

Vers de nouvelles perspectives en optoélectronique organique

Complexes de bore de colorants de type curcuminoïde

Le diféruoylméthane **1** (figure 1), ou curcumine, est un pigment naturel de couleur orange, extrait du rhizome du *Curcuma longa*. L'introduction aux extrémités du squelette 1,6-heptadiène-3,5-dione de groupes aromatiques auxochromes permet d'accéder à une large famille de curcuminoïdes, solubles dans les solvants organiques et (photo)chimiquement stables, dont les propriétés optiques de leurs complexes de bore peuvent être modulées sur un large spectre allant du visible au proche infrarouge (PIR). Les propriétés photophysiques de ces molécules sont remarquables et laissent entrevoir des perspectives prometteuses dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED), des lasers et cellules solaires organiques [1-2].

États excités singulets et triplets dans les dispositifs organiques

L'état excité singulet de plus basse énergie S_1 est peuplé à partir de l'état fondamental S_0 (figure 2) par absorption d'un photon d'énergie égale à celle séparant les niveaux des orbitales moléculaires frontières haute occupée (HO) et basse vacante (BV). Cette transition électronique ainsi que le retour vers S_0 avec émission de lumière, la fluorescence, interviennent avec conservation du spin électronique. S_1 peuple l'état triplet T_1 , situé à plus basse énergie, selon le processus de croisement intersystème. Ce dernier ainsi que la relaxation de T_1 vers S_0 , avec émission de phosphorescence par exemple, s'accompagnent d'un retournement du spin, ce qui explique que la durée de vie du T_1 est longue et que sa phosphorescence est généralement difficile à observer en solution à température ambiante. Néanmoins, même en l'absence d'une manifestation ostensible du T_1 par émission de lumière, cet état est toujours présent dans le diagramme énergétique et peuplé à divers degrés selon les composés et les conditions expérimentales. Un enjeu clé dans le domaine des matériaux organiques à propriétés optiques est justement de comprendre et maîtriser l'influence de cet état « fantôme » sur le fonctionnement du dispositif.

Le cas de l'OLED

La couche émettrice d'une OLED est le siège de la rencontre des charges positives (trous) et négatives (électrons) produites par excitation électrique du dispositif. Électron et trou se combinent pour former un état excité, ou exciton, dont la désactivation radiative donne lieu à l'électroluminescence. Compte tenu de la dégénérescence des états S_1 et T_1 , la combinaison statistique des charges forme 25 et 75 % d'excitons respectivement singulets et triplets [3]. Le rendement de la diode est donc limité à 25 % pour un matériau fluorescent. L'utilisation d'émetteurs phosphorescents est forcément plus avantageuse mais n'est pas adaptée à la production d'une gamme suffisamment large de couleurs, notamment vers la partie bleue du spectre lumineux. Pour profiter à plein de la statistique de spin

avec des molécules fluorescentes, la solution est de réduire fortement l'écart d'énergie ΔE entre les états S_1 et T_1 afin qu'un processus de croisement intersystème retour puisse prendre place (figure 2) et permettre aux excitons triplets d'alimenter le vivier des singulets. Pour cela, ΔE doit être suffisamment faible (≤ 100 meV) car cette énergie représente une barrière d'activation sur le chemin de T_1 à S_1 qui doit être franchie efficacement en conditions de fonctionnement de l'OLED. La relaxation par fluorescence des excitons singulets formés à retardement à partir du T_1 s'ajoute alors à celle des 25 % issus de la combinaison directe électron-trou et on peut espérer atteindre ainsi 100 % d'efficacité. Ce concept, proposé en 2012 par Chihaya Adachi, repose sur le phénomène de fluorescence retardée devenu très populaire désormais sous le terme TADF (« thermally activated delayed fluorescence ») [4]. La contribution du triplet, qui joue ici le rôle de réservoir d'énergie pour le singulet, est largement bénéfique à la performance de l'OLED. Mais dans d'autres secteurs d'applications, la contribution du triplet peut s'avérer au contraire délétère.

Comment minimiser l'influence des états triplets dans les lasers et cellules solaires organiques ?

L'inversion de population entre les niveaux S_0 et S_1 du colorant ou semi-conducteur organique, requise pour l'effet laser, est généralement réalisée sous pompage optique intense en régime pulsé [5]. La conséquence est la production d'un nombre élevé d'excitons dans le matériau, en particulier des triplets qui, compte tenu de leur durée de vie longue, s'accumulent et contribuent à augmenter le seuil de déclenchement laser. Diverses stratégies existent pour canaliser l'évacuation des excitons triplets selon des mécanismes photophysiques qui provoquent leur extinction [5]. Réduire ΔE pour instaurer un croisement intersystème inverse efficace pourrait-il permettre d'endiguer l'accumulation des excitons triplets [6] ? Dans une cellule solaire organique, un état triplet localisé à basse énergie par rapport à l'état fondamental (c'est-à-dire que ΔE est grand) représente un puits d'énergie susceptible de piéger les porteurs de charge produits par le rayonnement solaire avant que ces derniers n'aient pu atteindre le circuit extérieur [7]. Élever l'énergie des états triplets des semi-conducteurs constituant l'hétérojonction devrait permettre de réduire cette consommation indésirable de charges électriques.

Relation structure moléculaire-faible ΔE

La stratégie de réduction de l'écart énergétique ΔE , clé pour accéder aux matériaux TADF pour les OLED, pourrait s'avérer payante pour l'optimisation de cellules photovoltaïques et lasers organiques. Cependant, ces deux applications nécessitent des molécules dont la caractéristique est une transition S_0 - S_1 fortement permise, exprimée par une valeur élevée du coefficient d'absorption molaire de la loi de Beer-Lambert,

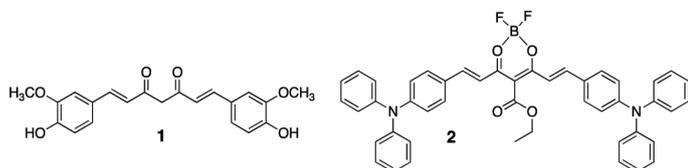


Figure 1 - Structure de la curcumine (1) et du complexe de bore de son dérivé 2.

afin d'assurer l'efficacité de collecte des photons dans une cellule solaire et d'émission stimulée à l'origine de l'effet laser. Or cette condition n'est pas remplie avec les molécules TADF dont la conception repose sur l'assemblage dans une géométrie quasi orthogonale de groupes donneur et accepteur d'électron [4]. La séparation spatiale des orbitales moléculaires HO et BV qui en résulte diminue bien l'énergie d'échange J entre électrons non appariés dans les états S_1 et T_1 , et donc $\Delta E = 2J$. Mais l'inconvénient de ces molécules donneur-accepteur de géométrie distordue en vue d'autres applications que les OLED réside dans le faible recouvrement orbitalaire entre HO et BV qui rend la transition S_0 - S_1 fortement défavorisée, voire interdite.

Les dérivés de la curcumine

Nous avons conçu le dérivé 2 (figure 1) contenant deux groupements triphénylamine donneurs d'électron aux extrémités du système conjugué et le motif BF_2 pour renforcer le caractère attracteur du noyau β -dicétone [1]. La voie de synthèse est simple et économique. Une réaction « one-pot » de condensation de l'aldéhyde aromatique avec l'acétylacétone en présence de trifluorure de bore fournit 2 à l'échelle du gramme avec des rendements proches de 70 %. Cette molécule est plane et caractérisée par une conjugaison électronique étendue se rapprochant de celle caractéristique de colorants bien connus, les cyanines. Elle présente une forte absorption de lumière dans le visible (environ $100\,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ pour le coefficient d'absorption molaire) et émet une fluorescence intense en solution et à l'état solide dont le spectre s'étend du rouge lointain au PIR. Bien que son schéma orbitalaire ne réponde pas au critère de séparation spatiale des HO et BV, la molécule 2 présente la particularité d'émettre une fluorescence retardée, propriété qui explique le rendement proche de 10 % à 720 nm inégalé à ce jour pour une OLED basée sur un matériau organique [1]. Des calculs de chimie quantique ont mis en évidence un mécanisme particulier de couplage entre états électroniques excités et des modes de vibrations moléculaires à l'origine de la faible valeur de ΔE . Contrairement aux molécules TADF types, la molécule 2 et certains de ses dérivés montrent une combinaison unique de propriétés d'émission retardée et stimulée dans le PIR [1] et photovoltaïque [2]. Un rendement de conversion supérieur à 4 % a été obtenu

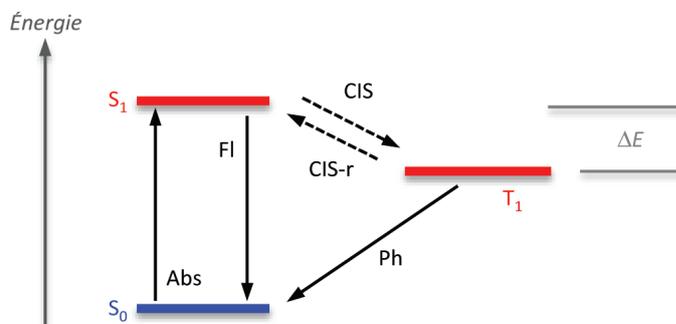


Figure 2 - Schéma simplifié des états électroniques d'un chromophore organique (Abs : absorption ; Fl : fluorescence ; Ph : phosphorescence ; CIS : croisement intersystème ; CIS-r : croisement intersystème retour).

pour une cellule solaire organique basée sur la molécule 2 et un dérivé du fullerène.

Perspectives

La poursuite de nos travaux vise à exploiter les propriétés photophysiques des complexes de bore de curcuminoïdes pour la mise au point de cellules solaires et lasers organiques performants. En particulier, nous espérons parvenir à la réalisation d'un laser organique fonctionnant en pompage continu ou électrique, objectif qui reste un enjeu majeur sur le plan fondamental et présente un fort potentiel d'application. La fabrication à bas coût de dispositifs photoniques plastiques et leur intégration dans des technologies innovantes dédiées à la détection ultrasensible par exemple intéressent la bio-imagerie et l'environnement, mais également le diagnostic médical. Dans cadre du déploiement d'une médecine ambulatoire, on pourrait imaginer la conception d'un kit jetable basé sur un laser organique miniaturisé pour le test diagnostique de maladies infectieuses réalisé à proximité du patient.

- [1] Kim D.-H., D'Aléo A., Chen X.-K., Sandanayaka A.S.D., Yao D., Zhao L., Komino T., Zaborova E., Canard G., Tsuchiya Y., Choi E., Wu J.W., Fages F., Brédas J.-L., Ribierre J.-C., Adachi C., High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter, *Nat. Photon.*, **2018**, 12, p. 98.
- [2] Archet F., Yao D., Chambon S., Abbas M., D'Aléo A., Canard G., Ponce-Vargas M., Zaborova E., Le Guennic B., Wantz G., Fages F., Synthesis of bioinspired curcuminoid small molecules for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, p. 1303.
- [3] Xu R.-P., Li Y.-Q., Tang J.-X., Recent advances in flexible organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, p. 9116.
- [4] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **2012**, 492, p. 234.
- [5] Forget S., Chénais S., *Organic-Solid-State Lasers*, Springer, **2013**.
- [6] Kuehne A.J.C., Gather M.C., Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 12823.
- [7] Menke S.M., Ran N.A., Bazan G.C., Friend R.H., Understanding energy loss in organic solar cells: toward a new efficiency regime, *Joule*, **2018**, 2, p. 25.

Cette fiche a été réalisée par **Anthony D'Aléo**, chargé de recherche au CNRS dans le laboratoire Building-Blocks for Future Electronics (UMI 2002 CNRS-Ewha-Yonsei, Séoul, Corée du Sud, anthony.daleo@cnrs.fr), **Elena Zaborova**, maître de conférences (zaborova@cinam.univ-mrs.fr), et **Frédéric Fages**, professeur, au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (frederic.fages@univ-amu.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (contact : jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.