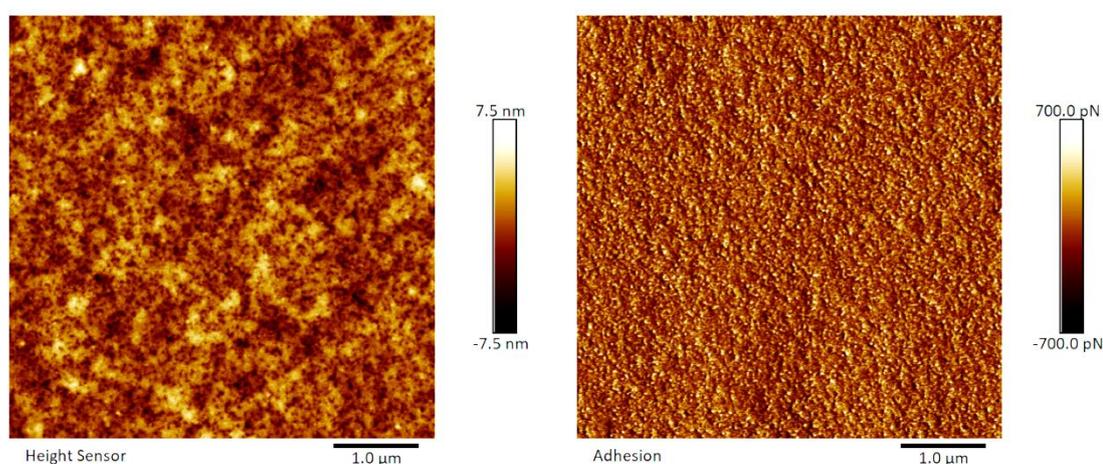


Figure III.72 Images AFM de topographie (à gauche) et d'adhésion (à droite) de couches actives constituées de **P3HT:PC₇₀BM** avec 50 % de **[Ru]9**

Une hypothèse que nous pouvons proposer au vu de ces différentes analyses est que le chromophore **[Ru]9** présenterait une forte affinité avec le **P3HT**, comme on avait déjà pu le constater avec la pyridine, de ce fait il se formerait des domaines non continus dans la couche active. Si ces domaines ne sont pas en contact avec le **PC₇₀BM**, ils se comporteraient alors comme des pièges à électrons. Cela pourrait ainsi expliquer pourquoi on observe bien les bandes d'absorption du chromophore **[Ru]9** par spectroscopie UV-visible sur les films, sans qu'elles ne participent à la photogénération de courant et donc au rendement de conversion, comme l'indiquent les courbes IPCE.

Pour conclure, le chromophore **[Ru]9** présente bien des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes pour une utilisation en tant qu'additif et relai d'électron dans un mélange avec **P3HT** et **PC₇₀BM**. Cependant des interactions fortes avec le **P3HT** conduiraient à une morphologie très peu favorable à l'amélioration des performances des dispositifs BHJ.

III.4 – Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons d'abord présenté l'étude de quatre nouveaux complexes organométalliques présentant un seul centre métallique $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ pour une utilisation en tant que matériau donneur dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique, ce qui n'a jusqu'à présent jamais été rapporté dans la littérature. Le but de cette étude était de connaître le comportement de ce type de complexe dans ce type de cellule solaire. Nous avons gardé une structure symétrique générale de type A-[Ru]-A et étudié l'influence de la modification du groupement accepteur (A) sur les propriétés optiques et électroniques. Nous avons ainsi obtenu des chromophores avec des propriétés optiques et électroniques très intéressantes, montrant des capacités d'absorptions très élevées dans le visible, les propriétés pouvant être modulées plus ou moins fortement simplement en modifiant la partie acceptrice. Lors de cette étude, nous avons ensuite développé une technique de dépôt adaptée à des composés de type « petites molécules », et optimisé la structure des cellules solaires pour atteindre les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque possibles. Malgré des propriétés d'absorption et des niveaux d'énergie HOMO et LUMO compatibles pour la configuration des cellules étudiées, le rendement maximal obtenu avec cette série de complexes organométalliques est de 0,49 %. Ce rendement a été obtenu avec le chromophore **[Ru]6** portant des groupements méthylrhodanine, avec un dispositif à structure inverse et un recuit thermique. Les différentes caractérisations et analyses réalisées semblent indiquer que la couche active présente une forte ségrégation de phase très peu favorable aux transferts et migrations des charges, imposant par conséquent des valeurs de densité de courant J_{SC} faibles. Une faible interaction entre les deux matériaux, donneur et accepteur, pourrait en effet entraîner une ségrégation de phase lors du dépôt, formant un gradient de concentration dans le sens de l'épaisseur.

Afin d'affiner cette étude, il pourrait être intéressant de caractériser plus en détails la composition de la couche active et connaître le mode de séparation des différents composés. Pour pallier aux problèmes d'interactions, il pourrait également être intéressant d'étudier d'autres groupements accepteurs ou utiliser d'autres groupements espaceurs, mais aussi d'associer ces complexes à d'autres matériaux accepteurs. Il est à noter que le chromophore **[Ru]7** présentant un niveau de LUMO plus élevé pourrait être un bon candidat comme co-absorbeur de lumière en mélange avec un autre matériau donneur à plus faible bandgap, les deux matériaux ayant une gamme d'absorption complémentaire. Enfin, même si ces premières

études n'ont pas permis d'atteindre de hauts rendements de conversion, ce type de composés montre des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes et prometteuses pour une utilisation en cellules solaires organiques à hétérojonction volumique.

Dans une deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté une étude concernant un nouveau chromophore organométallique constitué de deux centres métalliques $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, avec une structure similaire aux dérivés présentés dans le Chapitre II. Ce nouveau composé présente également une très forte absorption dans le visible, avec une gamme d'absorption très large s'étendant jusqu'à près de 900 nm, cependant il présente un défaut d'absorption entre 400 - 600 nm environ. Nous avons à nouveau élaboré un protocole de fabrication de cellules solaires avec ce composé, puis nous l'avons optimisé pour obtenir les meilleures performances possibles. Ainsi, nous avons comparé son intégration dans des cellules solaires organiques en structure directe et inverse, en association avec le **PCBM** C60 et C70. Cette optimisation a permis d'atteindre au mieux 0,49 % de rendement de conversion, en dispositif inverse avec le **PC70BM** comme matériau accepteur. Cela est notamment dû à des valeurs de J_{SC} et FF peu élevées à cause des mêmes problèmes rencontrés pour l'optimisation des quatre chromophores précédents, la morphologie n'étant pas favorable à de bons transferts de charges.

Dans le but d'optimiser cette morphologie nous avons décidé de réaliser une série de traitement de la couche active en l'exposant à des atmosphères saturées en vapeurs de solvants. Cette méthode appelée « solvant vapor annealing » a montré dans certains cas une légère augmentation des performances, sans pour autant être suffisante pour dépasser 0,50 % de rendement de conversion.

Une autre méthode testée afin d'améliorer les performances obtenues avec ce complexe a été l'ajout d'additifs dans la couche active afin d'en modifier la morphologie. Cependant comme dans le cas du traitement par vapeurs de solvants, les avantages sont minimes, l'amélioration de l'un des paramètres étant souvent contrebalancée par la diminution d'un autre, les rendements restent donc similaires.

Enfin nous avons testé l'utilisation du chromophore **[Ru]9** comme additif en association avec le polymère **P3HT** très étudié dans la littérature, afin d'élargir la gamme d'absorption du dispositif et d'influer à nouveau sur la morphologie de la couche active. Le complexe **[Ru]9** pourrait en effet se comporter comme relai d'électron et faciliter les transferts de charges. De plus une concordance entre le spectre d'émission du **P3HT** et le spectre d'absorption du chromophore **[Ru]9** permettait d'envisager un possible transfert d'énergie de type FRET.

Malgré cela l'addition du complexe organométallique **[Ru]9** dans un mélange P3HT/PCBM n'a une nouvelle fois pas permis d'améliorer les performances photovoltaïques des dispositifs réalisés. Les différentes caractérisations et analyses réalisées laissent supposer que le complexe **[Ru]9** jouerait un rôle de piège à électron, diminuant la J_{SC} et donc le rendement de conversion.

Néanmoins, il semblerait intéressant de poursuivre l'étude de ce type chromophores qui présentent des caractéristiques optiques et électroniques tout à fait appropriées pour une utilisation en cellule solaire organique. Il semble nécessaire de mener des études plus approfondies des dispositifs afin de comprendre l'origine des faibles valeurs de densité de courant obtenues. Comme il s'agit, avec le chromophore développé par Colombo et al.,^[16] des seules structures de ce type étudiées jusqu'à présent, il reste encore de nombreuses possibilités de design moléculaire envisageables, par exemple en modifiant les parties acceptrices, le motif central ou les éléments espaceurs. Par ailleurs il est encore possible d'associer le chromophore **[Ru]9** avec d'autres matériaux accepteurs ou d'optimiser la morphologie de la couche active en appliquant d'autres conditions de traitement.

III.5 – Références bibliographiques

- [1] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [2] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, et al., *Science* **2018**, *361*, 1094–1098.
- [3] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.
- [4] Y. Shao, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2841–2844.
- [5] N. C. Giebink, Y. Sun, S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2006**, *7*, 375–386.
- [6] D. Holten, M. Gouterman, W. W. Parson, M. W. Windsor, M. G. Rockley, *Photochem. Photobiol.* **1976**, *23*, 415–423.
- [7] N. S. Baek, S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, K.-S. Chen, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5734–5736.
- [8] W.-Y. Wong, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 4495–4510.
- [9] W.-Y. Wong, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 14–24.
- [10] W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1246–1256.
- [11] F. Guo, Y.-G. Kim, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 1887–1889.
- [12] X.-Z. Wang, W.-Y. Wong, K.-Y. Cheung, M.-K. Fung, A. B. Djurišić, W.-K. Chan, *Dalton Trans.* **2008**, *0*, 5484–5494.
- [13] F.-R. Dai, H.-M. Zhan, Q. Liu, Y.-Y. Fu, J.-H. Li, Q.-W. Wang, Z. Xie, L. Wang, F. Yan, W.-Y. Wong, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 1502–1511.
- [14] X. Zhao, C. Piliago, B. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2325–2332.
- [15] C. V. Kumar, L. Cabau, E. N. Koukaras, A. Sharma, G. D. Sharma, E. Palomares, *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 16287–16301.
- [16] A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, L. Falciola, S. Luzzati, D. Kotowski, *Organometallics* **2011**, *30*, 1279–1282.

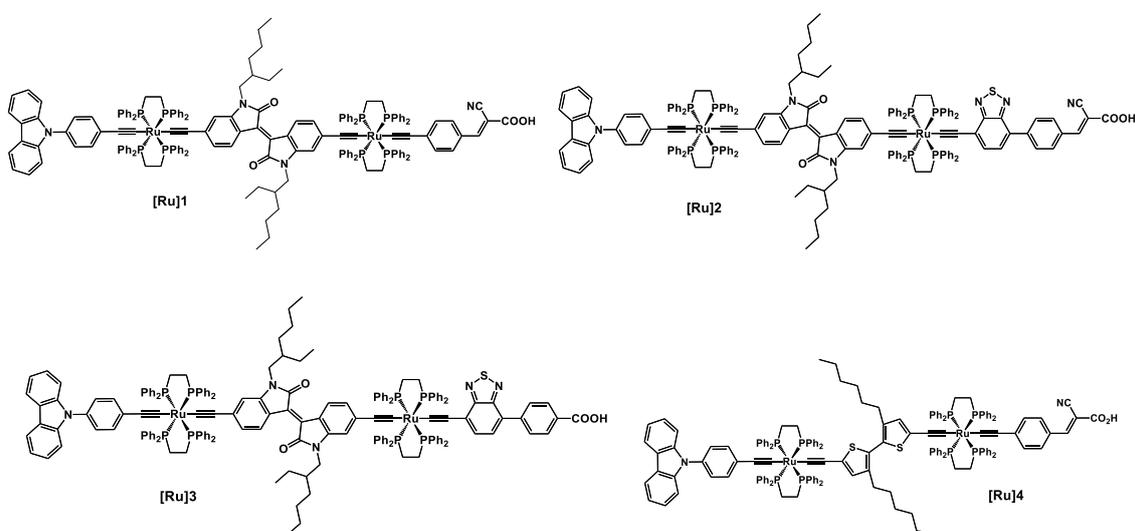
- [17] C. McDowell, M. Abdelsamie, K. Zhao, D.-M. Smilgies, G. C. Bazan, A. Amassian, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501121.
- [18] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3408–3418.
- [19] M. Wright, R. Lin, M. J. Y. Tayebjee, G. Conibeer, *Sol. RRL* **2017**, *1*, 1700035.
- [20] A. Pivrikas, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1226–1237.
- [21] J. A. Love, C. M. Proctor, J. Liu, C. J. Takacs, A. Sharenko, T. S. van der Poll, A. J. Heeger, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5019–5026.
- [22] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184–187.
- [23] W. L. Leong, G. C. Welch, J. Seifert, J. H. Seo, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 356–363.
- [24] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 153–161.
- [25] Y. J. Kim, T. K. An, C. E. Park, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 13173–13182.
- [26] J. Min, X. Jiao, I. Ata, A. Osvet, T. Ameri, P. Bäuerle, H. Ade, C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502579.
- [27] K. Gao, W. Deng, L. Xiao, Q. Hu, Y. Kan, X. Chen, C. Wang, F. Huang, J. Peng, H. Wu, et al., *Nano Energy* **2016**, *30*, 639–648.
- [28] C. McDowell, M. Abdelsamie, K. Zhao, D.-M. Smilgies, G. C. Bazan, A. Amassian, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501121.
- [29] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D. M. Bassani, L. Servant, H. Aziz, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300752.
- [30] T. Ameri, P. Khoram, J. Min, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4245–4266.
- [31] J. Zhang, Y. Zhang, J. Fang, K. Lu, Z. Wang, W. Ma, Z. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8176–8183.
- [32] P.-L. M. Brunner, J. D. Wuest, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55*, 1479–1493.
- [33] A. Kokil, A. M. Poe, Y. Bae, A. M. Della Pelle, P. J. Homnick, P. M. Lahti, J. Kumar, S. Thayumanavan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9920–9924.
- [34] Q. An, F. Zhang, L. Li, J. Wang, J. Zhang, L. Zhou, W. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6537–6544.
- [35] J.-L. Fillaut, J. Perruchon, P. Blanchard, J. Roncali, S. Golhen, M. Allain, A. Migalska-Zalas, I. V. Kityk, B. Sahraoui, *Organometallics* **2005**, *24*, 687–695.
- [36] J.-L. Song, P. Amaladass, S.-H. Wen, K. K. Pasunooti, A. Li, Y.-L. Yu, X. Wang, W.-Q. Deng, X.-W. Liu, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 127–136.
- [37] B. W. Larson, J. B. Whitaker, X.-B. Wang, A. A. Popov, G. Rumbles, N. Kopidakis, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14958–14964.
- [38] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, T. Riedl, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1437–1444.
- [39] H. Cha, J. Wu, A. Wadsworth, J. Nagitta, S. Limbu, S. Pont, Z. Li, J. Searle, M. F. Wyatt, D. Baran, et al., *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701156.
- [40] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, W. R. Mateker, T. Heumueller, J. Rivnay, R. Noriega, Z. M. Beiley, E. T. Hoke, A. Salleo, M. D. McGehee, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 663–668.
- [41] T. Heumueller, W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, K. Vandewal, J. A. Bartelt, T. M. Burke, T. Ameri, C. J. Brabec, M. D. McGehee, *Energy Env. Sci* **2014**, *7*, 2974–2980.
- [42] B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482.
- [43] Z. Du, W. Chen, Y. Chen, S. Qiao, X. Bao, S. Wen, M. Sun, L. Han, R. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15904–15911.

- [44] J. Min, N. S. Güldal, J. Guo, C. Fang, X. Jiao, H. Hu, T. Heumüller, H. Ade, C. J. Brabec, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18101-18110.
- [45] L. Li, Y. Huang, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 2144–2150.
- [46] E. Destouesse, S. Chambon, S. Courtel, L. Hirsch, G. Wantz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24663–24669.
- [47] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44–48.
- [48] T. Ameri, J. Min, N. Li, F. Machui, D. Baran, M. Forster, K. J. Schottler, D. Dolfen, U. Scherf, C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1198–1202.
- [49] L. Ke, N. Gasparini, J. Min, H. Zhang, M. Adam, S. Rechberger, K. Forberich, C. Zhang, E. Spiecker, R. R. Tykwinski, et al., *J Mater Chem A* **2017**, *5*, 2550–2562.
- [50] J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M. Y. Sfeir, E. A. Bielinski, S. Tomasulo, M. L. Lee, N. Hazari, A. D. Taylor, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 479–485.
- [51] A. A. Mohapatra, V. Kim, B. Puttaraju, A. Sadhanala, X. Jiao, C. R. McNeill, R. H. Friend, S. Patil, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4874–4882.
- [52] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 138–146.
- [53] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617–1622.
- [54] T. Yamanari, T. Taima, K. Hara, K. Saito, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2006**, *182*, 269–272.
- [55] T. J. Savenije, J. E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1260–1266.
- [56] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 158–164.
- [57] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1071–1078.
- [58] T. M. Clarke, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 4029–4035.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de recherche était de synthétiser et caractériser de nouveaux chromophores organométalliques de type « push-pull » et de les évaluer en cellules solaires à colorant et à hétérojonction volumique. Ce travail de thèse a été mené selon deux axes de recherche.

Le premier a consisté à synthétiser et caractériser en cellules solaires à colorant quatre nouveaux complexes organométalliques avec deux centres métalliques de type Ru-diacétylure et un espaceur central (EC) à caractère électroattracteur comme l'isoindeigo ou à caractère électrodonneur comme le bithiophène, de structure D- π -[M]-EC-[M]- π -A, dans le but d'obtenir des chromophores à caractère panchromatique.



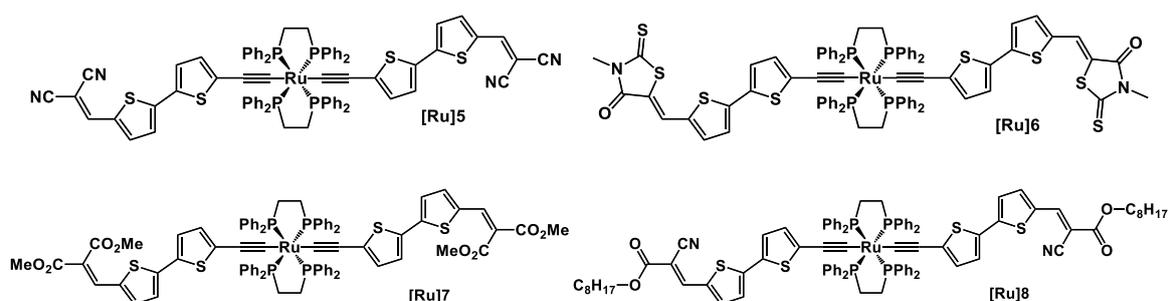
Une étude des propriétés optiques de ces chromophores a montré que ce type de structure permettait d'obtenir des colorants présentant une gamme d'absorption très large, à caractère panchromatique, grâce à la présence de plusieurs bandes d'absorption à de hautes valeurs de longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 680 - 750 \text{ nm}$; pour les chromophores **[Ru]1-[Ru]3**), avec des coefficients d'extinction molaire élevés ($\epsilon = 35000 - 66000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La caractérisation des propriétés électroniques a montré que les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO sont favorables pour une utilisation en cellule DSSC.

Les études photovoltaïques ont montré que les chromophores se greffent convenablement sur la couche de TiO_2 , conduisant à des couches actives absorbant fortement dans le visible. Les dispositifs ont fait l'objet d'optimisations et leurs performances ont été évaluées pour différentes concentrations en additif ou co-adsorbant, différentes épaisseurs de couches actives ou encore différentes compositions d'électrolyte ou différents médiateurs rédox. Malgré des propriétés optiques et électroniques très intéressantes et prometteuses, les

performances ont atteint des valeurs beaucoup moins élevées qu'attendu, pour un maximum de 0,80 % obtenu avec le chromophore **[Ru]1**. De plus, alors que les chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3** présentent des propriétés d'absorption plus avantageuses, le rendement maximum est de 0,48 % avec **[Ru]3** dans des conditions similaires. Une mauvaise régénération du colorant peut être la cause de performances aussi basses, pouvant être due à un phénomène inattendu modifiant les performances photovoltaïques à chaque mesure, mais sur lequel nous n'avons pas pu conclure quant à son origine. Le chromophore **[Ru]4** constitué d'un motif central bithiophène permet d'atteindre un rendement légèrement supérieur de 1,09 %, mais toujours assez faible à cause de propriétés d'absorptions très limitées dans le visible. Il semble cependant ne pas subir de variations de performances lors des mesures, ce qui peut laisser penser que le phénomène observé serait lié au motif isoindigo.

Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne l'accessibilité à des structures conjuguées plus longues avec un motif absorbeur de lumière intermédiaire et un second motif Ru-diacétylure en tant que relai d'électrons. Des caractérisations plus poussées pourraient servir à mieux comprendre le phénomène photo-électrochimique rencontré. Cela permettrait d'envisager l'étude de nouveaux chromophores organométalliques bimétalliques, en modifiant la nature du motif central absorbeur de lumière auxiliaire, et/ou des différents groupements des parties donneuses ou acceptrices d'électrons.

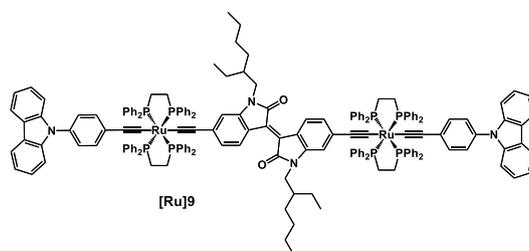
La deuxième partie de ce travail de recherche a été tout d'abord la synthèse et l'étude de quatre nouveaux complexes organométalliques présentant un seul centre métallique $[Ru(dppe)_2]$ pour une utilisation en tant que matériau donneur dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique, ce qui n'a jusqu'à présent jamais été rapporté dans la littérature. Nous avons gardé une structure symétrique générale de type A-[Ru]-A et étudié l'influence de la modification du groupement accepteur (A) sur les propriétés optiques et électroniques.



Des propriétés optiques ($\lambda_{\text{max}} = 530 - 640 \text{ nm}$; $\epsilon = 60000 - 73000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et électroniques intéressantes ($E_{\text{OX1}} = 0,65 - 0,74 \text{ V}$) en ont fait de bons candidats pour une utilisation en cellules solaires BHJ. Le rendement maximal obtenu avec cette série de complexes organométalliques est de 0,49 %, avec le chromophore **[Ru]6** portant des groupements méthylrhodanine, en association avec le matériau accepteur **PC60BM**, dans un dispositif à structure conventionnelle et un recuit thermique. Cette faible valeur de rendement est notamment due des valeurs de densité de courant J_{SC} faibles (inférieures à 3 mA.cm^{-2}) à cause d'une morphologie peu favorable aux transferts de charges.

Il serait intéressant de caractériser plus en détails le mode d'organisation de la couche active avec ce type de composés afin de déterminer les meilleures conditions de fabrication. Il pourrait être aussi intéressant d'étudier d'autres types de groupements espaceurs et donneurs, et d'associer ces complexes à d'autres matériaux accepteurs. Le chromophore **[Ru]7** présentant un niveau de LUMO plus élevé pourrait être un bon candidat comme co-absorbeur de lumière en mélange avec un autre matériau donneur à plus faible bandgap, les deux matériaux ayant une gamme d'absorption complémentaire.

Pour finir nous avons étudié et synthétisé un nouveau chromophore organométallique constitués de deux centres métalliques $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, avec une structure similaire aux dérivés présentés dans le chapitre II.



Ce nouveau composé présente également une très forte absorption dans le visible, avec une gamme d'absorption très large s'étendant jusqu'à près de 900 nm, cependant il présente un défaut d'absorption entre 400 - 600 nm environ. Une étude comparative de cellules solaires organiques en structure directe et inverse, avec le chromophore **[Ru]9** en association avec le **PCBM** C60 et C70, nous a permis d'atteindre 0,49 % de rendement de conversion en dispositif inverse avec le **PC70BM** comme matériau accepteur et un traitement par recuit thermique. Nous avons mené une étude sur la morphologie de la couche active en réalisant un traitement par « solvant vapor annealing » ou bien en ajoutant des additifs structurants, dans la solution de dépôt de la couche active.

Enfin nous avons testé l'utilisation du chromophore **[Ru]9** comme additif dans une matrice polymère (**P3HT**), afin d'élargir la gamme d'absorption du dispositif et d'influer sur la morphologie de la couche active, le complexe **[Ru]9** pouvant servir de relai d'électron et faciliter les transferts de charges. Néanmoins, les différentes caractérisations et analyses réalisées laissent supposer que le complexe **[Ru]9** joue un rôle de piège à électron, diminuant la photogénération de courant et donc le rendement de conversion.

Il serait tout aussi intéressant de caractériser plus en détails l'organisation de la couche active afin de déterminer au mieux un protocole pour la réalisation des dispositifs. Il peut être envisagé d'associer ce colorant à d'autres matériaux accepteurs, dans le but d'obtenir une morphologie plus avantageuse notamment pour les transferts de charges. Ce chromophore ainsi que les dérivés monométalliques présentés dans ce manuscrit ont permis d'atteindre des rendements plus élevés que ceux observés lors des travaux réalisés par Colombo et al.^[1] Comme il s'agit des seules structures de ce type étudiées jusqu'à présent dans des cellules solaires organiques, il reste encore de nombreuses possibilités de design moléculaire envisageables, par exemple en modifiant les parties acceptrices, le motif central ou les éléments espaceurs.

Références bibliographiques

- [1] A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, R. Ugo, L. Falciola, S. Luzzati, D. Kotowski, *Organometallics* **2011**, *30*, 1279–1282.

EXPERIMENTAL PART

1 - Synthesis

1.1 - Materials and methods

All reagents were obtained from commercially available sources and used without further purification. Solvents were dried from appropriate drying agents (sodium for toluene and tetrahydrofuran; calcium hydride for dichloromethane, chloroform and methanol) and freshly distilled before use. Malononitrile (**26**) was purchased from Acros Organics, dimethyl malonate (**34**) from Alfa Aesar and 2-ethylhexyl cyanoacetate (**35**) from TCI. The compounds **1**,^[1,2] **4**,^[3] **6**,^[4] **7**,^[5] **11**,^[6] **14**,^[7] **17**,^[7] **19**,^[8] **23**,^[9] **27**^[9] were synthesized according to literature procedures.

¹H NMR and ¹³C NMR analyses were performed on Bruker Avance I 300, Avance III 300, Avance II 400 and Avance III 600 spectrometers. Chemical shift values are given in ppm with reference to solvent residual signals.

HR-MS and MS analyses:

Electrospray (ESI): Mass spectra were performed by the IECB, and CESAMO (Bordeaux, France) on a QStar Elite mass spectrometer (Applied Biosystems). The instrument is equipped with an ESI source and spectra were recorded in the negative/positive mode. The electrospray needle was maintained at 4500 V and operated at room temperature. Samples were introduced by injection through 20 µL sample loop into 400 µL/min flow of methanol from the LC pump.

MALDI: MALDI-MS spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France) on a Voyager mass spectrometer (Applied Biosystems). The instrument is equipped with a pulsed N₂ laser (337 nm) and a time-delayed extracted ion source. Spectra were recorded in the positive-ion mode using the reflectron and with an accelerating voltage of 20 kV. Samples were dissolved in CH₂Cl₂ at 10 mg/mL. the DCTB matrix (T-2-(3-(4-t-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propénylidène)malononitrile) solution was prepared by dissolving 10 mg in 1 mL of CH₂Cl₂. A MeOH solution of cationisation agent (NaI, 10 mg/mL) was also prepared. The solutions were combined in a 10:1:1 volume ration of matrix to sample to cationisation agent. One to two microliters of the obtained solution was deposited onto the sample target and vacuum-dried

Field desorption: (FD) spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France). The measurements were carried out on a TOF mass spectrometer AccuTOF GCV using an FD emitter with an emitter voltage of 10kV. One to two microliters solution of the compound is deposited on a 13 µm emitter wire.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum100 spectrometer using KBR pellets.

UV-visible absorption spectra were recorded on UV-1650PC SHIMADZU spectrophotometer.

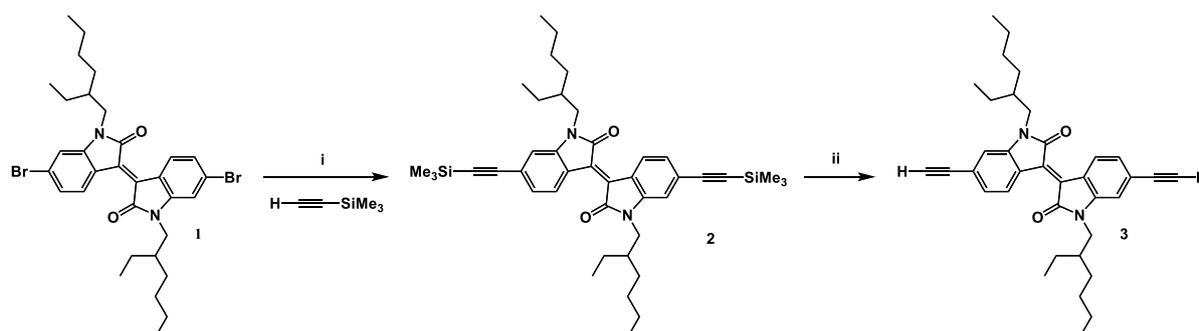
Cyclic voltammetry analyses were performed using a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT100 and a three-electrode system (working electrode: Pt disc; reference electrode: Ag/AgCl, calibrated with decamethylferrocene as internal reference for dyes [Ru]1-[Ru]9; counter electrode: Pt) with 0.1 M of Bu₄NPF₆ as salt support.

DFT and TD-DFT calculations for [Ru]1-[Ru]4 were performed by Dr. Laurent Ducasse (ISM, Bordeaux) with Gaussian09. B3LYP/LANL2DZ optimized geometries in vacuo conditions were used to perform TD-DFT calculations using the LANL2DZ basis set together with the PBW1K XC containing 42.8% of exchange, while taking into account the solvent within the integral equation formalism of the polarizable continuum model (IEF-PCM).

Action spectra of incident photo-to-current conversion efficiency (IPCE) were realized using a Xe lamp associated with a monochromator (Triax 180, Jobin Yvon) to select and increment wavelength irradiation to the cell. No bias was employed to illuminate the cell. The current produced was measured by steps of 5 nm after 2 s of radiation exposure with a Keithley 6487 picoammeter in order to be in steady state conditions. The incident photon flux was measured with 6-in. diameter calibrated integrated sphere and a silicon detector.

AFM pictures were recorded on a VEECO di-Innova atomic force microscope with a OLYMPUS OMCL-AL160TS-R3 cantilever in tapping mode, or on a Dimension ICON (Brücker) atomic force microscope with a SCANALYST-Air cantilever in PeakForce Tapping[®] mode.

1.2 – Synthetic route to the new dyes [Ru]1-[Ru]4

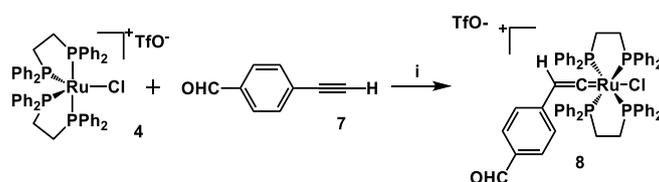


Scheme 1: Synthetic route to **compound 3**. i) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N. ii) K₂CO₃, MeOH.

6,6'-ditrimethylsilyl-N,N'-(2-ethylhexyl)-isoindigo (2): To a solution of 6,6'-dibromo-N,N'-(2-ethylhexyl)-isoindigo (**1**) (3.094 g, 4.8 mmol, 1 equiv.), PdCl₂(PPh₃)₂ (56.1g, 0.08 mmol, 16.67%) and CuI (302 mg, 1.58 mmol, 33%) in dry Et₃N (375 mL) and under inert atmosphere, trimethylsilyl acetylene (2.71 mL, 19.2 mmol, 1.2 equiv.) was added. The resulting suspension was stirred for 1h30 at reflux. After removal of the solvent, the crude product was purified on a silica gel column (petroleum ether/ethyl acetate (97.5:2.5, v/v)) to afford **2** as a red solid (1.84 g, 2.70 mmol) in 56% yield. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.09 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H), 7.12

(dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 2H), 6.80 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 2H), 3.65 (m, 4H), 1.87 (m, 2H), 1.34 (m, 16H), 0.91 (m, 12H), (s, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.3, 145.2, 133.1, 129.6, 126.9, 126.3, 122.0, 111.2, 105.4, 98.0, 44.46, 37.5, 30.7, 28.7, 24.2, 23.2, 14.2, 10.8, -0.05$. FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}} = 2151$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} = 1689$ cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}} = 862\text{-}847$ cm^{-1} .

6,6'-diethynyl-N,N'-(2-ethylhexyl)-isoindigo (3): To a solution of **2** (1.84 g, 2.70 mmol, 1 equiv.) in dry methanol (100 mL) and under inert atmosphere, K_2CO_3 (75 mg, 0.54 mmol, 0.2 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred for 18h at room temperature. The reaction mixture was then poured into water (200 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness to afford **3** as a red powder (1.33 g, 2.49 mmol) in 92% yield. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.14$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 2H), 7.18 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 0.9$ Hz, 2H), 3.66 (m, 4H), 3.29 (s, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.36 (m, 16H), 0.95 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 6H), 0.91 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.2, 145.2, 133.2, 129.8, 126.4, 125.9, 122.2, 111.4, 84.0, 80.2, 44.5, 37.6, 30.7, 28.7, 24.1, 23.2, 14.2, 10.8$. FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=C-H}} = 3288$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}} = 2014$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} = 1691$ cm^{-1} .



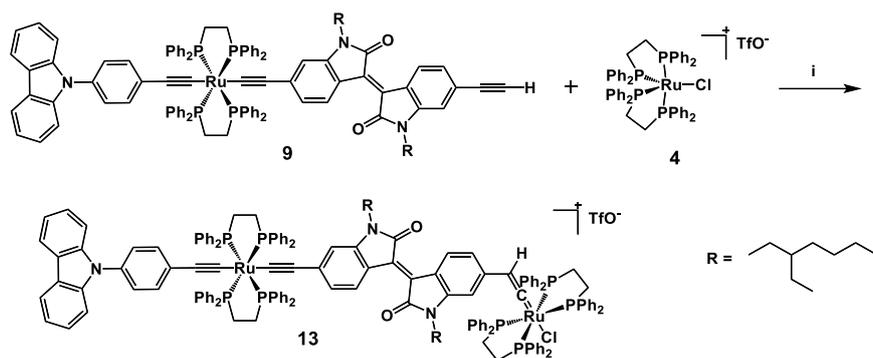
Scheme 2: Synthetic route to **compound 8**. i) CH_2Cl_2 .

Compound 8: In a Schlenk flask under inert atmosphere, **4** (1.08 g, 1 mmol, 1 equiv.) and **7** (130.1 mg, 2.0 mmol, 2 equiv.) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (60 mL), the mixture was stirred at room temperature for 24h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled pentane (2x50 mL). Slow crystallization from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure complex **7** as dark brownish-green crystals (967.5 mg, 0.798 mmol) in 80% yield. ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.04$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.62$ (s, 1H), 7.37-7.01 (m, 40H), 6.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 2H), 5.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 2H), 5.13 (m, 1H), 2.96 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 352.7, 191.4, 134.7, 134.5, 134.3, 133.8, 133.1, 132.0, 131.9, 131.8, 131.6, 129.8, 129.4, 128.7, 122.7, 120.6, 109.8, 29.3$.

Compound 10 : The same procedure for **10** was applied using **8** (218 mg, 0.18 mmol, 1 equiv.), **9** (306 mg, 0.18 mmol, 1 equiv.), NaPF₆ (60 mg, 0.36 mmol, 2 equiv.), CH₂Cl₂ (40 mL) and Et₃N (0.1 mL, 0.72 mmol, 4 equiv.). Pure **10** was obtained as a blue solid in 66% yield (325 mg, 0.12 mmol). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃): δ = 52.60 (s, P_(dpppe)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.90 (s, 1H), 8.94 (m, 3H), 8.17 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.66-6.92 (m, 80H), 6.71 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.99 (m, 2H), 3.61 (m, 4H), 2.69 (m, 18H), 1.87 (m, 2H), 1.30 (m, 16H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 191.8, 169.5, 145.3, 141.6, 137.3, 134.8, 134.7, 134.5, 133.4, 133.1, 132.1, 131.6, 130.8, 129.5, 128.8, 127.8, 126.7, 126.4, 123.9, 120.7, 120.2, 118.6, 110.5, 109.7, 44.6, 38.2, 32.0, 31.3, 30.3, 29.3, 24.5, 23.9, 14.5, 11.0.

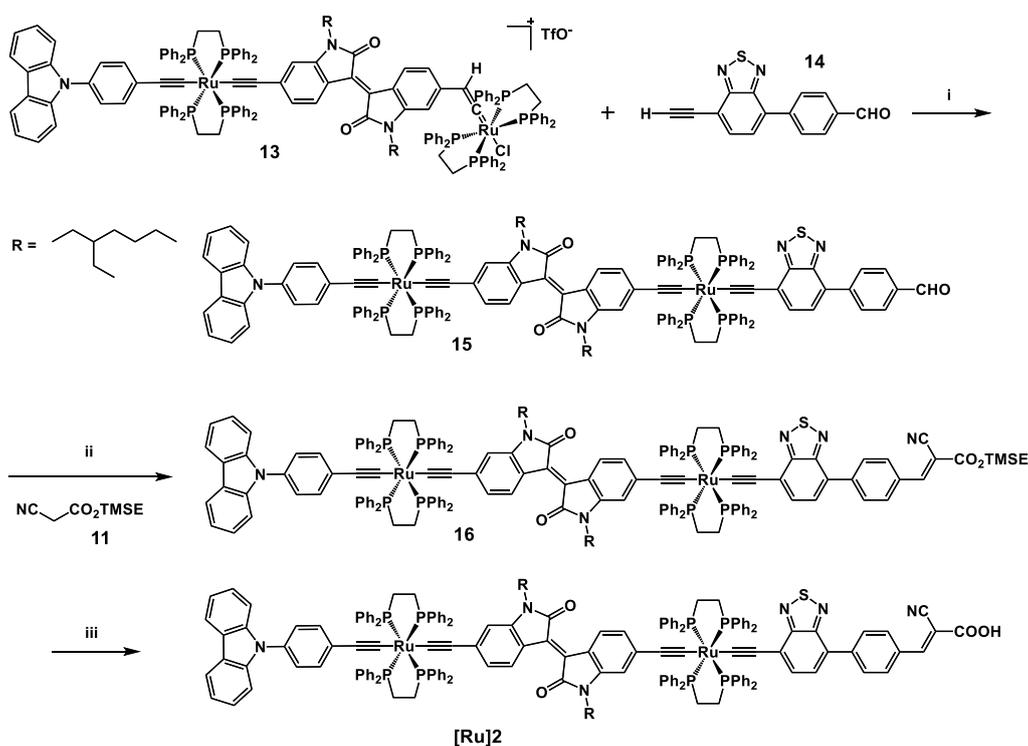
Compound 12 : To a solution of **10** (260 mg, 0.09 mmol, 1 equiv.) and **11** (33 mg, 0.18 mmol, 2 equiv.) in dry CHCl₃ (30) and under inert atmosphere, was added piperidine (35 μL, 0.36 mmol, 4 equiv.). The reaction mixture was stirred at 65°C or 24h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. Precipitation from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **12** as a green solid in 44% yield (116 mg, 0.04 mmol). ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.62 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.95 (m, 2H), 8.16 (m, 2H), 7.83 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.62-6.96 (m, 80H), 6.74 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 6.57 (m, 2H), 6.13 (m, 2H), 4.42 (m, 2H), 3.60 (m, 4H), 2.73 (m, 16H), 1.33 (m, 16H), 1.16 (m, 2H), 0.91 (m, 12H), 0.12 (s, 9H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 198.8, 169.8, 164.1, 164.1, 154.5, 147.8, 145.3, 144.5, 141.6, 137.5-137.0, 134.8, 134.7, 134.4, 133.4, 133.1, 132.9, 132.3, 132.1, 131.8, 131.7, 131.1, 130.9, 129.6, 129.5, 129.4, 128.8, 127.8, 126.7, 126.7, 126.4, 125.6, 125.1, 123.9, 123.7, 121.0, 120.7, 120.2, 117.4, 110.5, 110.0, 109.7, 65.7, 65.2, 44.6, 38.2, 31.9, 31.1, 29.6, 29.3, 24.5, 23.9, 23.7, 17.9, 17.8, 14.5, 14.4, 11.0, 10.9, 1.33, -1.2.

Compound [Ru]1 : To a solution of **12** (132 mg, 0.046 mmol, 1 equiv.) in dry THF (13 mL) and under inert atmosphere was added TBAF (1M sol. In THF, 60 μL, 0.060 mmol, 1.3 equiv.). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After removal solvent the resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ and thoroughly washed with degassed citric acid aqueous solution (10% m) and pure water. The organics were evaporated to dryness and the solid was further washed with pentane. Slow recrystallisation from CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **[Ru]1** as a green powder in 93% (119 mg, 0.043 mmol). ³¹P NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.63 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.98 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 8.21 (d, 7.7 Hz, 2H), 8.15 (s, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.83 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.59 -7.03 (m, 80H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 6.58 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H), 6.16 (s, 1H), 6.00 (m, 1H), 3.65 (m, 4H), 3.25 (m, 1H), 2.97 (m, 2H), 2.76 (m, 16H), 1.34 (m, 16H), 0.91 (m, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 169.8, 145.2, 141.6, 137.4, 137.4, 134.9, 134.8, 134.7, 134.4, 133.4, 133.1, 132.1, 131.7, 131.6, 130.7, 130.5, 129.6, 129.5, 129.4, 128.8, 126.7, 126.4, 123.9, 123.7, 120.7, 120.2, 110.5, 109.7, 59.4, 44.5, 38.2, 31.9, 31.3, 30.3, 29.6, 29.3, 24.5, 23.9, 20.3, 14.5, 11.5, 10.8. HR-MS ESI+ (m/z) : 2790.79833 [M]⁺ (calcd. : 2790.79579 for [C₁₇₂H₁₅₄N₄O₄P₈Ru₂]⁺).



Scheme 4 : Synthetic route to **compound 16**. i) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂.

Compound 13 : In a Schlenk flask under inert atmosphere, **4** (140 mg, 0.13 mmol, 1 equiv.) and **9** (220 mg, 0.13 mmol, equiv.) were dissolved in dry CH₂Cl₂ (20 mL), the mixture was stirred at room temperature for 24h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled pentane (2x50 mL). Slow crystallization from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure complex **13** as blue powder in 75% yield (273 mg, 0.098 mmol).



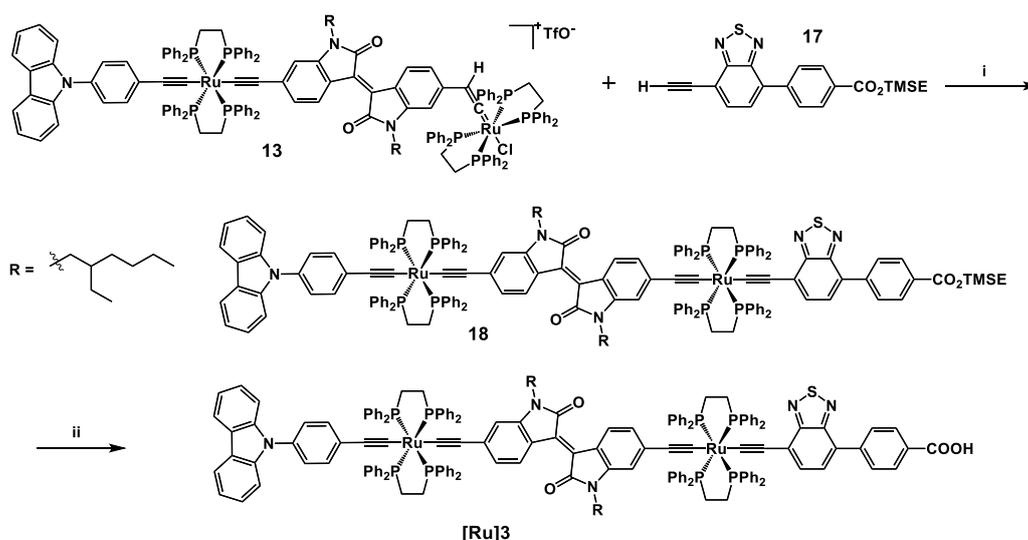
Scheme 5 : Synthetic route to **compound [Ru]2**. i) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂. ii) Pipéridine, CHCl₃. iii) TBAF, THF.

Compound 15 : To a solution of **13** (191 mg, 0.069 mmol, 1 equiv.), **14** (22 mg, 0.082 mmol, 1.2 equiv.) and NaPF₆ (24 mg, 0.14 mmol, 2 equiv.) in dry CH₂Cl₂ (15 mL) and under inert atmosphere, distilled Et₃N (28 μ L, 0.21 mmol, 3 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. The reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **18** as a blue solid in 69% yield (136 mg, 0.048

mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.82$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.10$ (s, 1H), 8.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H), 8.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H), 8.28, (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.69-7.05 (m, 74H), 2.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H), 6.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 6.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H), 6.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 3.61 (m, 4H), 3.05 (m, 4H), 2.75 (m, 8H), 1.85 (m, 2H), 1.32 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

Compound 16 : To a solution of **15** (140 mg, 0.049 mmol, 1 equiv.) and **11** (18 mg, 0.098 mmol, 2 equiv.) in dry CHCl_3 (30 mL) and under inert atmosphere, was added piperidine (19 μL , 0.20 mmol, 4 equiv). The reaction mixture was stirred at 65°C or 24h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **16** as a green solid in 93% yield (160 mg, 0.053 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.79$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.96$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 62$ Hz, 1H), 8.3 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, 2H), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.79-6.80 (m, 80H), 6.42 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 4.45, (m, 2H), 3.16 (m, 4H), 3.04 (m, 4H), 2.73 (m, 8H), 1.30 (m, 16H), 1.19 (m, 2H), 0.89 (m, 12H), 0.13 (9H).

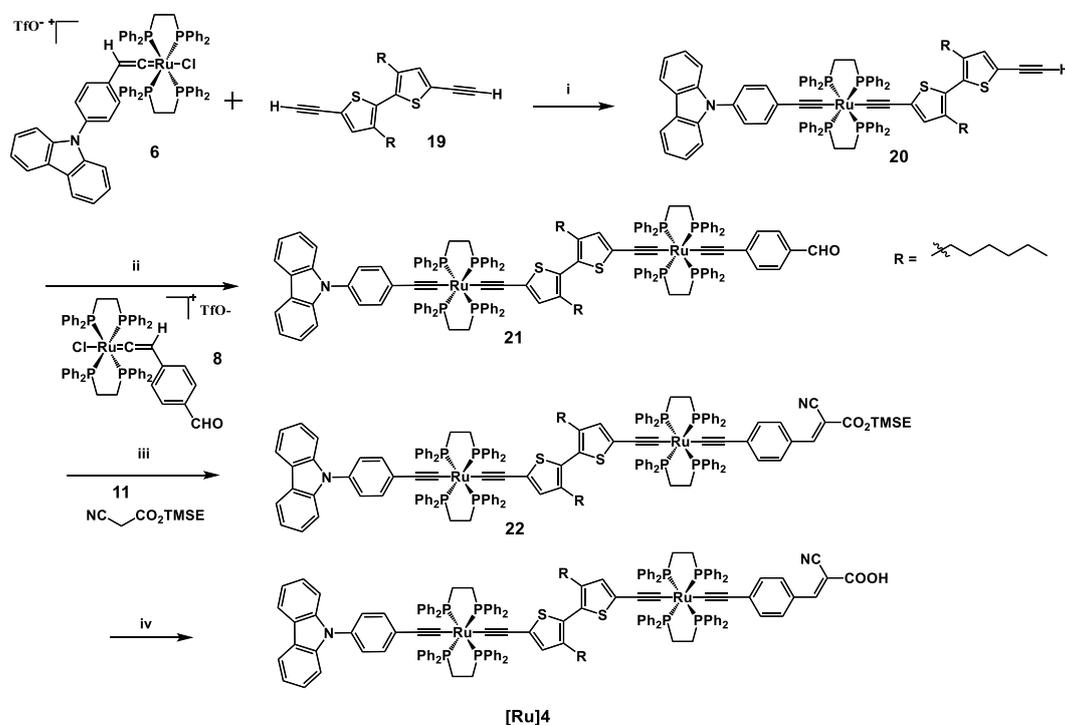
Compound [Ru]2 : To a solution of **16** (75 mg, 0,025 mmol, 1 equiv.) in dry THF (10 mL) and under inert atmosphere was added TBAF (1M sol. in THF, 32 μL , 0.032 mmol, 1.3 equiv.). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After removal solvent the resulting solid was dissolved in CH_2Cl_2 and thoroughly washed with degassed citric acid aqueous solution (10% m) and pure water. The organics were evaporated to dryness and the solid was further washed with pentane. Slow recrystallisation from CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **[Ru]2** as a blue powder in 77% (56 mg, 0.019 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.82$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.94$ (m, 1H), 8.6 (m, 4H), 8.16-6.79 (m, 80H), 6.12 (m, 1H), 5.98 (m, 1H), 5.87 (m, 1H), 3.60 (m, 4H), 3.17(m, 4H), 3.03 (m, 4H), 2.72 (m, 8H), 1.29 (m, 16H), 0.88 (m, 12H). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 2211 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2023 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1711 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1594 \text{ cm}^{-1}$.



Scheme 6 : Synthetic route to **compound [Ru]3**. i) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2 . ii) TBAF, THF.

Compound 18 : To a solution of **13** (246 mg, 0.088 mmol, 1 equiv.), **17** (40 mg, 0.11 mmol, 1.2 equiv.) and NaPF₆ (30 mg, 0.18 mmol, 2 equiv.) in dry CH₂Cl₂ (48 mL) and under inert atmosphere, distilled Et₃N (27 μL, 0.26 mmol, 4 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 72h. The reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **18** as a blue solid in 45% yield (118 mg, 0.40 mmol). ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.85 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.95 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 8.17 (m, 3H), 7.69-7.03 (m, 72H), 6.79 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 8H), 6.59 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 6.55 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 6.41 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 4.47 (m, 2H), 3.60 (m, 4H), 3.04 (m, 4H), 2.75 (m, 8H), 1.85 (m, 2H), 1.32 (m, 16H), 1.20 (m, 2H), 0.90 (m, 12H), 0.13 (s, 9H).

Compound [Ru]3 : To a solution of **18** (70 mg, 0,023 mmol, 1 equiv.) in dry THF (10 mL) and under inert atmosphere was added TBAF (1M sol. in THF, 31 μL, 0.031 mmol, 1.3 equiv.). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After removal solvent the resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ and thoroughly washed with degassed citric acid aqueous solution (10% m) and pure water. The organics were evaporated to dryness and the solid was further washed with pentane. Slow recrystallisation from CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **[Ru]3** as a blue powder in 76% (51 mg, 0.018 mmol). ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.79 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.96 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H), 8.22 (m, 3H), 7.69-6.80 (m, 80H), 6.55 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H), 6.44, (d, ³J_{HH} = 17.4 Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 3.61 (m, 4H), 3.05 (m, 4H), 2.75 (m, 8H), 1.85 (m, 2H), 1.32 (m, 16H), 0.89 (m, 12H).



Scheme 7 : Synthetic route to **compound [Ru]4**. i) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂. ii) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂. iii) pipéridine, CHCl₃. iv) TBAF, THF.

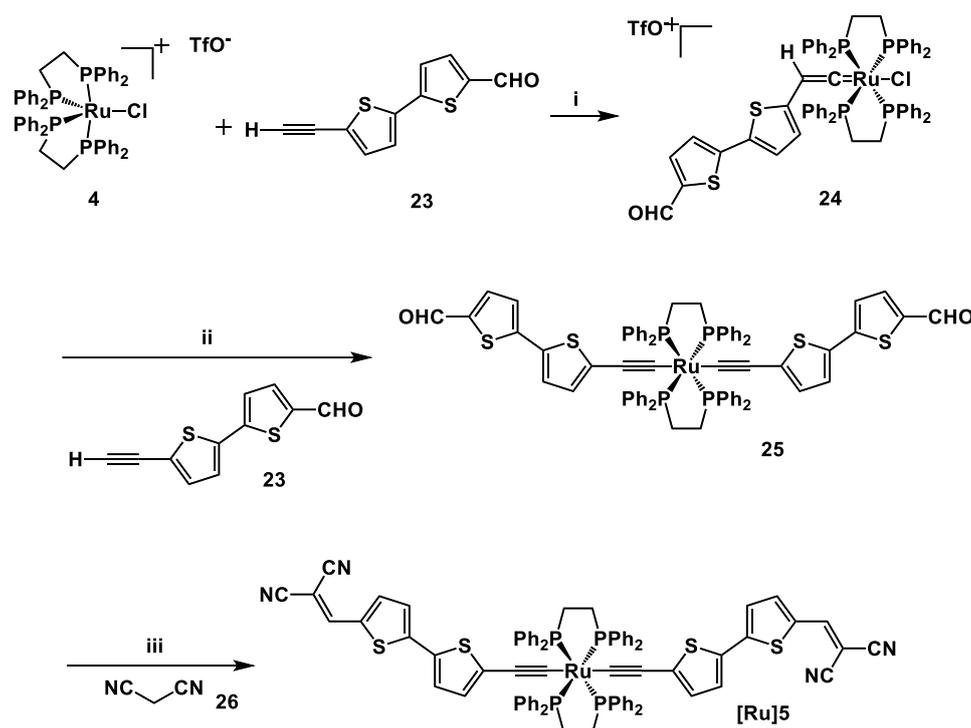
Compound 20 : To a solution of **6** (202 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.), **19** (172 mg, 0.45 mmol, 3 equiv.) and NaPF₆ (172 mg, 0.3 mmol, 2 equiv.) in dry CH₂Cl₂ (20 mL) and under inert atmosphere, distilled Et₃N (84 μL, 0.60 mmol, 4 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. The reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **20** as a yellow solid in 70% yield (162 mg, 0.10 mmol). ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 53.44 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.16 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.70 (m, 8H), 7.46-7.02 (m, 42H), 6.92 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 6.10 (s, 1H), 3.38 (s, 1H), 2.64 (8H), 2.45 (m, 4H), 1.28 (m, 10H), 0.88 (m, 12H).

Compound 21 : The same procedure for **20** was applied using **8** (97 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.), **23** (124 mg, 0.18 mmol, 1 equiv.), NaPF₆ (27 mg, 0.16 mmol, 2 equiv.), CH₂Cl₂ (20 mL) and Et₃N (45 μL, 0.32 mmol, 4 equiv.). Pure **21** was obtained as a blue solid in 51% yield (105 mg, 0.041 mmol). ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 53.46 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.91 (s, 1H), 8.20 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.72-7.02 (m, 90H), 6.81 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.30 (m, 1H), 2.71 (m, 16H), 1.72 (m, 4H), 1.46 (m, 10H), 0.99 (m, 12H).

Compound 22 : To a solution of **21** (80 mg, 0.031 mmol, 1 equiv.) and **11** (11 mg, 0.062 mmol, 2 equiv.) in dry CHCl₃ (10 mL) and under inert atmosphere, was added piperidine (12 μL, 0.12 mmol, 4 equiv.). The reaction mixture was stirred at 65°C for 48h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **22** as an orange solid in 41% yield (35 mg, 0.013 mmol). ³¹P NMR (242 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.32 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.20 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.69-7.01 (m, 90H), 6.27 (m, 2H), 4.41 (m, 2H), 2.66 (m, 16H), 1.68 (m, 4H), 1.35 (m, 10H), 0.95 (m, 12H), 0.88 (m, 2H), 0.08 (s, 9H).

Compound [Ru]4 : To a solution of **22** (30 mg, 0.011 mmol, 1 equiv.) in dry THF (10 mL) and under inert atmosphere was added TBAF (1M sol. in THF, 14 μL, 0.014 mmol, 1.3 equiv.). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After removal solvent the resulting solid was dissolved in CH₂Cl₂ and thoroughly washed with degassed citric acid aqueous solution (10% m) and pure water. The organics were evaporated to dryness and the solid was further washed with pentane. Slow recrystallisation from CH₂Cl₂/pentane mixture afforded pure **[Ru]4** as a yellow powder in 90% (26 mg, 0.010 mmol). ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.30 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.17 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.69-7.00 (m, 90H), 6.27 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H), 2.65 (m, 16H), 1.67 (m, 4H), 1.27 (m, 10H), 0.95 (m, 12H).

1.2 – Synthetic route to the new dyes [Ru]5-[Ru]9



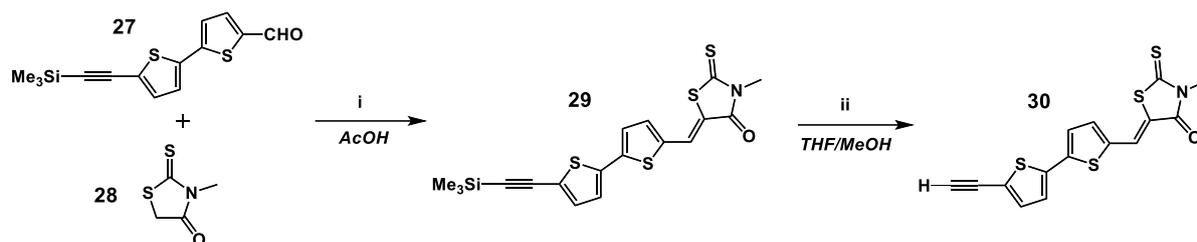
Scheme 8: Synthetic route to **compound [Ru]5**. i) CH_2Cl_2 . ii) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2 ; iii) Et_3N , CHCl_3

Compound 24: In a Schlenk flask under inert atmosphere, **4** (0.54 g, 0.5 mmol, 1 equiv.) and **23** (131 mg, 0.6 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (30 mL), the mixture was stirred at room temperature for 24h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled pentane (2x50 mL). Slow crystallization from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure complex **24** as dark brownish-yellow crystals (630.7 mg, 0.485 mmol) in 97% yield. ^{31}P NMR (121 Hz, CDCl_3): $\delta = 35.47$ (s). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.80$ (s, 1H), 7.64 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ Hz, 1H), 7.40-7.29 (m, 24H), 7.18-7.14 (m, 16H), 6.93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4$, 1H), 6.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$, 1H), 5.64 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$, 1H); 3.94 (m, 1H); 2.98 (m, 4H); 2.78 (m, 4H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) 355.1, 182.8, 146.5, 141.7, 137.9, 134.5, 134.3, 133.0, 132.0, 131.5, 131.4, 129.4, 129.3, 128.6, 128.5, 128.0, 127.8, 126.7, 126.3, 126.2, 124.1, 122.5, 120.4, 118.2, 104.0, 29.5.

Compound 25: To a solution of **24** (455 mg, 0.35 mmol, 1 equiv.), **23** (92 mg, 0.42 mmol, 1.2 equiv.) and NaPF_6 (117 mg, 0.70 mmol, 2 equiv.) in dry CH_2Cl_2 (40 mL) and under inert atmosphere, dry Et_3N (0.146 mL, 1.05 mmol, 3 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. After dilution with CH_2Cl_2 (40 mL), the reaction mixture was washed with degassed water (3x50 mL) and then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added. After stirring a precipitate was formed and the solid was filtered and dried under vacuum to afford pure **25** as a brown powder (375 mg, 0.28 mmol) in 80 % yield. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ

= 9.82 (s, 2H), 7.68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$, 2H), 7.43 (m, 16H), 7.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 8H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$, 2H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$, 2H), 7.05 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 16H), 6.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$, 2H), 2.63 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 182.1, 148.2, 140.0, 137.8, 136.4, 134.6, 133.9, 132.5, 131.5, 131.1, 129.0, 128.2, 127.3, 126.3, 122.4, 110.5, 31.3$. HR-MS FD+ (m/z): 1332.13600 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1332.13136 for $[\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_4\text{RuS}_4]^+$).

Compound [Ru]5: To a solution of **25** (250 mg, 0.188 mmol, 1 equiv.) and **26** (37.2 mg, 0.563, 3 equiv.) in dry CHCl_3 (30 mL) and under inert atmosphere, was added triethylamine (droplets). The reaction mixture was stirred at room temperature for 10h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **[Ru]5** as a blue solid in 96% yield (259 mg, 0.18 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 51.96$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.78$ (s, 2H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz, 2H), 7.45 (m, 16H), 7.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H), 7.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 8H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, 2H), 7.04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 16H), 6.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H), 2.67 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.1, 151.3, 150.3, 141.5, 136.7, 135.9, 134.5, 132.5, 129.7, 129.2, 128.7, 127.9, 127.7, 123.5, 115.6, 114.8, 112.6, 73.8, 46.7, 31.8, 30.3, 10.1$. HR-MS FD+ (m/z): 1428.15566 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1428.15382 for $[\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_4\text{RuS}_4]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}} = 2217 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 2024 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C(Ph } \pi\text{-conj.)}} = 1572 \text{ cm}^{-1}$.

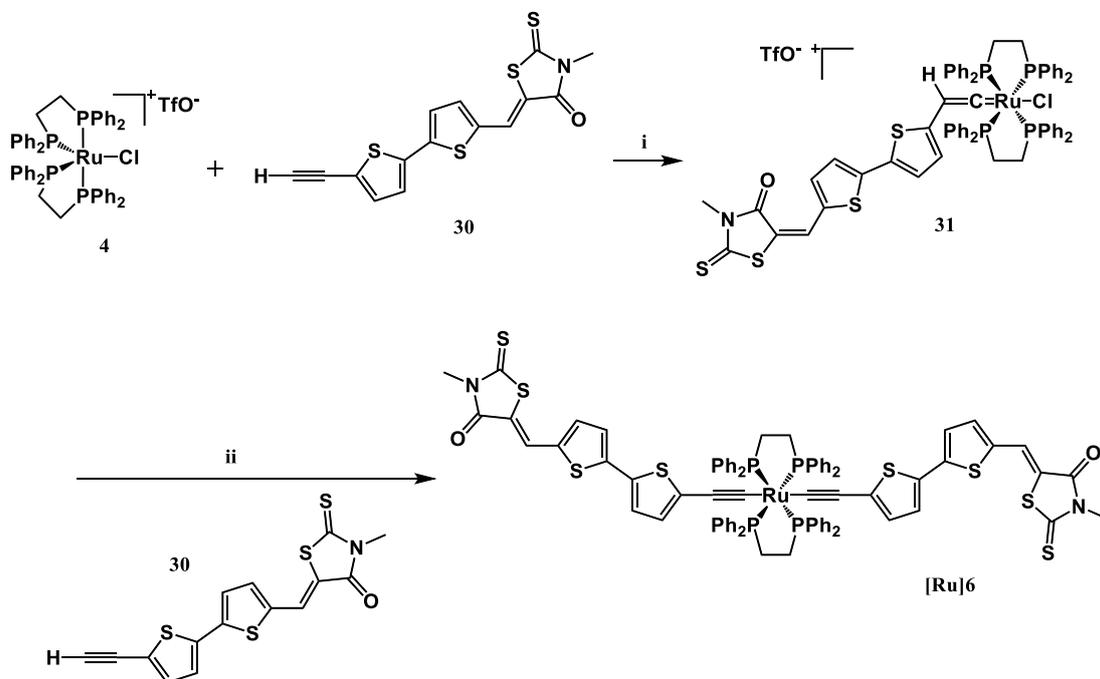


Scheme 9: Synthetic route to **compound 30**. i) NH_4OAc , AcOH . ii) K_2CO_3 , THF/MeOH

Compound 29 : In a Schlenk flask under nitrogen were sequentially introduced **27** (0.25 g, 0.86 mmol, 1 equiv.) 3-methyl rhodanine (0.14 g, 0.95 mmol, 1.1 equiv.), ammonium acetate (0.02 g, 0.26 mmol, 0.3 equiv.) and acetic acid (5 mL). The reaction mixture was left under stirring at 120°C for 3h. After cooling down to room temperature the reaction mixture was filtered and the solid was dissolved in CH_2Cl_2 . The resulting solution was washed with pure water and then evaporated to dryness. The crude product was purified on silica gel column (CH_2Cl_2 /pentane (1:1, v/v)) to obtain **29** as an orange powder in 63 % yield (0.23 g, 0.54 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.82$ (s, 1H), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz), 7.20 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz), 7.15 (s, 2H), 3.51 (3H), 0.26 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.63, 135.18, 133.38, 132.79, 128.29, 83.68, 76.38, 63.96, 17.46, -1.31$.

Compound 30 : To a solution of **29** (0.23 g, 0.54 mmol, 1 equiv.) in a mixture of dry THF (8 mL) and dry methanol (2 mL) and under inert atmosphere, K_2CO_3 (7 mg, 0.054 mmol, 0.1 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred for 24h at room temperature. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness to afford **30**

as a dark red powder (0.14 g, 0.39 mmol) in 72% yield. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.07 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.39 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 192.3, 167.2, 143.8, 137.1, 135.2, 134.3, 125.7, 124.9, 124.7, 123.2, 122.5, 121.1, 83.4, 76.1, 31.2.

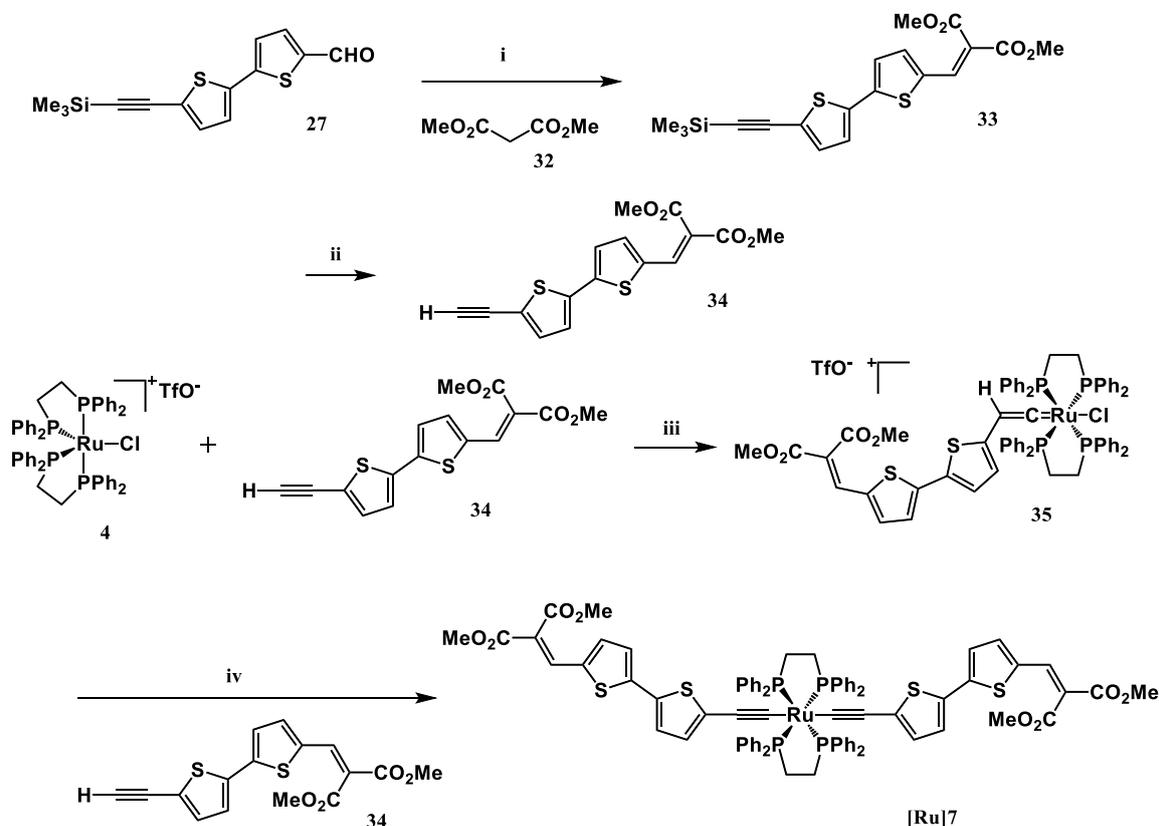


Scheme 10 : Synthetic route to **compound [Ru]6**. i) CH_2Cl_2 . ii) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2

Compound 31 : In a Schlenk flask under inert atmosphere, **4** (281 mg, 0.26 mmol, 1 equiv.) and **30** (105 mg, 0.3 mmol, 1.16 equiv.) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (16 mL), the mixture was stirred at room temperature for 24h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled pentane (2x50 mL). Slow crystallization from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure complex **31** as dark blue crystals (261 mg, 0.18 mmol) in 70% yield. ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 36.12 (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.85 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$, 1H), 7.47-7.04 (m, 41H), 6.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, 1H), 6.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H), 5.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 1H), 3.70 (m, 1H), 3.49 (s, 3H), 2.98 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 134.6, 133.9, 132.5, 131.5, 131.1, 129.0, 128.2, 127.1, 29.0.

Compound [Ru]6 : To a solution of **31** (220 mg, 0.15 mmol, 1 equiv.), **30** (64 mg, 0.18 mmol, 1.2 equiv.) and NaPF_6 (52 mg, 0.31 mmol, 2 equiv.) in dry CH_2Cl_2 (17 mL) and under inert atmosphere, dry Et_3N (65 μL , 0.46 mmol, 3 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. After dilution with CH_2Cl_2 , the reaction mixture was washed with degassed water and then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added. After stirring a precipitate was formed and the solid was filtered and dried under vacuum to afford pure **[Ru]6** as a blue powder (229 mg, 0.14 mmol) in 93 % yield. ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 52.11 (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.88 (s, 2H), 7.43 (m, 16H), 7.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 2H), 7.25 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 8H), 7.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 2H), 7.05 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 16H), 6.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz,

2H), 3.50 (s, 6H), 2.64 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 192.6, 168.2, 167.4, 136.1, 134.6, 134.0, 133.8, 132.9, 131.9, 131.1, 130.7, 129.2, 129.0, 128.9, 128.8, 127.3, 127.1, 126.6, 125.9, 125.6, 123.4, 31.23, 29.7, -0.74. HR-MS FD+ (m/z): 1590.06836 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1590.07274 for $[\text{C}_{82}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{RuS}_8]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 2030 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1706 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})}$ = 1580 cm^{-1} , δ_{CH_3} = 1421 cm^{-1} .



Scheme 11 : Synthetic route to **compound [Ru]7**. i) Piperidine, CHCl_3 . ii) K_2CO_3 , MeOH . iii) CH_2Cl_2 iv) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2

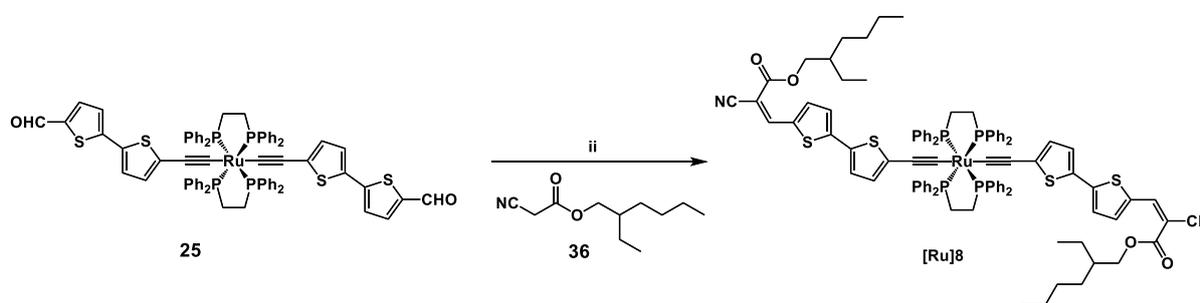
Compound 33: To a solution of **27** (250 mg, 0.86 mmol, 1 equiv.) and **32** (0.197 mL, 1.7 mmol, 2 equiv.) in dry CHCl_3 (30 mL) and under inert atmosphere, was added piperidine (0.34 mL, 3.4 mmol, 4 equiv.). The reaction mixture was refluxed for 24h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. The crude product was purified on a silica gel column (pentane/ethyl acetate (95:5, v/v)) to afford **33** as a yellow powder (173 mg, 0.43 mmol) in 50% yield. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (s, 1H), 7.28 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.9 Hz, 1H), 7.14 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.9 Hz, 1H), 7.13 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.9 Hz, 1H), 7.10 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.8 Hz), 3.95 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 0.25 (s, 9H).

Compound 34: To a solution of **33** (262 mg, 0.65 mmol, 1 equiv.) in dry methanol (10 mL) and under inert atmosphere, K_2CO_3 (9 mg, 0.065 mmol, 0.1 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred for 24h at room temperature. The reaction mixture was then poured into water (150 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness to afford **34** as an orange powder

(203 mg, 0.61 mmol) in 94% yield. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 0.4$ Hz, 1H), 7.29 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.5$ Hz, 1H), 7.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H), 7.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 1H), 7.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.84 (3H), 3.45 (s, 1H).

Compound 35: In a Schlenk flask under inert atmosphere, **4** (277 mg, 0.26 mmol, 1 equiv.) and **34** (102 mg, 0.31 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved in dry CH_2Cl_2 (15 mL), the mixture was stirred at room temperature for 24h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled pentane (2x50 mL). Slow crystallization from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure complex **35** as red crystals (321 mg, 0.23 mmol) in 89% yield. ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 36.45 (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.78 (s, 1H), 7.37- 7.23 (m, 24H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 1H), 7.12 (m, 16H), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, 1H), 6.63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 1H), 5.80 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, 1H), 4.87 (m, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.92 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 354.9, 166.5, 164.6, 143.4, 136.6, 135.3, 134.4, 134.1, 133.9, 133.4, 132.9, 132.5, 131.6, 131.5, 131.1, 131.0, 129.0, 128.9, 128.2, 128.1, 126.2, 126.0, 125.1, 123.43, 120.5, 103.4, 52.7, 52.5, 29.0.

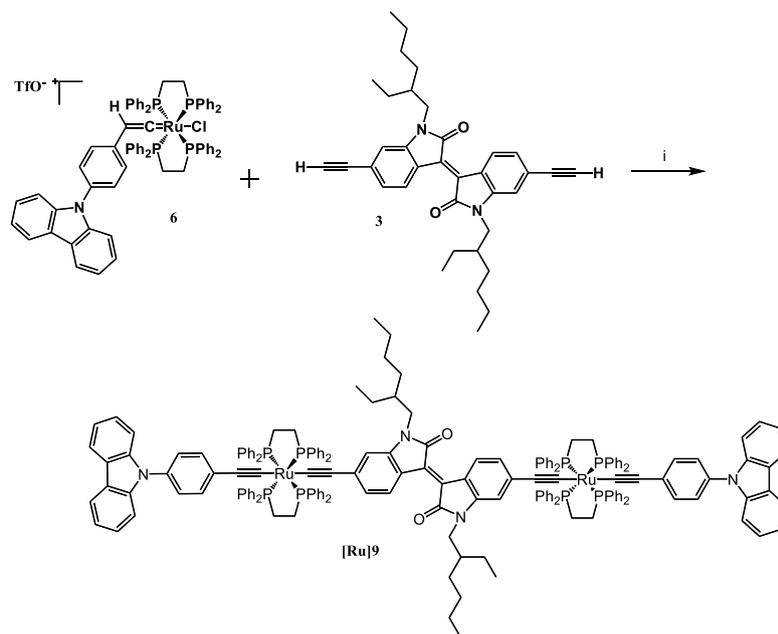
Compound [Ru]7 : To a solution of **35** (250 mg, 0.18 mmol, 1 equiv.), **34** (70 mg, 0.21 mmol, 1.2 equiv.) and NaPF_6 (59 mg, 0.35 mmol, 2 equiv.) in dry CH_2Cl_2 (20 mL) and under inert atmosphere, distilled Et_3N (74 μL , 0.53 mmol, 3 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. The reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 , further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **[Ru]7** as a red solid in 76% yield (209 mg, 0.13 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 52.11 (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.83 (m, 2H), 7.43 (m, 16H), 7.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, 2H), 7.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 8H), 7.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 2H), 7.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, 2H), 7.04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 16H), 6.23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 2H), 3.96 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 2.63 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 167.2, 165.4, 147.5, 146.2, 137.7, 137.0, 136.2, 134.5, 133.7, 133.3, 130.1, 129.5, 128.9, 127.8, 126.8, 126.0, 122.8, 119.9, 111.01, 53.2, 52.9, 31.8. HR-MS FD^+ (m/z): 1560.19681 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1560.19474 for $[\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{O}_8\text{P}_4\text{RuS}_4]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2034 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1713 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1602 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1428 \text{ cm}^{-1}$.



Scheme 12 : Synthetic route to **compound [Ru]8**. i) Et_3N , CHCl_3

Compound [Ru]8: To a solution of **25** (240 mg, 0.18 mmol, 1 equiv.) and **36** (0.22 mg, 1.1 mmol, 6 equiv.) in dry CHCl_3 (50 mL) and under inert atmosphere, was added triethylamine (0.86 mL, 6.48 mmol, 36 equiv.). The reaction mixture was stirred at room temperature for

10h. The organics were further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **[Ru]8** as a blue solid in 94% yield (286 mg, 0.17 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.90$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.24$ (s, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.43-7.00 (m, 40H), 4.22 (m, 4H), 2.61 (m, 8H), 1.76-1.63 (m, 6H), 1.51-1.33 (m, 16H), 0.93 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 163.4, 148.8, 145.7, 139.8, 136.4, 134.4, 133.9, 132.7, 129.0, 127.3, 127.1, 126.8, 122.8, 116.4, 111.3, 95.9, 68.4, 38.9, 31.2, 30.3, 28.9, 23.8, 23.0, 13.8, 10.8$. FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2213 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2031 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C}=\text{O}} = 1714 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1580 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{P}-\text{Ph}} = 1101 \text{ cm}^{-1}$.



Scheme 13 : Synthetic route to **compound [Ru]9**. i) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2

Compound [Ru]9 : To a solution of **6** (126 mg, 0.093 mmol, 2 equiv.), **3** (25 mg, 0.047 mmol, 1 equiv.) and NaPF_6 (31 mg, 0.19 mmol, 4 equiv.) in dry CH_2Cl_2 (15 mL) and under inert atmosphere, distilled Et_3N (52 μL , 0.37 mmol, 8 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24h. The reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 , further washed with degassed water and then evaporated to dryness. Precipitation from a CH_2Cl_2 /pentane mixture afforded pure **[Ru]9** as a blue powder in 96% yield (125 mg, 0.44 mmol). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.61$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.94$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H), 8.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 4H), 7.56-7.03 (m, 100H), 6.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H), 3.59 (m, 4H), 2.73 (m, 16H), 1.84 (m, 2H), 1.31 (m, 16H), 0.90 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.6, 137.5, 137.4, 134.8, 134.7, 134.4, 133.4, 133.1, 132.1, 131.7, 129.6, 129.5, 128.8, 127.7, 126.7, 126.6, 126.4, 123.7, 121.0, 120.7, 120.2, 110.5, 96.6, 86.2, 32.0, 29.6, 24.5, 23.9, 14.5, 11.0$. HR-MS ESI+ (m/z) : 2860.8595 $[\text{M}]^+$ (calcd. : 2860.8529 for $[\text{C}_{180}\text{H}_{160}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_8\text{Ru}_2]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2037 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C}=\text{O}} = 1687 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1597 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{P}-\text{Ph}} = 1101 \text{ cm}^{-1}$.

2 - Photovoltaic characterization

2.1 - DSSC preparation and characterization for [Ru]1-[Ru]4

FTO-coated conducting glass substrates (NSG10, 10 ohm/square, thickness 3.2 mm, XOPFiscia) were cleaned by using successive ultrasonic treatments in an alkaline detergent solution and in ethanol. The conducting glass substrates were afterwards treated by 40 mM TiCl_4 aqueous solution at 70°C for 30 min in order to create an ultra-thin TiO_2 blocking layer. The photoanodes were prepared by screen-printing method using commercially available titania pastes. TCO substrates were first coated with a transparent layer, composed of 20 nm anatase TiO_2 particles (Solaronix, Ti-Nanoxide T/SP). The screen-printing step was repeated three times to get an approximate thickness of 10 μm . A diffusing layer, made of 250 to 400 nm TiO_2 particles (Solaronix, Ti-Nanoxide R/SP) was then deposited on top of the working electrode. The thickness of this scattering layer was of 5 μm (as determined by cross-sectional SEM images). The photoanode were treated by gradual heating under air at 325°C (5 min), 375°C (5min), 450°C (15 min) and 500°C (15 min). The resulting films were further treated with 40 mM TiCl_4 aqueous solution at 70°C for 30 min followed by annealing at 500°C for 30 min. After cooling down to 40°C, the electrodes were immersed into 0.3 mM dye solutions in distilled dichloromethane containing 1 mM of cheno-deoxycholic acid as co-adsorbent. Under these conditions, the sensitization time was optimized to 20 hours in the dark. Platinized counter-electrodes were prepared by drop-casting a solution of H_2PtCl_6 (5 mM in ethanol) on FTO-glass substrates (TCO22-7, 7 ohm/square, thickness 2.2 mm, Solaronix). Thermal decomposition of the complex under air flow, at 500°C for 30min, afforded sufficient amount of Pt nanoparticles. The photoanode and counter-electrode were assembled using hot-melt Surlyn polymer gasket (25 μm , Dupont). The electrolyte was introduced into the cell by vacuum backfilling through a hole drilled in the counter-electrode. The device was finally sealed with Surlyn gasket and glass plater over. The composition of the electrolyte is as follows: 0.03 M iodine, 0.05 M lithium iodide, 1.0 M 1,3-dimethylimidazonium iodide, 0.8 M 4-tert-butylpyridine and 0.1 M guanidinium thiocyanate in acetonitrile/valeronitrile 85:15. Photovoltaic performance of the DSSCs were measured by using a black mask with an aperture area of 0.159 cm^2 . The device was illuminated by AM1.5G solar simulator (Newport Oriel Sol3A) calibrated with a certified Si-based solar cell (Newport Oriel, 91150V) to provide an incident irradiance of 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the surface of the solar cells. The J-V measurements were performed using a Keithley model 2400 digital source meter by applying independently external voltage to the cell and by measuring the photo-generated current out from the cell.

2.2 - BHJ-SC preparation and characterization for [Ru]5-[Ru]9

ITO-coated conducting glass substrates (ITOGLOSS 10P, 10 ohm/square, 15 × 15 mm, thickness 0,7 mm, Visiointek) were cleaned in an alkaline detergent solution, ultrapure water and isopropanol in ultrasonic bath. Substrates were then exposed to UV-ozone for 20 min, in

order to increase the hydrophilic nature of the surface and to remove residual organic contamination.

For direct structure cell, PEDOT:PSS (Clevios PH) was purchased from Heraeus and filtered with a 0.2 μm RC (Regenerated Cellulose) before use. 60 μL of the solution was deposited on the ITO substrate in air (ambient atmosphere) at 4000 rpm for 60 s, leading to an average thickness of 30 nm, and then placed into an oven at 110°C under dynamic vacuum for 15 min.

For inverted structure cell, ZnO sol-gel was prepared as follows: The zinc acetate precursor was prepared by dissolving zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, >99.9%, 196 mg) and ethanolamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich, 99%, 54 μL) in ethanol absolute (Aldrich, 99.8%, 6 mL) under stirring at 50°C for 2h. The ZnO sol-gel solution was spin-casted on the substrate in the air at 2000 rpm for 60 s, leading to an average thickness of 30 nm. The layer was then annealed at 180°C for 60 min on a temperature-controlled hot plate in air.

Subsequently, the substrates were transferred to a nitrogen-filled glovebox (O_2 and H_2O contents of <0.1 ppm). Starting from this point, the rest of the fabrication process and all the electrical characterizations were carried out under inert atmosphere.

Each measurement has been done in triplicate on substrates comprising four solar cells. In this manuscript, the best PV parameters are given for each study. Statistical studies show a proper reproductibility between substrates from the same serie of measurements and allow the comparison between PV parameters for different conditions of experiment.

A SAFAS UVMC² spectrometer was used for the acquisition of UV-visible spectra of active layer thin films. The thickness of the active layer was determined using Tencor IQ profilometer.

3 – Références bibliographiques

- [1] S.-G. Li, K.-J. Jiang, J.-H. Huang, L.-M. Yang, Y.-L. Song, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4309.
- [2] J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2010**, 12, 660–663.
- [3] C. Olivier, B. Kim, D. Touchard, S. Rigaut, *Organometallics* **2008**, 27, 509–518.
- [4] S. De Sousa, L. Ducasse, B. Kauffmann, T. Toupance, C. Olivier, *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20, 7017–7024.
- [5] C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9101–9110.
- [6] G. R. Stephenson, H. Finch, D. A. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5649–5662.
- [7] S. Lyu, C. Bertrand, T. Hamamura, L. Ducasse, T. Toupance, C. Olivier, *Dyes Pigments* **2018**, 158, 326–333.
- [8] E. Kozma, F. Munno, D. Kotowski, F. Bertini, S. Luzzati, M. Catellani, *Synth. Met.* **2010**, 160, 996–1001.

- [9] J.-L. Fillaut, J. Perruchon, P. Blanchard, J. Roncali, S. Golhen, M. Allain, A. Migalska-Zalas, I. V. Kityk, B. Sahraoui, *Organometallics* **2005**, *24*, 687–695.

Annexes

Abréviations

AFM : « atomic force microscopy »

BHJ : « bulk heterojunction »

BTD : benzothiadiazole

CHENO : acide chénodésoxycholique

DFT : « density functional theory »

DIO : diiodooctane

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

DSSC : « dye-sensitized solar cell »

ENH : électrode normale à hydrogène

ETL : « electron transport layer »

FF : facteur de forme - « fill factor »

FTO : « fluorine tin oxide »

HOMO : « highest occupied molecular orbital »

HTL : « hole transport layer »

IPCE : « incident photon-to-current conversion efficiency »

IR : infrarouge

ITO : « indium tin oxide »

LUMO : « lowest unoccupied molecular orbital »

MEB : microscopie électronique à balayage

MLCT : « metal-to-ligand charge transfer »

NHE : « normal hydrogen electrode »

OPV : « organic photovoltaic »

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PCBM : acide [6,6]-phényl-butanoate de méthyle

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEN : polyéthylène naphtalate

PET : polyéthylène téréphtalate

PS : polystyrène

PSS : polystyrènesulfonate

PV : photovoltaïque

RMN : résonance magnétique nucléaire

RMS : « root mean square »

SVA : « solvent vapor annealing »

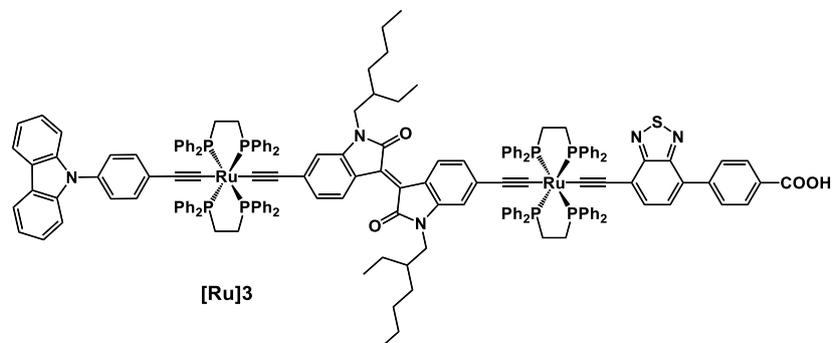
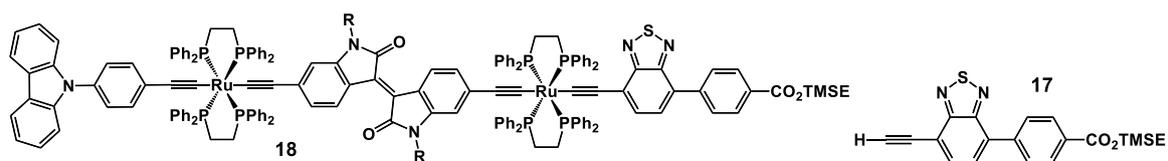
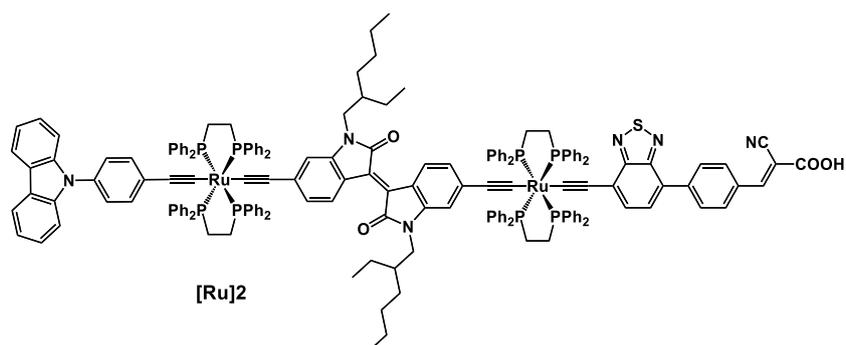
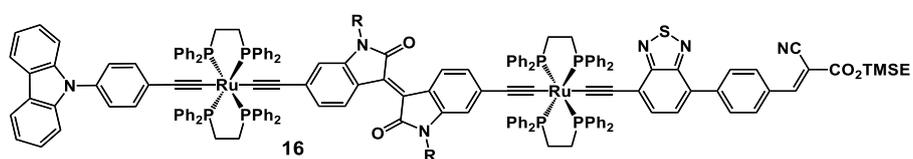
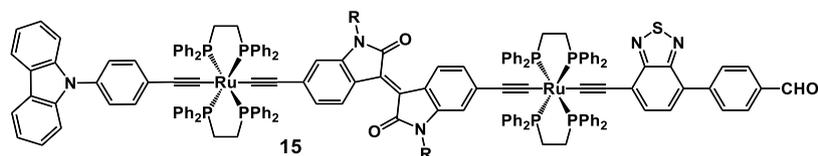
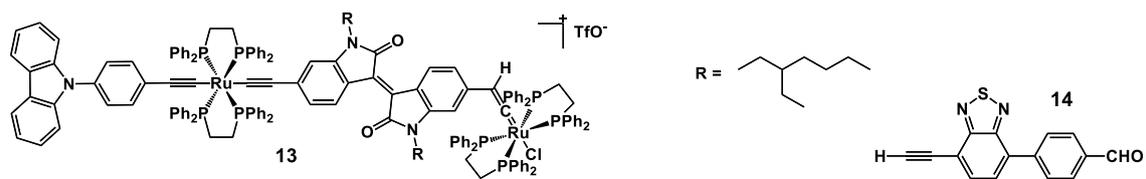
t-BP/TBP : 4-*tert*-butylpyridine

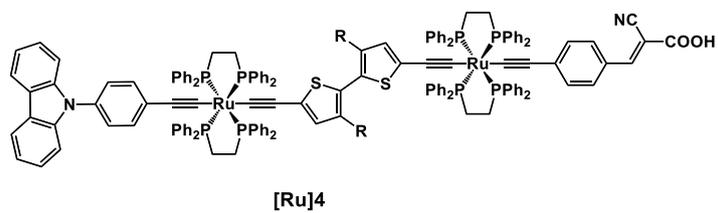
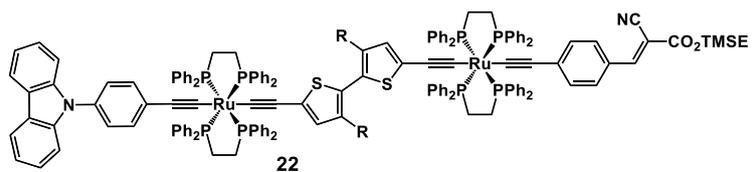
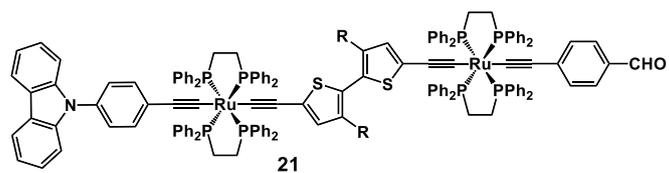
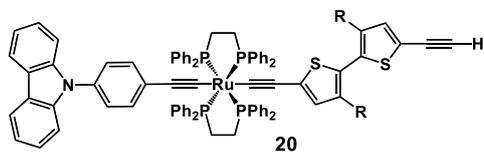
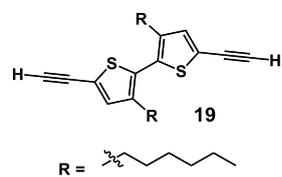
TBAF : fluorure de tétra-*n*-butylammonium

TCO : « transparent conductive oxide »

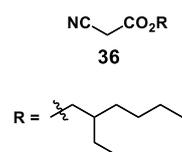
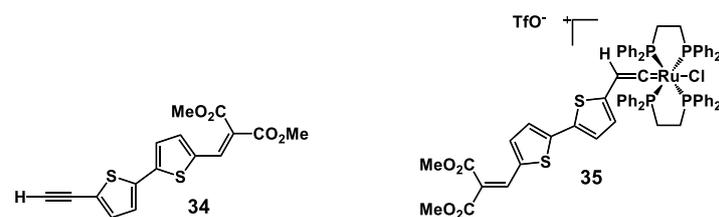
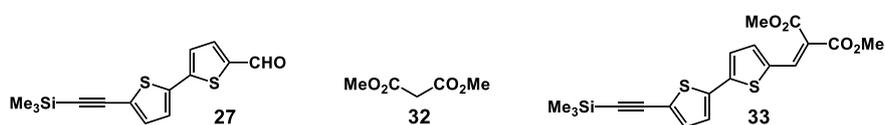
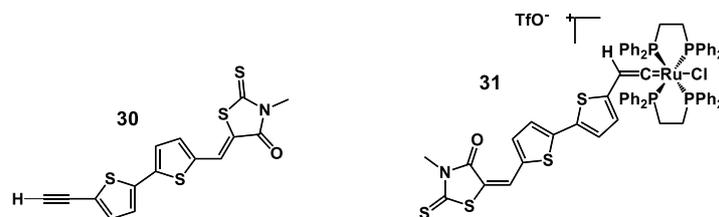
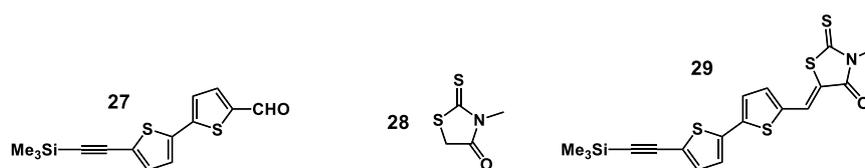
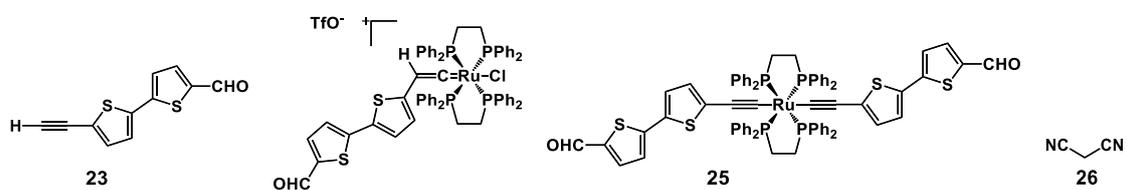
THF : tétrahydrofurane

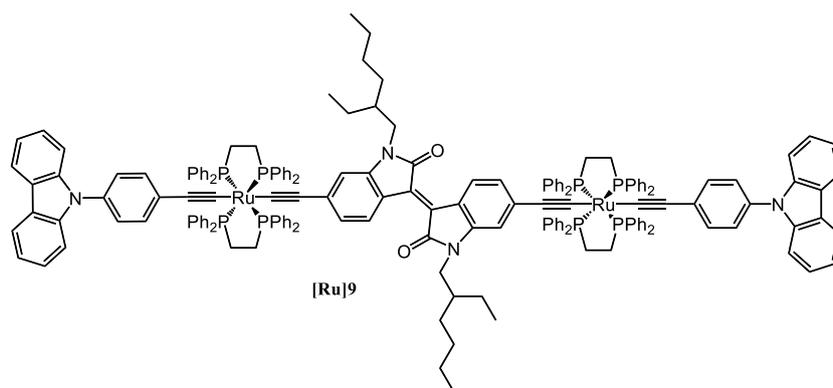
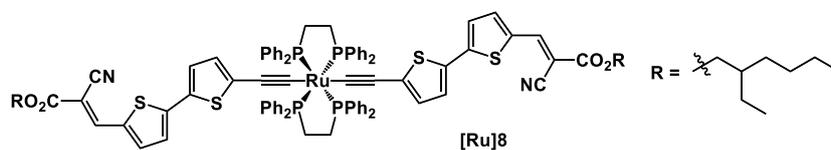
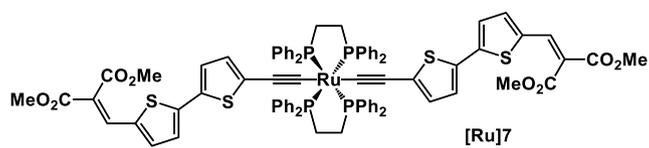
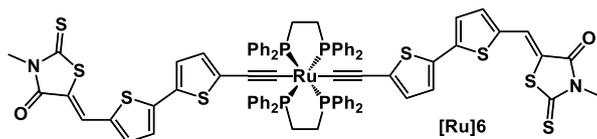
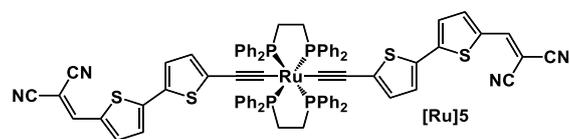
TMSE : 2-(trimethylsilyl)ethanol





Chapitre III





Titre : Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique

Résumé : La production durable d'énergie et la recherche d'alternatives aux sources non renouvelables font l'objet d'un grand intérêt à l'heure actuelle. Le principal objectif de cette thèse était de synthétiser et d'étudier de nouveaux complexes organométalliques à base de Ru-acétylure, puis d'évaluer leurs propriétés photovoltaïques dans des cellules solaires hybrides à colorant et organique à hétérojonction volumique. Des complexes bimétalliques dissymétriques ont été développés afin d'obtenir des chromophores à absorption panchromatique, en bénéficiant d'une structure « push-pull » et du motif $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ comme excellent relai d'électron. En parallèle des complexes symétriques à un ou deux centres métalliques ont été développés, ceux-ci ont ensuite été intégrés à des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Lors de cette étude, chaque dispositif a fait l'objet de différentes étapes d'optimisations dans le but d'améliorer les transferts de charges en améliorant la morphologie de la couche active. Les principales méthodes d'optimisations appliquées ont consisté à réaliser des traitements par « solvant vapor annealing », ajouter des additifs structurants et utiliser le colorant dans une matrice polymère dans un dispositif à mélange ternaire.

Mots clés : Cellules solaires - Conversion photovoltaïque - Chromophores - Complexes organométalliques - Ruthénium - Cellules solaires à colorant - Cellules solaires hétérojonction volumique - Bimétallique

Title : Synthesis and study of organometallic chromophores for hybrid dye-sensitized and bulk-heterojunction solar cells

Abstract : Today the sustainable energy production and research for alternatives to non-renewable sources attract a lot of interest. The aim of this PhD research was to synthesize and study new organometallic complexes Ru-diacetylide based, then to characterize their photovoltaic properties in hybrid dye-sensitized and organic bulk-heterojunction solar cells. To obtain panchromatic chromophores, asymmetric bimetallic complexes have been designed using $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ unit as excellent electron relay in a "push-pull" structure. In parallel, symmetric complexes have been developed with one or two metallic centres, and then they have been integrated to organic bulk-heterojunction solar cells. For this study, each device has been optimized through different steps, in order to improve charges transfers by improving morphology of the active layer. The main methods of optimization applied consisted of application of "solvent vapor annealing" treatment, addition of structure additives and addition of the dye in polymer matrix, in ternary molecules blend device.

Keywords : Solar cells - Photovoltaic conversion - Chromophores - Organometallic complexes - Ruthenium - Dye sensitized solar cells - Bulk-heterojunction solar cells - Bimetallic

Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence cedex