



## Cellules Solaires Hybrides à Hétérojonction : Potentialités et récents développements

### Hybrid Bulk Heterojunction Solar cells : Potentialities and recent developments

*J. Bouclé\*\*\*, S. Chyla\*\*\*, M. S. P. Shaffer\*\*\*, J. R. Durrant\*\*\*,  
J. Nelson\* and N. C. Greenham\*\**

*\* Department of Physics, Blackett Laboratory, Imperial College London, London SW7 2BW, United Kingdom  
[Jb576@cam.ac.uk](mailto:Jb576@cam.ac.uk)*

*\*\* Cavendish Laboratory, Madingley Road, Cambridge, CB3 0HE, United Kingdom*

*\*\*\* Department of Chemistry, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom*

#### Résumé

Depuis plus de deux décennies, les cellules solaires organiques basées sur l'utilisation de molécules ou de polymères semi-conducteurs ont démontré de fortes potentialités. Néanmoins, et pour répondre aux limitations intrinsèques dues aux matériaux organiques (nature de l'exciton, durée de vie limitée, etc.), de nouvelles stratégies de composants hybrides basés sur l'association de la matière organique et inorganique ont vu leur apparition. Ces nouvelles approches, basées sur l'utilisation de couches mésoporeuses inorganiques ou de nanocristaux semi-conducteurs accepteurs d'électrons, permettent en particulier un contrôle fin des architectures à l'échelle nanométrique et des interfaces. Dans ce contexte, ce travail ambitionne la description des potentialités des composants hybrides pour la conversion photovoltaïque en s'appuyant sur deux exemples particuliers : utilisation d'un mélange polymère conjugué/nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et développement d'électrodes mésoporeuses de ZnO élaborées en solution.

#### Summary

Over the past decades, organic solar cells based on semiconducting polymers or small molecules have become promising alternative to their all-inorganic counterparts. However, to address the intrinsic limitations of organic materials (exciton diffusion length, life-time, etc.), new strategies based on hybrid organic/inorganic devices have been developed. These new approaches, which mainly exploit mesoporous inorganic layers or semiconducting nanocrystals as electron acceptors, take advantage of a controlled active layer structure and improved interface at the nanoscale. In this work, the potentialities of hybrid photovoltaics will be discussed through two recent examples of bulk heterojunction systems: development of polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorods blends and elaboration of mesoporous ZnO electrodes processed at low cost from solution.

#### Mots clés/Keywords :

Cellules solaires hybrides, Polymère conjugués, Nanocristaux Semi-conducteurs, TiO<sub>2</sub>, ZnO  
Hybrid solar cells, Conjugated polymers, Semiconducting Nanocrystals, TiO<sub>2</sub>, ZnO

## Résumé détaillé

Dans le contexte mondial de développement d'énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, d'un principe de fonctionnement non polluant et d'une grande versatilité. Néanmoins, alors que les rendements de conversion de puissance des cellules inorganiques au silicium restent les plus importants, leurs importants coûts de fabrication limitent leur utilisation à grande échelle. Alternativement, les cellules solaires basées sur l'utilisation de matériaux organiques semi-conducteurs présentent l'avantage de procédés de fabrication simples, bon marché et promettent une utilisation sur substrats flexibles.<sup>1</sup> Alors que la cellule photo-électrochimique sensibilisée par colorants – ou cellule « Grätzel » – présente les rendements de conversion de puissance les plus compétitifs,<sup>2</sup> le développement de composants organiques à l'état solide performants et basés sur le principe de l'hétérojonction<sup>3</sup> a permis l'obtention de rendements approchant les 5 %.<sup>4</sup> Néanmoins, l'utilisation de matériaux organiques donneurs et accepteurs d'électrons – polymères conjugués ou petites molécules – confèrent à ces systèmes une durée de vie limitée, incompatible avec une utilisation pratique à grande échelle. De plus, du fait de la longueur de diffusion de l'exciton associée aux matériaux organiques (~ 10 nm), un contrôle de la morphologie des couches actives à l'échelle nanométrique est nécessaire.

Dans ce contexte, les cellules photovoltaïques hybrides basées sur l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques nanostructurés peuvent permettre d'exploiter à la fois la flexibilité des matériaux organiques et les propriétés des semi-conducteurs inorganiques (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdSe, etc.), comme en particulier de fortes mobilités d'électrons.<sup>5, 6</sup> D'autre part, plus stables vis-à-vis des conditions extérieures, élaborés à partir de méthodes de synthèse souples et bon marché (méthodes par voie chimique en solution), les matériaux hybrides sont susceptibles de présenter des performances améliorées et une stabilité accrue par rapport aux cellules purement organiques. Un certain nombre de travaux récents, principalement basés sur l'utilisation d'une couche inorganique mésoporeuse semi-conductrice infiltrée par un polymère conjugué<sup>7, 8</sup> ou sur l'élaboration d'un mélange homogène polymère/nanocristaux,<sup>9, 10</sup> ont ainsi démontré la pertinence de l'approche hybride. Pour exemple, l'utilisation d'un copolymère « rouge » de type poly-fluorène co-dissout avec des nanocristaux de CdSe sous forme de tétrapodes a permis l'obtention de rendements de conversion de puissance prometteurs approchant les 2.5 %.<sup>11</sup>

Suivant ces approches, ce travail décrira dans un premier temps les spécificités des systèmes optoélectroniques hybrides pour la conversion photovoltaïque, ainsi que les limitations conditionnant leurs performances : propriétés intrinsèques des matériaux donneurs et accepteurs, qualité de l'interface, organisation à l'échelle nanométrique, etc. Différentes stratégies seront illustrées et discutées. Plus spécifiquement, deux exemples récents seront présentés, afin de mettre en évidence les paramètres clefs conditionnant le fonctionnement de ce type de cellules.

### 1. Système mélange P3HT/Nanorods de TiO<sub>2</sub>

Le premier exemple concerne l'utilisation d'une approche de type mélange à base de nanocristaux allongés (ou « nanorods ») d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et de poly(3-hexylthiophène) (P3HT).<sup>\*</sup> L'association

---

\* Travaux réalisés au Blackett Laboratory, Imperial College London

entre des particules semi-conductrices présentant un rapport longueur/diamètre important et un polymère à forte mobilité de trous doit en particulier permettre des propriétés de transport améliorées dans les milieux donneurs et accepteurs d'électrons. En particulier, les étapes du procédé d'élaboration – de la préparation des suspensions précurseurs au dépôt de films minces – seront présentées, de même que la morphologie et les propriétés optiques (absorption, photoluminescence, séparation de charges, etc.) et électriques (caractéristiques courant-tension) des mélanges hybrides obtenus.

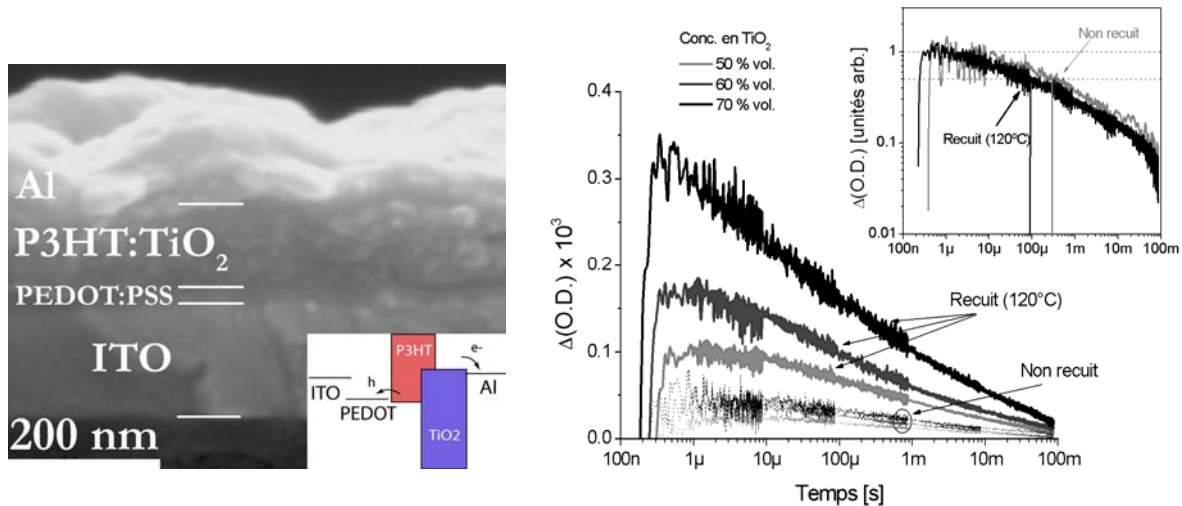


Figure 1 : (Gauche) Image par microscopie électronique à balayage (coupe transversale) d'une cellule solaire mélange P3HT / Nanorods de TiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat ITO/PEDOT:PSS et utilisant une électrode d'aluminium. En insert sont présentés les niveaux d'énergie du système hybride. (Droite) Spectres d'absorption résolus en temps de mélanges P3HT :TiO<sub>2</sub> présentant différentes concentrations en particules. Les spectres normalisés sont présentés en insert avant et après recuit thermique des films à 120°C.

Ces informations permettront de révéler les processus physiques régissant les performances des systèmes hybrides polymère/nanocristaux : dissociation de l'exciton, recombinaison et transport de charges. En particulier, ces résultats illustreront comment l'état de surface des nanorods de TiO<sub>2</sub> (utilisation de surfactants organiques) conditionne le rendement de séparation de charges à l'interface P3HT/TiO<sub>2</sub>. De même, nous verrons comment l'existence d'une distribution de niveaux énergétiques intrinsèque aux particules de TiO<sub>2</sub> et associée à des défauts de volume ou de surface limite le transport électronique entre particules au sein du mélange.<sup>12</sup>

## 2. Élaboration d'électrodes mésoporeuses à base de nanorods de ZnO

Le second exemple concerne l'élaboration d'électrodes mésoporeuses à base de nanorods d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par voie sol gel.<sup>13</sup> Tout en exploitant la forte mobilité électronique associée au ZnO, ce travail récent<sup>†</sup> ambitionne l'obtention de films minces à porosité contrôlée, bien adaptés au développement de cellules hybrides à l'état solide présentant une interface améliorée avec un polymère conjugué ainsi qu'une percolation des charges potentiellement importante. Pour cette approche, les étapes préliminaires de synthèse de particules de ZnO de dimensions contrôlées et de dépôt de films minces mésoporeux à partir de suspensions précurseurs [nanorods de ZnO/solvant/polymère (liant)] seront présentées. L'influence des paramètres expérimentaux (concentrations initiales, paramètres de dépôt, recuits thermiques, etc.) sur la micro- et la nanostructure des films minces obtenus sera alors discutée.

<sup>†</sup> Travaux réalisés au Cavendish Laboratory, University of Cambridge

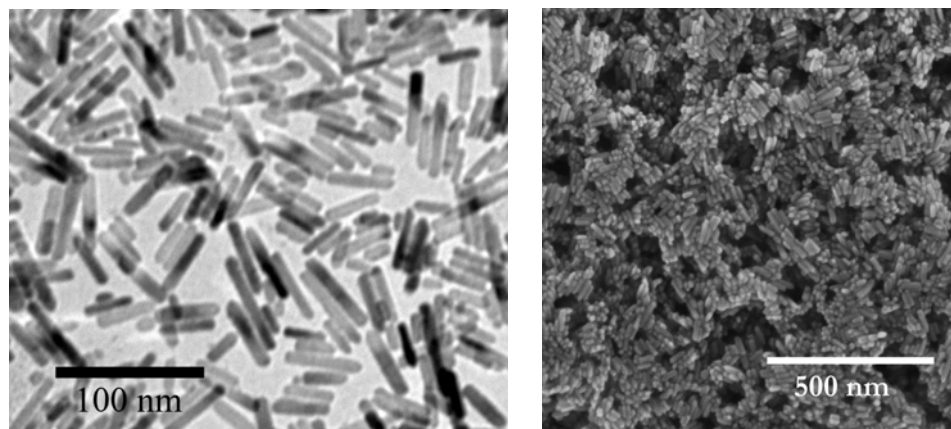


Figure 2 : (Gauche) Image par microscopie électronique à transmission de nanorods de ZnO synthétisés par voie chimique en solution. (Droite) Image par microscopie électronique à balayage d'un film poreux réalisé à partir d'une formulation Nanorods de ZnO/poly(éthylène-glycol)/solvant.

A moyen terme, ce travail vise la mise en évidence de l'influence de la morphologie des électrodes de ZnO à l'échelle nanométrique sur les propriétés physiques des cellules solaires réalisées : transfert, percolation et transport des charges, rendement de conversion de puissance, etc. En particulier, l'utilisation de nanoparticules inorganiques présentant des dimensions submicroniques ajustables illustrera la potentialité des systèmes hybrides concernant le contrôle fin des architectures à l'échelle nanométrique.

### Références bibliographiques

- <sup>1</sup> S. R. Forrest, Nature **428** (2004), 911-918
- <sup>2</sup> B. O'Regan and M. Grätzel, Nature **353** (1991), 737-740
- <sup>3</sup> J. J. M. Halls et al., Nature **376** (1995), 498-500
- <sup>4</sup> Y. Kim et al., Nature Materials **5** (2006), 197-203
- <sup>5</sup> M. Grätzel, MRS Bulletin **30** (2005), 23-27
- <sup>6</sup> K. M. Coakley, MRS Bulletin **30** (2005), 37-40
- <sup>7</sup> P. Ravirajan et al., Adv. Func. Mater. **15** (2005), 609-618
- <sup>8</sup> H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. **87** (2005), 023507
- <sup>9</sup> W. U. Huynh et al., Science **295** (2002), 2425-2427
- <sup>10</sup> D. J. Milliron et al., MRS Bulletin **30** (2005), 41-44
- <sup>11</sup> P. Wang et al., Nano Letters **6** (2006), 1789-1793
- <sup>12</sup> J. Bouclé et al., en cours de publication, Adv. Func. Mater.
- <sup>13</sup> B. Sun et al., Nano Letters **5** (2005), 2408-2413