Proposition de sujet de thèse 2013-2016

Architectures polyoxométallates modulables pour la conversion de l'énergie solaire

Institut Parisien de Chimie Moléculaire UPMC-CNRS UMR 7201
Equipe Polyoxométallates
Université Pierre et Marie Curie- Paris 06
4 place Jussieu, 75 252 Paris cedex 05

CEA Saclay
DSM / IRAMIS / SPCSI
91191 Gif sur Yvette

Contacts : Pr. Anna Proust (anna.proust@upmc.fr), tél. 33 (0)1.44.27.30.34
Dr Ludovic Tortech (ludovic.tortech@upmc.fr) tel. 33 (0)1. 69.08.65.56
Dr Nick Barrett (Nick.barrett@cea.fr) te. 33 (0)1. 69. 08. 32. 72.

Contexte / Résumé : L'objectif de ce projet est l'utilisation d'oxydes moléculaires de type polyoxométallates (POMs) pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La réalisation de ce projet impliquera la participation de trois équipes de recherche complémentaires pour i) la synthèse de POMs aux propriétés électroniques finement modulées ; ii) la détermination des caractéristiques électroniques des films minces de POMs ; iii) leur insertion dans des composants photovoltaïques en configuration réelle.

Projet : Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes moléculaires d'une grande diversité structurale et de composition. Ils possèdent en particulier des propriétés redox remarquables et modulables : la plupart sont réductibles par étapes mono- ou bi-électroniques successives et réversibles.[1] Cependant, leur potentialité dans des matériaux moléculaires pour la micro ou l'opto-électronique n'est que peu exploitée.[2-6] Il est également curieux qu'un seul groupe ait testé les performances de polymères conducteurs fonctionnalisés par des POMs dans des cellules photovoltaïques.[7]

L'objectif de ce projet consiste donc en l'étude des propriétés physiques de POMs, déposés en films minces pour l'électronique moléculaire et plus particulièrement pour la conversion de l'énergie photovoltaïque. La conception de nouveaux nano-dispositifs à base de POMs requiert cependant leur mise en forme et/ou leur nanostructuration sur surface et la compréhension des phénomènes de transport/échange électroniques, ce qui est encore très peu développé et jusqu'à présent avec des POMs très simples, aux propriétés redox parfois limitées. Les POMs étant des espèces chargées négativement (stabilisée par la présence de contre –ions cationiques) et présentant des masses moléculaires élevées, les techniques classiques d'évaporation sous ultra haut vide sont inopérantes. Le dépôt et l'organisation des POMs sur surface, par exemple d'ITO, est la première étape à mettre en œuvre et à maîtriser. Dans un premier temps, les POMs seront ainsi déposés sous forme de films minces par la méthode de la tournette (*spin coating*) et caractérisés par microscopie à force atomique (AFM) en mode détection de courant (CS-AFM), Fig.1b et 1c. Dans une deuxième étape, les films minces obtenus seront caractérisés par XPS/UPS dans le but de déterminer les propriétés électroniques telles que la structure de la bande de valence (BV), le positionnement maximum énergétique de la BV ainsi que le travail de sortie. L'état de contrainte de la couche de POM parallèle et perpendiculaire au plan de la surface sera caractérisé par la diffraction des rayons X (XRD).[8] Les films les plus prometteurs seront alors intégrés dans des structures complexes multicouches, Fig.1d, en respectant le diagramme énergétique élaboré à partir de la photo-émission des électrons. Enfin ces dernières seront testées en configuration réelle de composants photovoltaïques.

Des études préliminaires réalisées par microscope à force atomique en mode détection de courant (CS-AFM) sur des films minces de POMs sur ITO ont montré que : (i) seules les couches épaisses (environ 150 nm) et nanostructurées étaient conductrices, (ii) l'injection des charges, sous tension négative (passage des électrons dans le sens substrat – pointe), traduisait un comportement surprenant de donneur d'électrons (et donc transporteur de trous), Fig.1b et 1c. La synthèse et compréhension des résultats précédemment obtenus ont conduit à la deuxième étape de ce travail et une série de cellules solaires originales a ainsi été élaborée (structure présentée en figure 1c), en plaçant le POM à structure de Dawson $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ à l'interface anodique (entre ITO et P3HT). Cette approche a donné de très bons résultats : les performances des cellules ainsi constituées sont largement supérieures à celles des cellules témoins, et avoisinent les 3% de rendements de conversion.

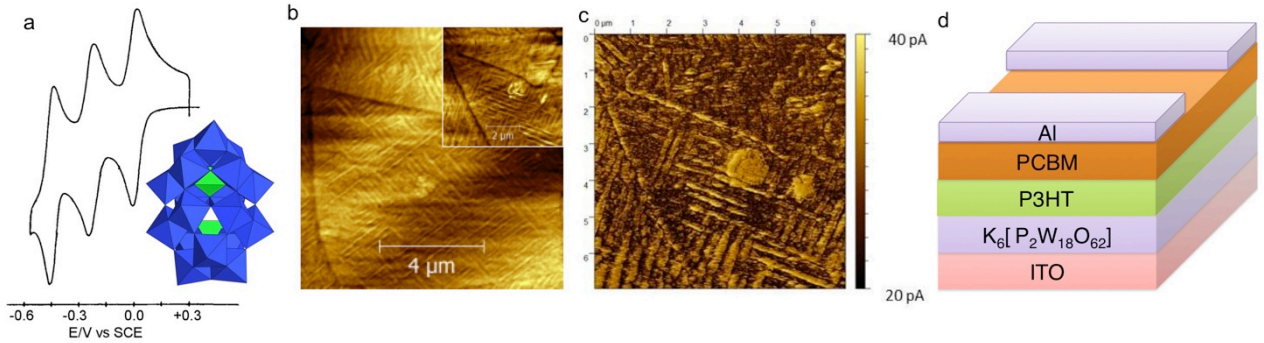

Figure 1 a) Voltampérogramme cyclique (1 mM, dans HCl 12.4 M) et représentation structurale du polyanion $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$. b,c) images AFM en mode contact d'une couche de $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$, b) topographie c) image de courant de l'insert 1b, d) type de structure multicouches pour les cellules photovoltaïques

Il s'agira :

- de varier de façon subtile les potentiels redox des POMs, pour en évaluer l'influence sur les performances de photoconversion des dispositifs photovoltaïques, en jouant : (i) sur la nature des atomes métalliques constitutifs, le molybdène (VI) et le vanadium(V) étant plus oxydant que le tungstène(VI), les espèces mixtes de formules $K_6[P_2W_{18-x}Mo_xO_{62}]$ et $K_{6-x}[P_2W_{18-x}V_xO_{62}]$, sont d'autant plus oxydantes que x est élevé. (ii) la nature de l'hétéroatome, les POMs contenant de l'arsenic étant légèrement plus oxydant que ceux contenant du phosphore.
- de déterminer le positionnement énergétique des bandes de valence des différents POMs qui seront étudiés dans ce projet. La connaissance de ces niveaux énergétiques a pour but d'élaborer, à partir de l'alignement mesuré, les bandes électroniques des hétérostructures photovoltaïques qui seront étudiés par la suite.
- d'évaluer la relation entre les propriétés de nanostructuration des films minces et leurs performances électrique et électronique,[9] une fois intégrés dans des composants. Dans le cadre de ce travail nous mettrons en œuvre les techniques de formation des films minces [10] et leur caractérisation par les techniques de microscopie champ proche telle que l'AFM. [11-13] Dans une dernière étape, nous élaborerons les structures finales de type cellules photovoltaïques organiques/inorganiques.

Mots clés: conversion photovoltaïque, polyoxométallates, structures électroniques, spectroscopies de photoémission, microscopies à champ proche

Profil des candidat(e)s :

* Niveau M2 ou ingénieur avec mention de préférence, diplôme étranger équivalent obtenu dans l'année universitaire 2012-2013.
* Compétences souhaitées : formation en science des matériaux avec des connaissances en chimie
* Aptitudes: capacité à gérer la multidisciplinarité

Financement : Région Ile de France

Références

[1] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*,**200**8, 98, 219-237.
[2] A. M. Douvas, E. Makarona, N. Glezos, P. Argitis, J. A. Mielczarski, E. Mielczarski, *ACS Nano* **2008**, *2*, 733-742 ; E. Makarona, E. Kapetanakis, D. M. Velessiotis, A. Douvas, P. Argitis, P. Normand, T. Gotszalk, M. Woszczyna, N. Glezos, *Microelectronic Enginnering*, **2008**, 85, 1399-1402.
[3] M. Nolte, D. P. Nackashi, P. D. Franzon, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128*,* 14537-1454; M. Lu, W. M. Nolte, T. He, D. A. Corley, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 442-446.
[4] N. Joo, S. Renaudineau, G. Delapierre, G.Bidan, L.-M. Chamoreau, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Proust, *Chemistry Eur. J.,* **2010**, 16, 5043-5051.
[5] L. C. Palilis , M. Vasilopoulou, D. G. Georgiadou, P. Argitis, *Organic Electronics*, **2010**, 11, 887-894.
[6] X. Luo, F. Li, B. Xu, Z. Sun, L. Xu, J. Mater. Chem., 2012, 22, 15050-15055 ; Y. Yang, L. Xu, F. Li, X. Du, Z. Sun, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 10835-10840.
[7] Z. Peng, S. Chakraborty, A. Keightley, V. Dusevich, Y. Wang, Z. Peng, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 3995.
[8] J. E. Rault, W. Ren, S. Prosandeev, S. Lisenkov, D. Sando, S. Fusil, M. Bibes, A. Barthélémy, L. Bellaiche, and N. Barrett, Phys. Rev. Lett.,, **2012**, 109, 267601 ; Barrett et al. J. Appl. Phys., **2013,** sous presse.
[9] S. Berny, L. Tortech, M. Véber, D. Fichou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3059–3068.
[10] H. Bertrand, F. Silly, M.-P. Teulade-Fichou, L. Tortech, D. Fichou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10091.
[11] C. Marie, F. Silly, L. Tortech, K. Mullen, D. Fichou, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1288–1292.
[12] J.-L. Wang, A. Pancotti, P. Jégou, G. Niu, B. Gautier, Y. Y. Mi, L. Tortech, S. Yin, B. Vilquin, N. Barrett, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205426.
[13] S. Berny, L. Tortech, D. Fichou, S. Matzen, J.-B. Moussy, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 253303.