

ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
[Matériaux pour Composants Electroniques et Photovoltaïques]

THÈSE présentée par :

Amina LABIOD

soutenue le : 17 Mai 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique et technologie des composants

**Accepteurs Non-dérivés de Fullerènes
pour le Photovoltaïque Organique**

THÈSE dirigée par :

M. LEVEQUE Patrick

Maître de conférences HDR, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme. VIGNAU Laurence

Professeur, Bordeaux INP, École Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP)

M. RATIER Bernard

Professeur, Université de Limoges

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme. BERSON Solenn

Docteur, CEA INES

M. ULRICH Gilles

Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg

هذا العمل مهدى الى عائلتي الكريمة...

(العطاء بلا حدود...

الحب بدون شروط...

الثبات الوحيد والسند الأكيد...)

بقدر الكد تكسب المعالي.....ومن طلب العلا سهر الليالي

ومن طلب العلى بغير كد.....أضاع العمر في طلب المحال

المتنبي _____

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Paul Montgomery pour m'avoir accueilli dans le département D-ESSP du laboratoire ICube.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'équipe MaCEPV dirigée par le Pr. Thomas Heiser que je tiens à remercier pour m'avoir accepté dans son équipe, j'ai vraiment apprécié d'en faire partie.

J'adresse mes remerciements à mon directeur de thèse, le Dr. Patrick Lévêque, pour sa grande disponibilité, ses précieux conseils, son soutien et surtout sa confiance en mes capacités.

Je tiens à remercier les membres de jury : le Pr. Laurence Vignau, le Dr. Solenn Berson, le Pr. Bernard Ratier et le Dr. Gilles Ulrich pour la discussion intéressante et les précieuses remarques.

Je tiens à remercier mes collaborateurs : les Dr. Gilles Ulrich, Dr. Nicolas Leclerc, Dr. Clement Cabanetos, Dr. Fabien Ceugniet et Dr. Pablo Simón Marqués pour m'avoir fourni les matériaux et pour les échanges utiles ; le Dr. Sylvie Dabos-Seignon pour les mesures de topographie AFM ; le Dr. Benoit Heinrich pour les mesures de GIWAXS.

Je tiens à remercier le personnel administratif et technique : Mme. Marina Urban, Mr. Nicolas Zimmermann, Mr. Jérémy Bartringer, Mr. Stéphane Roques, Mr. Florent Dietrich, Mr. Sebastien Schmitt et Mr. Nicolas Colin, qui ont su m'apporter de l'aide en cas de besoin.

Je remercie le Dr. Thomas Fix pour m'avoir formé sur l'AFM ; le Dr. Olzhas Ibraikulov pour m'avoir formé à la réalisation et la caractérisation de différents dispositifs. Un grand merci au Dr. Sadiara Fall pour sa gentille aide, pour les intéressantes discussions scientifiques et autres et pour les croissants de tous les matins. Merci au Dr. Nacer Eddine Boubiche pour ses précieuses astuces dans tous les domaines. Merci au Dr. Hervé Tchognia pour être le meilleur compagnon de bureau que l'on puisse avoir.

Je remercie également le Dr. Jiang Jing, Mlle. Yuhan Zhong, Mr. Majed Almalki et tous les docteurs, doctorants et stagiaires de l'équipe MaCEPV, avec qui j'ai partagé des moments agréables durant les trois années et demie de thèse.

Merci infiniment au Dr. Selma Rabhi, au Dr. Nesrine Benamara, à Mlle. Amira Gharbi, à Mlle. Ameni Mansouri et à Mlle. Laurianne Wendling pour être restées à mes côtés dans les bons et les durs moments de la thèse; à Mr. Ahmed Slami pour ses grandes attentions et son écoute ; à Mr. Yahia Mohammed Salah pour ses encouragements ; à Mr. Chems Eddine Sahnoune pour m'avoir aidé à me changer les idées pendant la rédaction.

Finalement, je voudrais dire merci à ma famille entière, à qui ce travail est dédié, pour avoir cru en moi et pour son soutien matériel et moral permanent.

Table des matières :

Liste des principales variables et abréviations :	11
Introduction générale :	17
1 Étude bibliographique sur les cellules solaires organiques.	27
1.1 Introduction :	27
1.2 Aperçu sur les propriétés d'un semi-conducteur organique :	27
1.2.1 De l'orbitale atomique à l'orbitale moléculaire :	28
1.2.2 Types de semi-conducteurs organiques :	30
1.2.3 Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques :	32
1.3 Les cellules solaires organiques :	35
1.3.1 Composition et structure de la cellule solaire organique :	35
1.3.2 Principe de fonctionnement de la cellule solaire organique.	39
1.3.3 Paramètres essentiels caractérisant les cellules solaires organiques :	43
1.4 Cellules solaires organiques en tandem :	48
1.5 Les mélanges ternaires :	50
1.5.1 L'impact du troisième composant sur l'organisation supramoléculaire du mélange ternaire:	50
1.5.2 Relation entre la position du troisième composant et le types de morphologie en mélange ternaire :	52
1.6 Modulation de la morphologie de la couche active en BHJ :	57
1.6.1 Modification de la structure chimique des semi-conducteurs organiques :	58
1.6.2 Choix du solvant et de l'additif :	59
1.6.3 Traitement thermique :	61
1.6.4 Recuit à la vapeur de solvant :	63
1.7 Stabilité et mécanismes de dégradation des cellules solaires organiques :	63
1.8 État de l'art.	65
2 Outils expérimentaux.	75
2.1 Substrats et matériaux :	75
2.2 Nettoyage des substrats :	76
2.2.1 Elimination des contaminants inorganiques :	76
2.2.2 Elimination des contaminants organiques :	77
2.3 Principales techniques d'élaboration de dispositifs :	79
2.3.1 Dépôts des films minces à la tournette (spin coating) :	79
2.3.2 Evaporation thermique sous vide des contacts métalliques :	81
2.4 Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques :	82

2.4.1	Elaboration des cellules solaires organiques :	82
2.4.2	Caractérisation des cellules solaires organiques :	83
2.5	Spectroscopie UV-Vis-NIR et photoluminescence :	86
2.6	Etude du transport de charges :	88
2.6.1	Transistors organiques à effet de champ (OFETs) :	88
2.6.2	Dispositif à courant limité par la charge d'espace (SCLC) :	93
2.7	Caractérisation de la morphologie et l'orientation structurale :	96
2.7.1	Microscopie à Force Atomique (AFM) :	96
2.7.2	Diffraction des rayons X à grand angle à incidence rasante (GIWAXS) :	98
3	Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.....	103
3.1	Introduction :	103
3.2	Propriétés optiques : spectres d'absorption et de photoluminescence.....	105
3.2.1	Spectres d'absorption:	105
3.2.2	Photoluminescence :	106
3.3	<i>Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC</i> :	107
3.3.1	Mobilité de charges en OFET et SCLC :	107
3.3.2	Propriétés photovoltaïques des mélanges binaires :	109
3.3.3	Mélanges ternaires à base de h-ITIC :	109
3.4	Photo-stabilité des CSOs et mécanisme de recombinaison :	114
3.4.1	Etude de la photo-stabilité des CSOs :	114
3.4.2	Etude du mécanisme de recombinaison :	117
3.5	Etude de la morphologie par AFM :	119
3.6	Conclusion :	125
4	Mélanges binaires et ternaires à base de EH-IDTBR.	130
4.1	Introduction :	130
4.2	Résumé du travail intitulé « Photo-degradation in bulk heterojunction organic solar cells using a fullerene or a non-fullerene derivative electron acceptor » :	131
4.3	Article : « Photo-degradation in bulk heterojunction organic solar cells using a fullerene or a non-fullerene derivative electron acceptor » :	133
5	Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.....	152
5.1	Introduction :	152
5.2	Approche chimique pour la conception de la famille BTT :	155
5.3	Propriétés optiques à l'état solide des matériaux BTT :	158
5.3.1	Type des chaînes en position 3 et 5 de BODIPY :	159
5.3.2	Halogénéation des groupements DCI :	160
5.4	Transport de charges dans les matériaux BTT purs :	162

5.4.1	Mobilité de charges en OFET :	162
5.4.2	Mobilité d'électrons en SCLC :	163
5.5	Cellules solaires organiques à base de petites molécules BTT :	165
5.5.1	Série des petites molécules BTT-1 :	166
5.5.2	Petite molécule BTT-2 : des chaines de type alcoxyphényl en position 3 et 5 de BODIPY	170
5.5.3	Série de petites molécules BTT-4 : ramification de la chaîne alkyle dans l'alcoxyphényl ether	171
5.6	Conclusion :	173
Conclusion générale :		180
Références :		184

Liste des principales variables et abréviations :

μ	mobilité de charges	E_{g-opt}	gap optique (eV)
a	motif accepteur d'électrons	EH-IDTBR 5,5'-[[4,4,9,9-tetrakis(2-ethylhexyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl]bis(2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diylmethylidene)]bis[3-ethyl-2-thioxo-4-thiazolidinone]	
A	accepteur d'électrons		
$A(\lambda)$	Absorbance		
AFM	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)		
Ag	Argent		
Al	Aluminium	E_{loss}	Energy losses (pertes en énergie)
Alk	chaîne alkyle	EPBT	energy-payback time (temps de retour énergétique)
Au	Or	EQE	External Quantum Efficiency (efficacité quantique externe)
BGBC	Bottom Gate Bottom Contact (grille inférieure/contacts inférieurs)	ETL	Electron Transporting Layer (couche transportant les électrons)
BHJ	Bulk Heterojunction (hétérojonction volumique)	FA	Fullerene Acceptor (accepteur dérivé de fullerène)
BODIPY	Boron-DIPYromethene	FF	Fill Factor (facteur de forme)
BT	Benzothiadiazole	FRET	Förster Resonance Energy Transfer (transfert d'énergie par résonance Förster)
Ca	Calcium	GIWAXS	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (diffraction des rayons X à grand angle à incidence rasante)
CB	Chlorobenzène	h	hole (trou)
CF	Chloroforme	h -ITIC	Half-ITIC (demi-ITIC)
C_i	capacité de l'oxyde de grille	HMDS	hexaméthylidisilazane
CN	1-chloronaphtalène	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire occupée la plus élevée)
CSO	Cellule Solaire Organique	HSP	Hansen solubility parameters (paramètres de solubilité de Hansen)
CV	Cyclic voltammetry (voltampérométrie cyclique ou voltamétrie cyclique)	$\delta D, \delta P, \delta H$	: dispersive solubility parameter, polar solubility parameter, H-bonding solubility parameter
d	motif donneur d'électrons		
D	donneur d'électrons		
$\bar{D}$	indice de polydispersité		
DCI	3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone		
d_f	épaisseur du film		
DFT	Density Functional Theory (La théorie de la fonctionnelle de la densité)		
DPE	diphenyl ether		
e	électron		
E_g	gap énergétique (eV)		

<i>HTL</i>	<i>Hole Transporting Layer</i> (couche transportant les trous)	M_w	masse molaire moyenne en poids
I_D	courant drain-source	n	facteur d'idéalité
<i>IDT</i>	indacénodithiophène	<i>NFA</i>	Non Fullerene Acceptor (accepteur non-dérivé de fullerène)
<i>IDTT</i>	indacénodithiénothiophène	O_3	ozone
I_{ph}	photocourant	<i>o-DCB</i>	1,2-dichlorobenzène
<i>IQE</i>	Internal Quantum Efficiency (Efficacité quantique interne)	<i>OFET</i>	Organic Field Effect Transistor (transistor organique à effet de champ)
<i>ITIC</i>	2,2'-[[6,6,12,12-Tetrakis(4-hexylphenyl)-6,12-dihydrodithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,8-diyl]bis[methyldiyne(3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile])	<i>PBDB-T</i>	Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]
<i>ITO</i>	Indium Tin Oxide (oxyde d'indium dopé en étain)	<i>PC₇₁BM</i>	[6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
<i>ITT</i>	indéno-[1,2-b]thiéno-[2,3-d]thiophène	<i>PCE</i>	Power Conversion Efficiency (efficacité de conversion photovoltaïque)
J_{max}	Densité de courant au point de puissance maximum	<i>PEDOT:PSS</i>	poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium
J_{ph-Pm}	densité de courant photogénéré dans les conditions de la puissance maximale	<i>PEIE</i>	polyéthylèneimine éthoxylée
J_{ph-SC}/J_{sat}	densité de courant photogénéré dans les conditions de court-circuit/densité de courant de saturation	<i>PESA</i>	Photoelectron Spectroscopy in Atmosphere (Spectroscopie photoélectronique dans l'atmosphère)
J_{sc}	Short Circuit Current Density (densité de courant de court-circuit)	<i>PF2</i>	polymère fluoré à base de benzothiadiazole
K	constante de Boltzmann	<i>PHJ</i>	Planar Heterojunction (hétérojonction planaire)
L	longueur du canal semi-conducteur.	P_{in}	puissance lumineuse incidente
<i>LCOE</i>	Levelized Cost Of Energy (le coût actualisé de l'énergie)	<i>PL</i>	Photoluminescence
<i>LUMO</i>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus basse non occupée)	P_{max}	puissance électrique maximale
M_n	masse molaire moyenne en nombre	<i>PV</i>	photovoltaïque
MoO_3	trioxyde de molybdène	q	charge élémentaire
		R	chaîne solubilisante
		R_0	solubility radius (rayon de solubilité)
		R_a	radius of interaction (rayon d'interaction)

<i>RED</i>	<i>relative energy difference (différence relative d'énergie)</i>	<i>Y6</i>	<i>(BTP-4F) 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile</i>
<i>RMS</i>	<i>Root Mean Square rugosity (racine de la moyenne quadratique de la rugosité)</i>	<i>ZnO</i>	<i>oxyde de zinc</i>
<i>rpm</i>	<i>Revolution Per Minute (tour par minute)</i>	$\alpha(\lambda)$	<i>coefficient d'absorption</i>
R_s	<i>résistance série</i>	α_f	<i>angle de diffraction des rayons X selon l'axe vertical</i>
R_{sh}	<i>résistance shunt ou parallèle</i>	α_i	<i>angle d'incidence des rayons X</i>
<i>SCLC</i>	<i>Space Charge Limited Current (courant limité par la charge d'espace)</i>	γ	<i>facteur de dépendance de la mobilité de charges au champ électrique</i>
<i>Si</i>	<i>Silicium</i>	ε_0	<i>permittivité du vide</i>
SiO_2	<i>dioxyde de silicium</i>	ε_r	<i>constante diélectrique relative</i>
<i>T</i>	<i>température</i>	η_{diff}	<i>rendement de diffusion d'exciton</i>
T_{80}	<i>temps nécessaire pour atteindre 80% du rendement initial</i>	$\eta_{diff-coll}$	<i>rendement de diffusion et de collecte de charges</i>
<i>TC</i>	<i>Troisième Composant dans le mélange ternaire</i>	η_{diss}	<i>rendement de dissociation d'exciton</i>
<i>TT</i>	<i>Thiènothiophène</i>	η_{ex}	<i>rendement de photo-excitation</i>
<i>UV-Vis-NIR</i>	<i>Ultraviolet-Visible-Near Infrared (proche infrarouge)</i>	λ	<i>longueur d'onde</i>
V_D	<i>tension drain-source</i>	χ	<i>paramètre de Flory–Huggins</i>
V_{eff}	<i>tension effective</i>	ψ	<i>angle de diffraction des rayons X selon l'axe horizontal</i>
V_G	<i>tension de grille</i>	ω	<i>vitesse de centrifugation</i>
V_{max}	<i>Tension au point de puissance maximum</i>		
V_{oc}	<i>Open Circuit Voltage (tension de circuit ouvert)</i>		
V_{th}	<i>tension de seuil</i>		
<i>W</i>	<i>largeur du canal semi-conducteur.</i>		

Introduction générale.

Introduction générale :

La production d'énergie mondiale est majoritairement basée sur la combustion des fossiles, tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Cependant, il existe de nombreux problèmes liés à ces sources d'énergie conventionnelles notamment, le coût élevé, la quantité limitée des combustibles ainsi que le réchauffement climatique causé par le dioxyde de carbone (CO_2) et d'autres gaz à effet de serre. En effet, la croissance de la demande mondiale en énergie a nécessité de trouver des sources inépuisables et sans effets nocifs sur notre environnement. Pour cette raison, l'intérêt s'est tourné vers les sources d'énergie renouvelables permettant d'achever un double objectif : réduire les émissions de gaz à effet de serre et fournir une énergie fiable, qui se régénère rapidement et rentable. Les énergies renouvelables, qui se reconstituent naturellement et rapidement, proviennent de la Terre, du vent et du soleil et se transforment via des technologies appropriées en formes d'énergie directement utilisables telles que l'électricité, la chaleur et des combustibles [1]. On distingue de nombreuses sources d'énergie renouvelables :

- l'énergie du vent : elle est captée à l'aide des éoliennes qui tournent sous l'effet du vent pour générer une énergie mécanique. Cette énergie mécanique peut être convertie à son tour et à l'aide d'un générateur en énergie électrique.
- l'énergie géothermique : elle provient du centre de la Terre extrêmement chaud. Une des façons pour accéder à cette énergie est d'utiliser une pompe à chaleur géothermique. L'eau, dans des tuyaux connectant des creux profonds dans la terre et un bâtiment, est chauffée par l'énergie géothermique souterraine et apporte la chaleur au bâtiment.
- l'énergie hydroélectrique : elle repose sur l'eau en mouvement rapide faisant tourner les pales de la turbine d'un générateur. Ce mouvement de rotation est converti en électricité.
- l'énergie de la biomasse : elle provient de la matière organique des plantes et d'animaux ou des déchets. La biomasse est une alternative plus verte aux combustibles fossiles pour générer la chaleur, l'électricité et les biocarburants.
- l'énergie des marées (océanique) : elle provient de sources multiples, (i) les vagues, (ii) l'amplitude, les courants et l'énergie thermique des océans et (iii) les gradients de salinité. Cela a nécessité différentes technologies de conversion qui sont encore en phase de développement [1].
- L'énergie solaire : elle est utilisée aujourd'hui d'un côté pour chauffer les immeubles et l'eau via des systèmes thermiques, et d'un autre côté pour alimenter les appareils électriques via des systèmes solaires (ou photovoltaïques (PV)) et des concentrateurs solaires (CSP pour Concentrating Solar Power).

Parmi toutes les sources d'énergie renouvelables, le solaire reste l'option la plus attractive pour répondre à la future demande énergétique. Chaque année, la Terre reçoit près de quatre millions d'exajoules (4×10^6 EJ), l'équivalent de 1×10^{18} KWh d'énergie solaire [2]. La quantité d'énergie solaire traversant l'atmosphère terrestre est néanmoins affectée par plusieurs facteurs, la latitude, les variations diurnes, le climat et les variations géographiques [3]. L'intensité moyenne de l'énergie solaire a été estimée à environ 342 W/m^2 , dont 70 % peut être récoltée et le reste est réfléchi vers l'espace [2]. En effet, cette quantité d'énergie solaire potentielle est énorme. Selon le Laboratoire national des énergies renouvelables (ou NREL pour National Renewable Energy Laboratory), « *La quantité d'énergie solaire qui tombe sur la Terre en une heure est supérieure à celle utilisée par tous les habitants dans le monde en un an* ». Cependant, la Figure 1 montre que la contribution de l'énergie solaire à l'approvisionnement énergétique mondial est encore négligeable, d'environ 1,3 % en 2020 selon les statistiques faites par la société BP (l'un des principaux distributeurs de produits pétroliers).

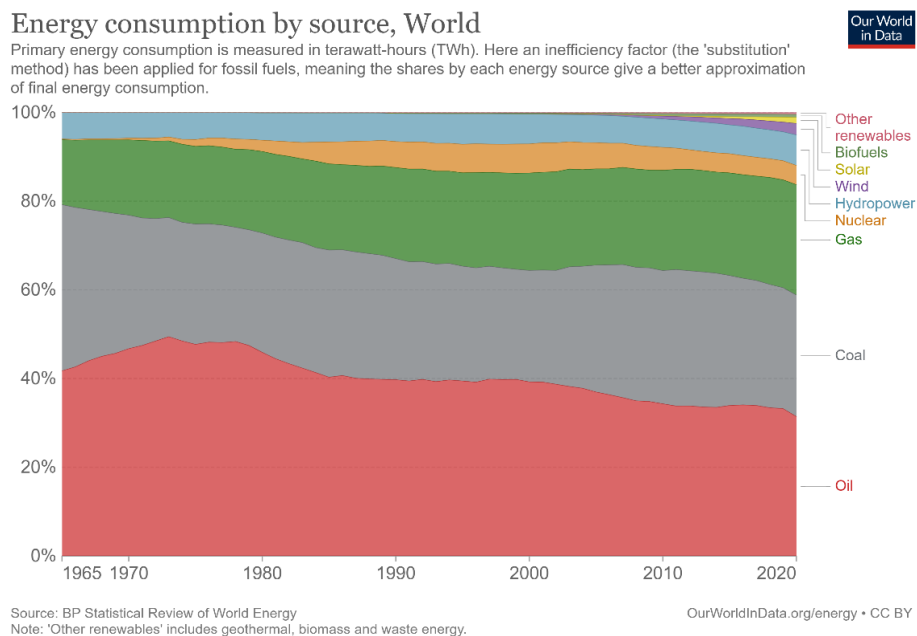


Figure 1 : consommation globale des différentes sources d'énergie. <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-region>, Date d'accès : Février, 2022.

En particulier, les technologies photovoltaïques sont reconnues comme écologiques par rapport aux technologies conventionnelles. En effet, la production d'électricité PV, quelle que soit la technologie utilisée, est un processus à zéro émission. En tenant compte des matériaux et du coût de fabrication des systèmes photovoltaïques, ainsi que du niveau de la commercialisation, les technologies photovoltaïques sont classifiées en trois générations [4] :

1. première génération : elle comprend les plus anciennes technologies photovoltaïques. En générale, elles sont basées sur le silicium cristallin (c-Si) ou l'Arséniure de Gallium (GaAs). Les systèmes

photovoltaïques de cette génération sont bien développés. Néanmoins, l'électricité générée par cette technologie est chère. Cela est dû principalement au coût élevé de la fabrication et au temps de retour énergétique (EPBT pour energy-payback time) long. EPBT est défini comme la durée pendant laquelle un module doit produire de l'électricité pour récupérer l'énergie consommée pour produire le module lui-même.

2. Deuxième génération : elle est représentée par la technologie en couches minces. Cette technologie a été développée afin de réduire l'utilisation des matériaux et par conséquent le coût de fabrication des cellules solaires. Cette technologie est basée sur des matériaux semi-conducteurs inorganiques, le silicium amorphe, les semi-conducteurs II-VI tels que le Tellure de Cadmium (CdTe) et les chalcogénures tels que le Cuivre Indium Sélénium (CuInSe_2) ou Cuivre Indium Gallium Sélénium (CuInGaSe_2) connu sous le nom CIGS.

3. Troisième génération : en raison des coûts élevés de la première génération et de la disponibilité limitée ainsi que de la toxicité des matériaux de la deuxième génération, une nouvelle technologie de cellules solaires a émergé. Contrairement aux deux générations précédentes, les cellules solaires de la troisième génération ne reposent pas sur la conception de jonctions p-n. Nous distinguons plusieurs types des technologies émergentes, notamment : les cellules solaires à colorant appelées aussi cellules de Grätzel (ou Dye Sensitized Solar Cells : DSSCs) qui sont des cellules électrochimiques à base d'électrolytes ; les cellules solaires organiques (ou Organic Solar Cells : OSCs), basées sur des semi-conducteurs organiques ; les pérovskites portant le nom de leur structure cristalline caractéristique ; les cellules solaires à base de sulfure de cuivre de zinc et d'étain (CZTS pour Copper Zinc Tin Sulfide) et les cellules solaires à point quantique (ou Quantum Dot Solar Cells). Ces dernières années, plusieurs nouvelles technologies photovoltaïques basées sur des matériaux nanostructurés, ou nanomatériaux en couches minces sont apparues, mais elles sont encore au stade de la recherche.

En effet, la plupart des technologies photovoltaïques ne sont toujours pas commercialement viables. Selon la charte des meilleures efficacités des cellules solaires (publiée par NREL) que montre la Figure 2, l'AsGa offre les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque en simple-jonction. Cependant, il ne fait pas partie des technologies de production d'électricité commerciale, car le processus de fabrication des cellules solaires à base d'AsGa est très coûteux et en plus le gallium (Ga) et l'arsenic (As) sont des matériaux rares dans la croûte terrestre.

Les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin couvrent approximativement 95 % du marché du photovoltaïque commercial. Pourtant, les technologies en couches minces sont généralement moins efficaces, mais aussi moins coûteuses que les technologies à base de silicium cristallin. Récemment, les systèmes PV à couches minces de types (CdTe) et (CIGS) sont devenus de plus en plus efficaces mais ils occupent une toute petite part du marché. Par ailleurs, les cellules solaires à base de pérovskites sont aujourd'hui plus efficaces à l'échelle du laboratoire avec un

rendement de 25,7 % (obtenu sur une surface de 9,6 mm²), approchant la technologie en silicium cristallin. Cependant, la charte des efficacités des modules (publiée par NREL) dans la Figure 3 montre une chute de l'efficacité à ≈ 18 % (enregistrée par PANASONIC) en passant à des petits modules de 800-6500 cm². En effet, la commercialisation à grande échelle des pérovskites est encore entravée par la difficulté de mise en œuvre à grande échelle et par la stabilité limitée des dispositifs. De plus, les pérovskites se heurtent à la toxicité du plomb (un matériau qui entre dans la structure de pérovskites) qui peut être potentiellement remplacé par l'étain, même si ce dernier reste une alternative actuellement infructueuse.

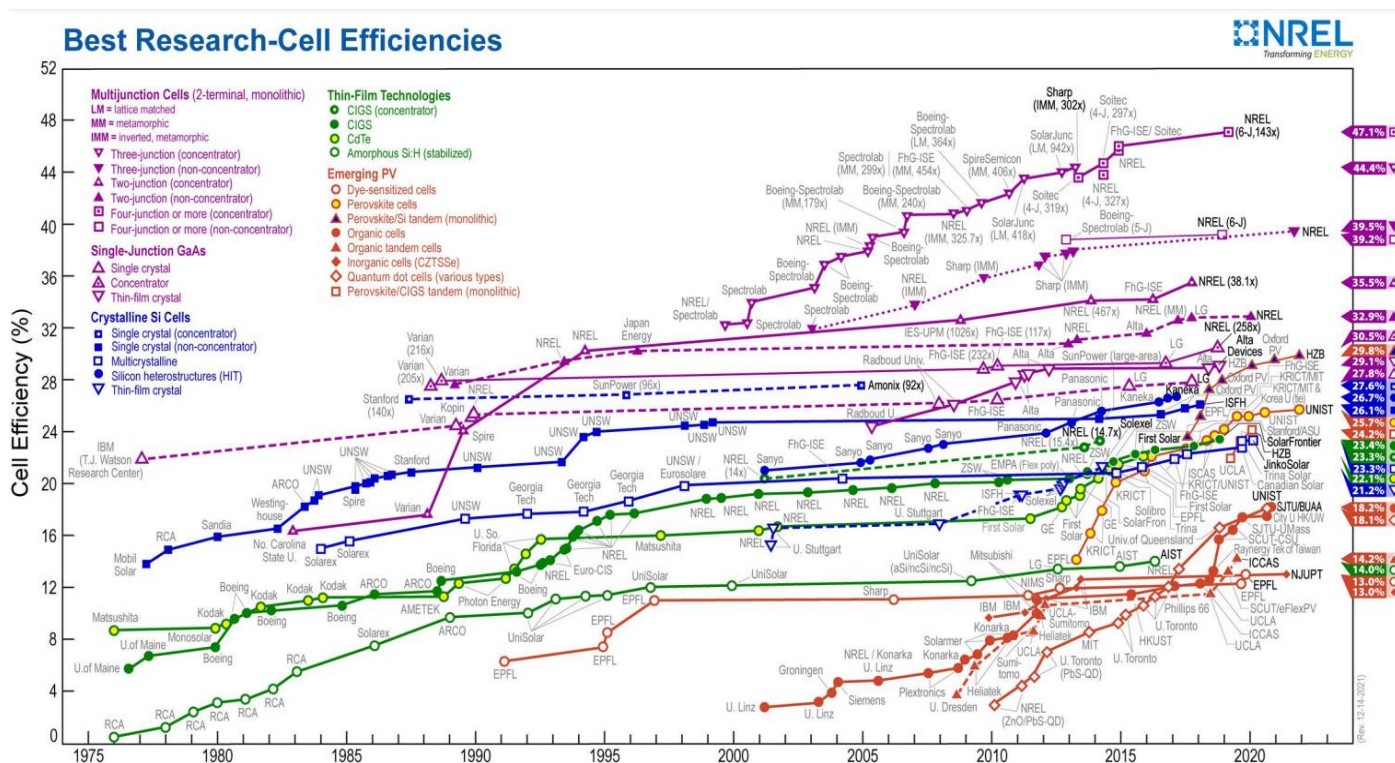


Figure 2 : évolution du rendement de conversion photovoltaïque des différents types de cellules solaires en fonction de l'année de certification. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev211214.pdf>, National Renewable Energy Laboratory, Date d'accès : Février, 2022.

Les cellules solaires organiques (CSOs), sur lesquelles nous avons axé le présent travail de thèse, montrent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues inorganiques, notamment la flexibilité, la légèreté, la semi-transparence, le faible coût énergétique estimé et la fabrication facile à grande échelle en induction « rouleau à rouleau » ou « roll-to-roll ». De plus, les cellules solaires organiques reposent sur des matériaux disponibles en grande quantité, ce qui permet d'entrevoir un marché évolutif et durable concurrent de la technologie à base de silicium [5]. En général, la couche photosensible dans les CSOs est constituée d'une hétérojonction volumique de deux types de semi-conducteurs π -conjugués, l'un ayant un caractère donneur d'électrons et l'autre plutôt accepteur d'électrons. Grâce aux efforts engagés pour le design et la synthèse de nouveaux matériaux accepteurs

d'électrons non dérivés de fullerènes (NFAs pour Non Fullerene Acceptors), l'efficacité des cellules solaires a évolué rapidement de 10 % en 2015 à 18,2 % en 2020 (obtenue sur une surface de 3,2 mm² par SJTU « université de Shanghai Jiao Tong » / BUAA « Université de Beihang ») comme le montre la Figure 2. De plus, les cellules solaires ont démontré une longue durée de vie opérationnelle [6]. Malgré ces améliorations des performances, la viabilité commerciale des cellules photovoltaïques organiques reste à démontrer. Malheureusement, l'efficacité ne dépasse pas 12 %, mesurée par ZAE Bayern sur des mini-modules de 800 cm² (Figure 3). Ainsi, l'efficacité limitée en grande surface empêche la commercialisation des cellules solaires organiques.

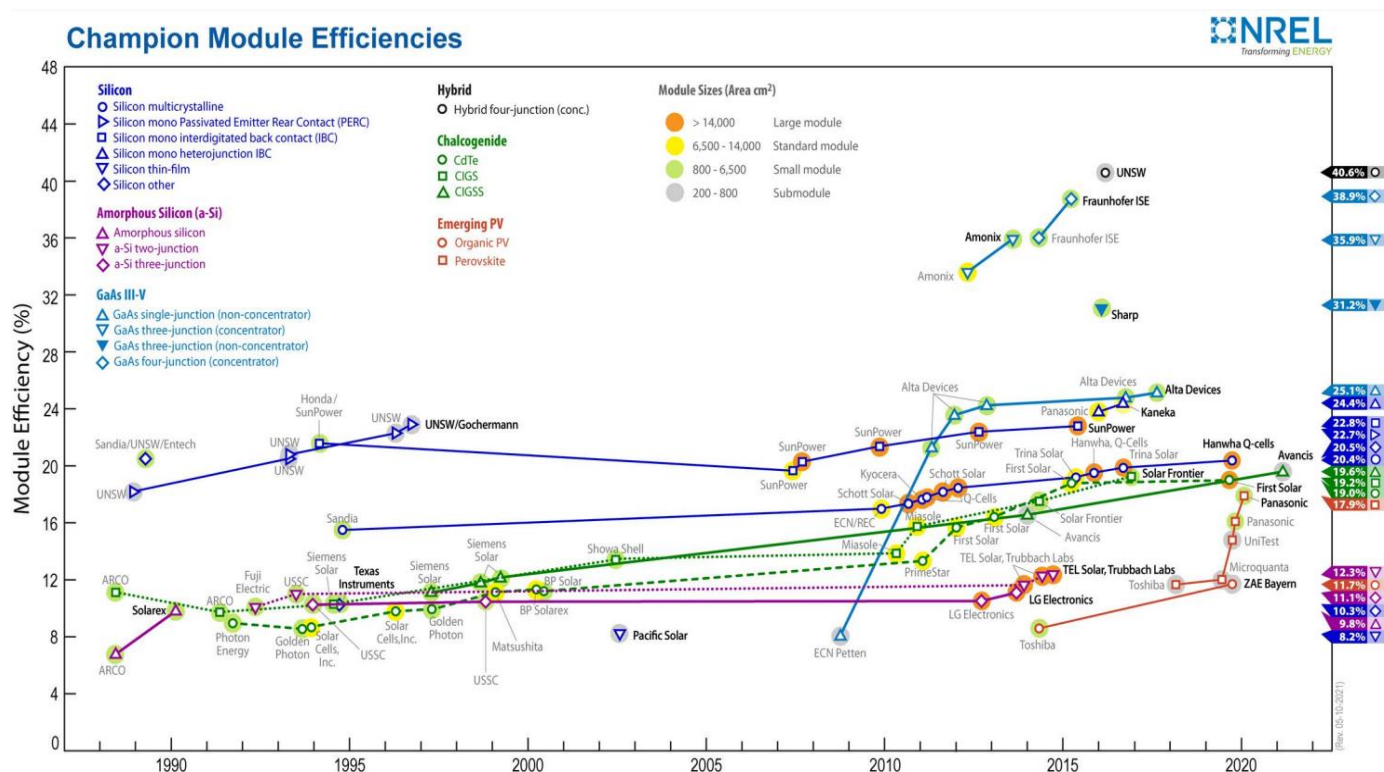


Figure 3 : évolution du rendement de conversion photovoltaïque des différents types de modules en fonction de l'année de certification. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/champion-module-efficiencies.pdf>, National Renewable Energy Laboratory, Date d'accès : Février, 2022.

Toutefois, l'innovation dans le domaine du photovoltaïque organique ne cesse pas et en particulier en France. La société ASCA® (groupe ARMOR), expert en formulation d'encres et enduction de films minces, a annoncé en fin 2020 avoir atteint 26 % de rendement en faible luminosité avec ses cellules solaires organiques développées en collaboration avec Raynergy Tek, spécialisé dans les semi-conducteurs organiques pour les cellules solaires. Grâce à l'intégration de nouveaux NFAs ayant une forte sensibilité à la lumière, les CSOs d'ASCA® ont démontré leur efficacité à l'intérieur et dans des conditions d'éclairage artificiel, ce qui en fait une technologie innovante de récolte de l'énergie solaire. ASCA® a déclaré aussi en fin 2021 avoir augmenté de 40 % l'efficacité de ses modules photovoltaïques organiques en collaboration avec Raynergy Tek. Les modules solaires semi-

transparents (Figure 4) atteignent une performance prometteuse d'environ 70 Wc/m² (70 watts-crête par mètre carré, contre environ 165 Wc/m² pour le silicium monocristallin et 100 Wc/m² pour le silicium polycristallin).

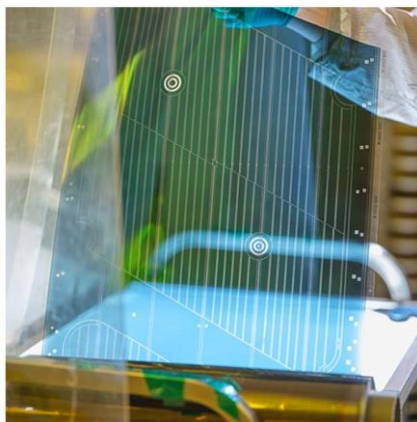


Figure 4 : photographie du module photovoltaïque organique d'ASCA®. <https://www.asca.com/actualites/asca-augmente-de-40-lefficacite-de-sa-technologie-photovoltaïque-organique/>, ASCA®, Date d'accès : Février, 2022.

ASCA® continue d'innover et annonce la conception et l'installation d'un arbre solaire (Figure 5) dans une résidence pour seniors à Löchgau en Allemagne. Cet arbre solaire de 6 m de haut, alimente une station de vélos électriques. Les feuilles de l'arbre solaire sont constituées de neuf modules photovoltaïques organiques de 2,5 m de long chacun, présentant une meilleure flexibilité. Hermann Issa, Senior Vice President Business Development & Management des Projets chez ASCA, et également créateur de l'arbre solaire, explique « Cette application démontre la flexibilité de nos films solaires. À la différence des panneaux solaires rigides, la grande liberté de forme et de design de nos films permet de donner vie à des créations uniques, comme les feuilles d'un arbre ».



Figure 5 : photographie de l'arbre solaire d'ASCA®. <https://www.armor-group.com/fr/armor-installe-un-arbre-solaire-asca>, ASCA®, Date d'accès : Février, 2022.

Ces innovations viennent souligner les propriétés intrinsèques intéressantes des semi-conducteurs organiques telles que la bonne absorption dans le visible permettant aux films minces la collecte

efficace de l'énergie solaire, ainsi que la flexibilité. Le défi aujourd'hui est de trouver de nouveaux matériaux organiques ayant des propriétés chimiques et optoélectroniques inventives et stables. C'est dans ce contexte que le présent travail de thèse a été mené.

Le **Chapitre 1** de ce manuscrit met en évidence les propriétés fondamentales des semi-conducteurs organiques et décrit la structure des CSOs. Ce chapitre définit le processus de conversion photovoltaïque et les éléments déterminant son efficacité. Quelques voies pour l'optimisation des performances des cellules solaires sont également données ici. Le **Chapitre 2** présente les principaux outils expérimentaux permettant de déterminer les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs organiques et les performances des CSOs. Nous étudions ensuite dans les **Chapitres 3, 4** et **5** trois petites molécules (NFAs) différentes. Leurs propriétés optoélectroniques sont étudiées, les cellules solaires les utilisant sont fabriquées et les propriétés photovoltaïques sont mesurées. Le **Chapitre 3** est consacré à l'étude d'un nouveau NFA original, ayant la moitié de la structure *push-pull* (a-d-a) de la petite molécule largement rapportée dans la littérature (ITIC) [7], en mélanges binaires et ternaires dans le but d'apporter l'efficacité et/ou la stabilité aux cellules solaires. Le **Chapitre 4**, quant à lui, résume la comparaison conduite entre les cellules à base de fullerène et celles en NFA commercial à base d'IDT, afin d'atteindre le meilleurs compromis efficacité/stabilité. Le travail a été soumis pour publication dans le journal Organic Electronics avec un retour plutôt favorable et le manuscrit révisé est actuellement évalué. Le manuscrit de cet article ainsi que les informations complémentaires sont entièrement inclus dans ce manuscrit de thèse. Par ailleurs, le **Chapitre 5** étudie un nouveau NFA original à base de BODIPY en structure *push-pull non-fusionnée* (a-d-a'-d-a), et élucide l'impact de l'ingénierie moléculaire sur les caractéristiques optoélectroniques du NFA et par conséquent sur les performances des cellules solaires.

***Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les
cellules solaires organiques.***

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

1 Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

1.1 Introduction :

Les dispositifs à base de semi-conducteurs organiques occupent une position importante dans de nombreuses applications : l'émission de la lumière via les OLEDs (pour : Organic Light Emitting Diodes) [8] et les diodes laser organiques [9,10], l'absorption de la lumière via les cellules solaires organiques (CSOs) [11], les transistors comme les OFETs (pour : Organic Field Effect Transistors) [12] et récemment la thermoélectricité [13]. Ceci a été rendu possible grâce à la compréhension, à la maîtrise et à la bonne exploitation des propriétés intrinsèques des semi-conducteurs organiques qui sont, l'absorption et l'émission de la lumière ainsi que la génération et le transport de charges. Ainsi, les CSOs sont, comme leur nom l'indique, élaborées à partir des semi-conducteurs organiques responsables de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique dans des conditions favorables. Ces dispositifs font partie des applications photovoltaïques les plus prometteuses.

Ce chapitre comprend huit parties décrivant les concepts fondamentaux qui permettent une compréhension globale du domaine de photovoltaïque organique. Après une brève introduction, la deuxième partie consistera à définir les propriétés intrinsèques des semi-conducteurs organiques qui sont les constituants les plus importants des CSOs. La troisième partie décrira la structure d'une CSO, les différentes parties qui la composent, le principe de la conversion photovoltaïque au sein des CSOs et leurs principales caractéristiques électriques. Ensuite, les stratégies permettant l'optimisation des performances des CSOs, comme la fabrication des structures en tandem, les mélanges ternaires et la modulation de la morphologie de la couche active seront détaillées séparément. La dernière partie évoquera quant à elle la stabilité et les problèmes de dégradation des propriétés des CSOs qui limitent leur commercialisation. Enfin, nous concluons ce chapitre par un bref état de l'art sur les CSOs, suivi par une mise en relief du contexte de ce travail de thèse.

1.2 Aperçu sur les propriétés d'un semi-conducteur organique :

Les matériaux organiques, considérés depuis longtemps comme électriquement isolants, ont prouvé leur conductivité électrique à partir des années 1950. En 1970, Shirakawa, Heeger et MacDiarmid ont découvert qu'après exposition du polyacétylène à des vapeurs de chlore, de brome ou d'iode, sa conductivité pouvait être considérablement augmentée pour approcher celle d'un métal. Cette découverte a été récompensée en 2000 par le prix Nobel de chimie [14]. Une telle conductivité élevée d'un matériau connu comme isolant a ouvert un nouveau domaine de recherche et a donné des perspectives prometteuses d'utilisation des semi-conducteurs organiques dans divers dispositifs électroniques et optoélectroniques. Le développement technologique des semi-conducteurs organiques a vu le jour après la fabrication de la première OLED en 1987 par Ching Wan Tang et Steven Van

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Slyke [8]. Dernièrement, les semi-conducteurs organiques ont vu une évolution significative, en termes de conception, de synthèse et des propriétés optoélectronique en particulier pour les applications photovoltaïques.

1.2.1 De l'orbitale atomique à l'orbitale moléculaire :

Les semi-conducteurs organiques combinent les caractéristiques bénéfiques d'un côté des matériaux semi-conducteurs et de l'autre des matériaux organiques qui sont respectivement, la conductivité des charges et la plasticité. Ainsi, ce sont des matériaux actifs susceptibles d'absorber la lumière et de la convertir en charges via un processus que l'on développera ultérieurement. Pour comprendre l'origine des caractéristiques importantes des semi-conducteurs organiques, une connaissance détaillée de leur structure électronique est nécessaire. En effet, les semi-conducteurs organiques sont basés sur des chaînes de carbone, constituées principalement d'une alternance de liaisons carbone-carbone simples et doubles. Les semi-conducteurs organiques comprennent non seulement des atomes de carbone mais aussi de l'hydrogène et quelques hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, le fluor, le silicium, l'azote...

Concrètement, l'atome de carbone est l'élément fondamental dans la structure chimique des semi-conducteurs organiques. Il contient 4 électrons de valence organisés selon la configuration électronique $2s^2 2p^2$. Dans cette configuration électronique, le carbone ne peut former que deux liaisons covalentes. Cependant, dans un état légèrement excité, la configuration électronique devient $2s^1 2p^3$. La combinaison de l'orbitale s avec deux orbitales p_x et p_y (hybridation sp^2) donne trois orbitales sp^2 , situées dans le plan (xy) autour de l'atome de carbone et séparées entre elles d'un angle de 120° . En revanche, l'orbitale p_z reste orthogonale au plan (xy). Les orbitales hybridées sp^2 sont occupées par les trois électrons non appariés tandis que le quatrième électron de valence occupe l'orbitale non hybridée p_z .

Dans un système simple à deux carbones (ex : l'éthylène C_2H_4), chaque atome de carbone a trois orbitales sp^2 et une orbitale p_z . Les orbitales sp^2 voisines subissent un recouvrement axial qui résulte en une liaison simple σ . Ainsi, les trois orbitales sp^2 de chaque carbone entraînent trois liaisons σ , dont deux sont formées avec les deux atomes d'hydrogènes liés au carbone et une est formée avec le deuxième carbone voisin. Les orbitales p_z des deux atomes de carbone voisins situées dans le même plan, se recouvrent latéralement au-dessus et au-dessous du plan de la molécule et forment une orbitale moléculaire π . L'orbitale moléculaire π peut avoir deux différentes configurations : sous forme d'une orbitale liante π occupée par les deux électrons non appariés, ou anti-liante π^* non occupée si les deux fonctions d'onde (orbitales atomiques) sont respectivement en phase ou en opposition de phase. Ainsi, les deux atomes de carbone dans l'éthylène sont maintenus ensemble par une liaison dite double : une liaison σ due au recouvrement axial des deux orbitales voisines sp^2 et une liaison π formée suite au

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

recouvrement latérale des deux orbitales voisines p_z . La Figure 1.1-a) montre la structure électronique du carbone dans son état initial et excité ainsi que les orbitales moléculaires avant et après hybridation en sp^2 dans le cas de l'éthylène. Les orbitales π et π^* , sont séparées par un écart énergétique interdit appelé «bande interdite» E_g ou aussi «gap énergétique» comme le montre la Figure 1.1-b).

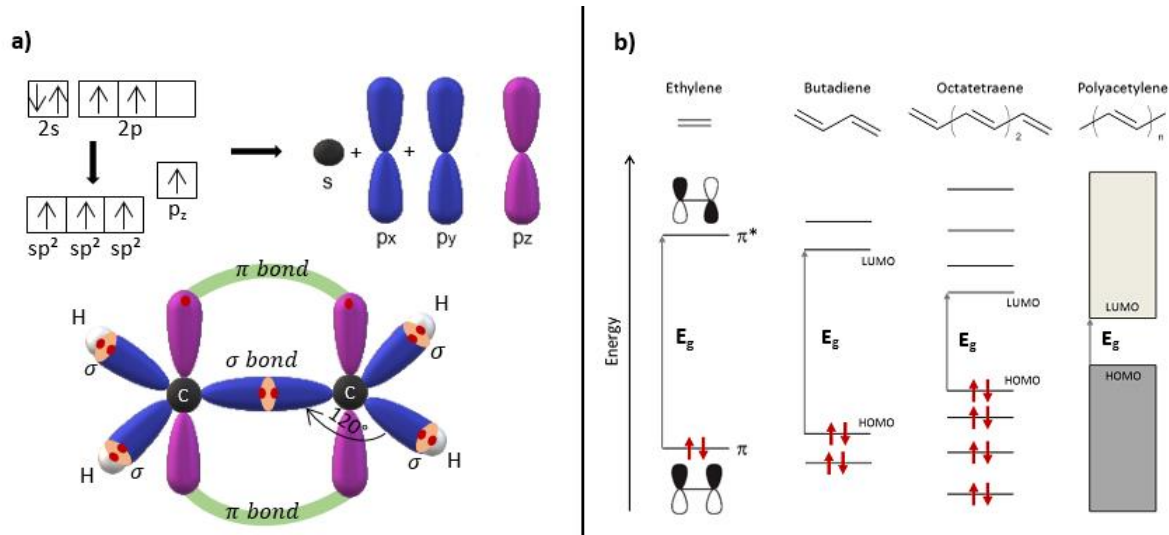


Figure 1.1 : a) représentation de la configuration électronique du carbone et des orbitales sp^2 et p_z en hybridation sp^2 entre deux carbones voisins ; b) schéma de bandes d'énergie montrant l'évolution des orbitales π en bandes quasi-continues et la réduction de la bande interdite avec l'augmentation de la longueur de conjugaison.

Le semi-conducteur organique est basé sur un système dit π -conjugué, car il est constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles formant des chaînes étendues ou des groupes aromatiques. L'augmentation du nombre de carbones dans le système π -conjugué (ex : le Polyacétylène $(C_2H_2)_n$) cause l'extension de la longueur de conjugaison. Les électrons dans l'orbitale π sont délocalisés, c'est-à-dire qu'ils sont mobiles et peuvent se déplacer entre les sites des atomes de carbone grâce au chevauchement mutuel des orbitales π le long de la conjugaison. Ainsi, lorsque le nombre de liaisons π augmente, les orbitales liante π et anti-liante π^* deviennent des bandes quasi-continues dont les niveaux frontières sont appelés respectivement orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO : pour Highest Occupied Molecular Orbital) et orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'augmentation de la longueur de conjugaison s'accompagne d'une réduction de la largeur de la bande interdite (Figure 1.1-b)). Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont approximativement l'équivalent des niveaux frontières des bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

En général, les semi-conducteurs organiques sont composés du cœur conjugué, des chaînes latérales (alkyles, alcoxytes...) permettant leur mise en solution et les substituants qui modifient la densité électronique (ex : les halogènes). Leurs propriétés électroniques et optiques peuvent être modulées en modifiant leur composition chimique. En effet, l'ajout d'un motif riche ou déficient en électrons change la conductivité du semi-conducteur organique et lui donne un caractère plutôt donneur d'électrons (D) « désigné aussi par type P » ou accepteur d'électrons (A) « type N », respectivement. Un matériau D est caractérisé par ses niveaux d'énergie HOMO et LUMO supérieurs respectivement à ceux du matériau A. En revanche, un matériau D (A) est appelé aussi transporteur de trous (électrons) lorsque son niveau d'énergie HOMO (LUMO) est proche du travail d'extraction de la cathode (anode). Lorsqu'un semi-conducteur π -conjugué peut transporter les deux types de charges (électrons et trous) en même temps, le transport de charges est dit « ambipolaire » [15–17]. D'autres modifications chimiques comme l'introduction des halogènes peuvent moduler le gap et donc décaler les spectres d'absorption. Généralement, les semi-conducteurs organiques ont des gaps énergétiques < 3 eV, ce qui permet d'absorber ou d'émettre dans le visible et le proche infrarouge (NIR). Cela fait des semi-conducteurs organiques des candidats intéressants pour la fabrication des émetteurs et des détecteurs optiques (y compris les CSOs).

1.2.2 Types de semi-conducteurs organiques :

Les semi-conducteurs organiques sont classifiés en deux catégories principales : les petites molécules et les polymères.

La petite molécule est constituée de plusieurs atomes maintenus ensemble par des liaisons covalentes intramoléculaires et est caractérisée par une masse moléculaire faible de l'ordre de 800-2000 g/mol et par une monodispersité (un matériau fini et reproductible). La masse moléculaire d'une petite molécule est parfaitement définie et elle peut être déposée par évaporation thermique ou bien être mise en solution si elle comporte des chaînes solubilisantes. A l'état solide, la petite molécule peut former des films cristallins ou amorphes [18]. Parmi les petites molécules, deux dérivés solubles de fullerènes sont particulièrement importants pour le photovoltaïque organique : le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC₆₁BM) et le [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle (PC₇₁BM) (Figure 1.2-a)) qui ont été largement étudiés en tant que accepteurs d'électrons. Elles sont composées d'atomes de carbone hybridés en sp^2 et disposés en polyèdres semi-réguliers formant des sphères (PC₆₁BM) ou des ovoïdes (PC₇₁BM). Les fullerènes dont sont dérivés ces deux accepteurs d'électrons ont été découverts en 1985 par Smalley, Curl et Kroto (Prix Nobel de chimie 1996) et utilisés la première fois en CSO en 1992 par Sariciftci *et al.* [19]. D'un autre côté, une petite molécule acceptrice d'électrons peut avoir une structure plane non dérivée de fullerène comme le Y6 (BTP-4F) (Figure 1.2-b)), récemment conçu par Yuan *et al* [20] et le plus utilisé aujourd'hui comme accepteur d'électrons pour fabriquer des CSOs à haut rendement.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Le polymère est une macromolécule constituée d'un nombre important de répétitions des unités fondamentales (monomères) d'où une masse moléculaire beaucoup plus élevée (de 20000 à 60000 g/mol) que celle de la petite molécule. Des chaînes latérales permettent de solubiliser les polymères qui ne peuvent être évaporés thermiquement. Par synthèse, les polymères ont systématiquement une distribution en masse. Pour cela, le polymère est caractérisé par sa masse moyenne exprimée en g/mol et par son indice de polydispersité ($\bar{D}$). En outre, les monomères n'ont pas forcément la même composition et structure chimique. Dans ce cas, les polymères sont appelés des copolymères. Parmi les polymères semi-conducteurs activement étudiés en CSO comme donneur d'électrons, nous pouvons citer le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), un polymère constitué de la répétition de l'unité thiophène comme le montre la Figure 1.2-c). Nous donnons aussi l'exemple du PM6 (PBDB-T-4F) [21] qui est un polymère fluoré donneur d'électrons beaucoup étudié nos jours en mélange avec le Y6. Les matériaux D ne se limitent pas aux polymères, ils peuvent être aussi des petites molécules. Récemment, des petites molécules donneuses d'électrons et des polymères acceptrices d'électrons ont été étudiés en CSO [22–24].

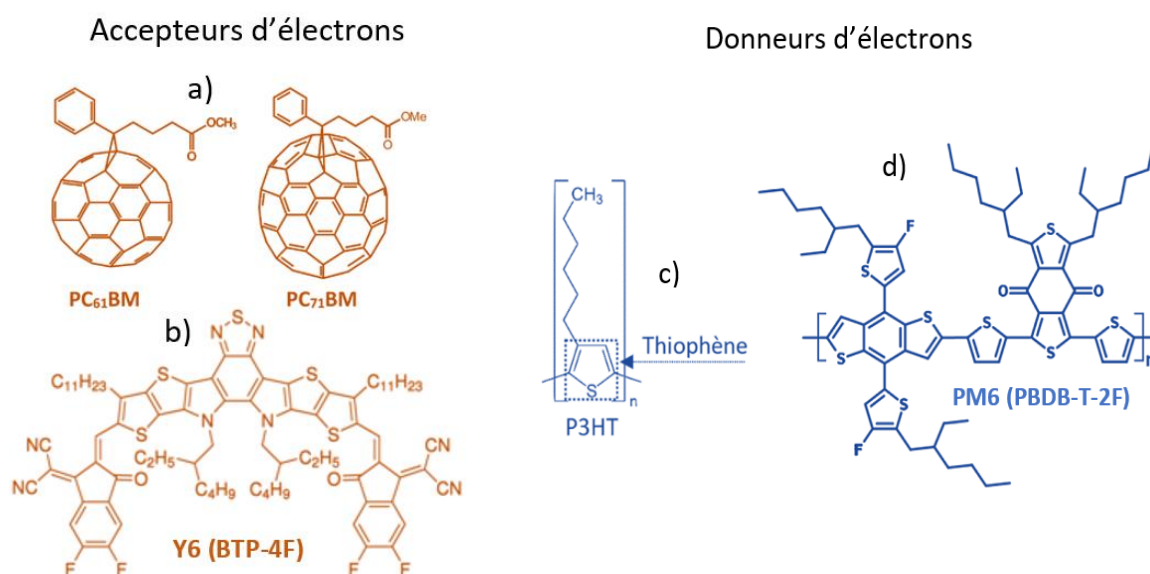


Figure 1.2 : structure chimique de petites molécules acceptrices d'électrons a) dérivés de fullerènes (PCBM), b) non-dérivés de fullerènes (Y6). Structure chimique de polymères donneurs d'électrons c) P3HT, d) PM6.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

1.2.3 Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques :

Le transport de charges est considéré comme la fonction la plus importante d'un semi-conducteur organique et le point faible majeur du photovoltaïque organique. Il est caractérisé par la mobilité de charges qui est généralement exprimée en cm^2/Vs . Le transport de charge est caractérisé par une composante intramoléculaire (intra-chaîne) et par une composante intermoléculaire (inter-chaîne). Les molécules subissent entre elles des interactions de type van-der-Waals. En raison de l'absence de liaisons covalentes entre les molécules, les semi-conducteurs organiques peuvent être mis en forme à des températures faibles, contrairement à leurs homologues inorganiques. Cela permet de réduire le coût énergétique de fabrication des dispositifs à base de semi-conducteurs organiques. Les liaisons faibles de type van der Waals sont par contre responsables d'un degré de désordre élevé dans les semi-conducteurs organiques. Par conséquent, ils n'ont pas la périodicité ni la symétrie d'un réseau cristallin inorganique et les fonctions d'onde ne peuvent pas être représentées par les fonctions de Bloch. Ainsi, les liaisons faibles entre les chaînes de semi-conducteurs organiques sont à l'origine de la faible mobilité de charges mais aussi de la flexibilité des semi-conducteurs organiques comparés aux inorganiques.

Dans un semi-conducteur organique, le mécanisme de transport de charges dépend de la structure moléculaire, de l'empilement intermoléculaire et du désordre structural et/ou énergétique [25]. De ce fait, le transport de charges est fortement dépendant de l'orientation des chaînes π -conjuguées. Si l'empilement π (π -stacking), c'est-à-dire la direction des interactions attractives et non-covalentes entre les cycles aromatiques du semi-conducteur organique est dans le plan du substrat, on parle d'«orientation edge-on» (Fig. 3a)). Au contraire, si la direction de π -stacking est perpendiculaire au substrat, on parle d'«orientation face-on» (Fig 3b)). La plupart du temps, les deux orientations sont présentes (Fig. 3c)) avec une prépondérance d'une des deux orientations dans une structure dite isotrope ou bimodale [26]. L'orientation « edge-on » permet une bonne mobilité de charges dans le plan du substrat [27,28]. L'orientation « face-on » favorise au contraire le transport de charges dans la direction perpendiculaire au substrat, direction primordiale dans les CSOs [29]. Cependant, Ma et ses co-auteurs ont développé une technique pour orienter le polymère cristallin P3BT-F₁₇ dans la direction « end-on » dont le plan des chaînes conjuguées est dans le plan et l'axe s'étend plutôt perpendiculairement au substrat. Cela a largement augmenté la mobilité de trous [30]. Un bon empilement π - π avec de faibles distances entre les chaînes π -conjuguées sont importants car ils permettent un transport de charges efficace dans les semi-conducteurs organiques.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

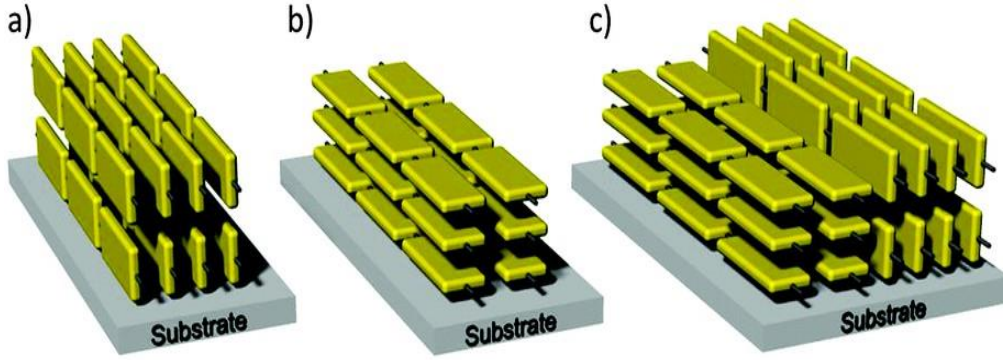


Figure 1.3 : orientation des chaines du polymère en (a) « edge-on », (b) « face-on », (c) orientation bimodale [26].

Dans les matériaux semi-conducteurs organiques désordonnés, les charges libres sont localisées et leur transport est défini en se basant sur les théories de saut de charges libres, développées à l'origine pour des matériaux inorganiques désordonnés. Cela nécessite la connaissance à la fois du taux de saut entre les états localisés et de la densité d'états (DOS : pour Density Of States) [31]. Le taux de transfert de charges libres entre les états localisés est modélisé par la théorie proposée par Miller-Abrahams [32] et Marcus [33,34], et il peut être représenté par l'équation (1.1) :

$$v_{ij} = v_0 \exp(-2\delta R_{ij}) \begin{cases} 1 & E_i > E_j \\ \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{KT}\right) & E_i < E_j \end{cases} \quad (1.1)$$

où, δ est l'inverse du rayon de localisation, E_i et E_j sont l'énergie de l'état i et j , R_{ij} est la distance entre les états i et j , K est la constante de Boltzmann et T est la température. Les énergies des charges libres aux états localisés dans les matériaux semi-conducteurs organiques sont généralement supposées être de la forme gaussienne suivante :

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.2)$$

où σ est l'écart-type de la distribution d'énergie E . La Figure 1.4 montre une représentation schématique du transport de charges par saut à travers une densité d'état (DOS) gaussienne.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

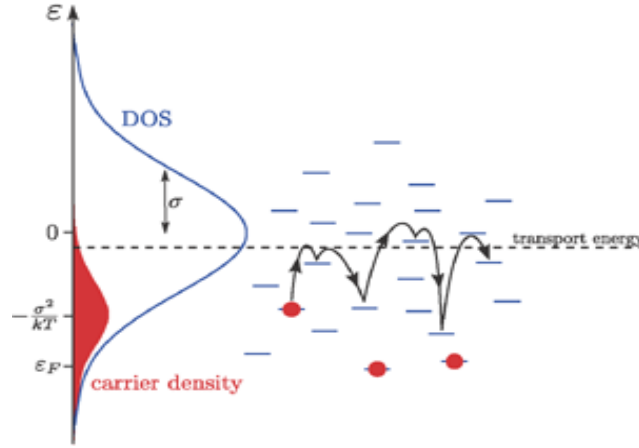


Figure 1.4: schéma du transport de charges libres par saut dans la densité d'états (DOS) gaussienne [35].

Le modèle de désordre gaussien (GDM : pour Gaussian Disorder Model) de Bässler (1993) est le premier modèle qui définit la dépendance de la mobilité de charges au champ électrique (F) et à la température (T) dans les semi-conducteurs organiques désordonnés. La mobilité de charges $\mu(F,T)$ est donc définie par l'expression suivante :

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 + C \left(\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \zeta^2 \right) \sqrt{F} \right] \quad (1.3)$$

où μ_0 est la mobilité limite lorsque l'énergie thermique $\rightarrow \infty$ et C est une constante dépendant de la distance qui sépare deux sites. Il existe deux types de désordres. Le premier est le désordre énergétique caractérisé par le paramètre σ , dû à la variation des distances entre les sites causant des variations dans la distribution des niveaux d'énergie. Le deuxième est le désordre positionnel caractérisé par le paramètre ζ dû au couplage entre les molécules ayant des orientations différentes.

De nombreux modèles décrivant le transport de charges dans les matériaux désordonnés ont été utilisés pour améliorer le modèle GDM comme le modèle de saut à distance variable (VRH : pour Variable Range Hopping) proposé par Mott en 1996 [36]. Ce modèle décrit la conduction électrique à basse température dans les semi-conducteurs désordonnés. A basse température, les charges libres se déplacent par effet tunnel vers des sites éloignés alors qu'à des températures suffisamment élevées, les charges libres se déplacent par effet tunnel vers les sites les plus proches et dans ce cas on parle d'un saut du plus proche voisin (NNH : pour Nearest-Neighbour Hopping). Le modèle VRH suppose que le saut de charges libres se fait par effet tunnel entre des états localisés et cela dépend de l'énergie du site et de la distance de saut [37,38]. La mobilité de charges selon le modèle VRH (à basse température) dépend de la température comme le montre l'expression suivante :

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

$$\mu \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (1.4)$$

La théorie de piégeage et relâchement multiples MTR (pour Multiple Trapping and Release) suppose que le transport des charges libres se produit dans une bande étroite délocalisée et associée à des niveaux localisés agissant comme des pièges [31] et la mobilité dans la bande délocalisée peut alors être exprimée comme suit :

$$\mu = \mu_0 \varphi \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) \quad (1.5)$$

où E_t est l'énergie du niveau de piège et φ représente le rapport entre la densité de niveaux délocalisés disponibles pour le transport et la densité de pièges. Finalement, le transport de charges dans les semi-conducteurs désordonnés se fait par saut dans une densité d'états considérée comme gaussienne comprenant des états de transport et d'autres de piégeage où le transport dépend de plusieurs facteurs : l'énergie des états (E), la distance entre les états (R_{ij}), la température (T), le champ électrique (F) et de la densité d'états de transport et de piégeage.

1.3 Les cellules solaires organiques :

1.3.1 Composition et structure de la cellule solaire organique :

Une CSO est constituée d'un empilement de couches semi-conductrices organiques prises en sandwich entre une électrode transparente inférieure et une électrode métallique supérieure. Elle peut être organisée en deux configurations appelées inversée dans le cas d'extraction d'électrons par l'électrode transparente et des trous par l'électrode métallique ou directe dans le cas contraire. La Figure 1.6 présente la composition et les configurations possibles de la CSO.

- **La couche active :**

La couche semi-conductrice responsable de l'absorption des photons et de la photo-génération de charges est connue sous le nom « couche active ». Elle comprend un semi-conducteur donneur d'électrons (D) et un semi-conducteur accepteur d'électrons (A). Ces deux matériaux peuvent être déposés l'un sur l'autre en système bicouches comme le montre la Figure 1.6-b) à gauche, appelé hétérojonction planaire (PHJ : pour Planar Heterojunction) démontrée la première fois par Tang *et al.* en 1986 [39]. Cependant, l'épaisseur de la couche active participant réellement à la photo-génération est souvent de l'ordre de 50 nm dans une PHJ ce qui limite fortement l'efficacité de ce type de dispositif (voir section 1.3.2.). Afin de surmonter les limites de la PHJ, le système à hétérojonction volumique (BHJ : pour Bulk Heterojunction) a été étudié [40,41]. Dans un tel système, les matériaux donneurs et accepteurs sont intimement mélangés à l'échelle nanométrique (Figure 1.6-b) à droite).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Ainsi, les CSOs présentant les meilleurs rendements dans la littérature sont élaborées à partir des couches actives en BHJ déposées en solution.

- **Les électrodes :**

L'oxyde d'indium dopé en étain (ITO), est un mélange de 90% d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de 10% d'oxyde d'étain SnO_2 . L'ITO est connu pour sa bonne conductivité et sa transparence élevée dans le visible. Al-Kuhaili *et al.* [42] ont réussi à atteindre une résistance carrée de $2,9 \Omega/\square$ pour des films d'ITO déposés sous plasma d'hydrogène et une transmittance dépassant 80% dans la gamme de longueurs d'onde (500-900 nm) a été enregistrée. En outre, des films d'ITO fabriqués par des méthodes de dépôt en solution et recuit sous H_2/Ar à 300°C pendant 3 heures, ont donné une transmittance élevée de 90,2% à 550 nm et supérieure à 82% dans le visible entre 400 et 700 nm, avec une résistance carrée de $30 \Omega/\square$ [43]. Cela fait de l'ITO une électrode transparente conductrice idéale pour l'utilisation dans les CSOs. D'autres travaux ont été consacrés pour améliorer les propriétés optiques et électriques des films d'ITO à travers le dépôt sol-gel [45], le traitement thermique [46][47] et électrothermique [48]. Cependant, l'indium devient une ressource de plus en plus rare dans la nature. De plus, l'ITO ne peut pas être utilisé comme électrode flexible à cause de ses mauvaises propriétés mécaniques. Cela a nécessité la recherche d'alternatives comme les électrodes de type Diélectrique/Métal/Diélectrique (DMD) [49–51], les électrodes basées sur des couches minces de nanotubes de carbone, de graphène et de nanostructures métalliques [52,53].

Par ailleurs, la nature de l'électrode métallique dépend du type de porteur de charges collecté. La structure conventionnelle de la CSO implique une électrode métallique à faible travail d'extraction (cathode) pour extraire les électrons comme l'Aluminium (Al : 4,06-4,41 eV), ou aussi le Calcium (2,9-3,2 eV)/Aluminium (Ca/Al) déposée en bicouche. Mais ces matériaux s'oxydent facilement ce qui peut entraîner une faible stabilité des CSOs de structure directe [54]. Pour améliorer la stabilité, les électrodes supérieures à faible travail d'extraction nécessitent l'encapsulation ce qui complique le processus de fabrication. De plus, le dépôt se fait généralement par évaporation thermique sous vide poussé qui est une technique coûteuse. L'électrode métallique supérieure dans une structure inversée possède un travail d'extraction élevé (anode) pour pouvoir collecter les trous et est stable à l'air. Cette électrode est souvent à base de monocouches d'Argent (Ag : 4,26-4,74 eV), d'Or (Au : 5,1-5,47 eV), etc. Ces matériaux résistent plus à l'oxydation à l'air et ils sont déposable par des techniques moins coûteuses comme l'impression à base de solutions [55]. L'autre électrode est protégée naturellement de l'oxydation par la couche active.

- **Les couches de transport de charges :**

De part et d'autre de la couche active, il existe des couches interfaciales qui transportent les trous (HTL pour Hole Transporting Layer) ou les électrons (ETL pour Electron Transporting Layer). Ces

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

couches ont pour rôle d'ajuster le travail d'extraction des électrodes pour former un contact ohmique [56] et de jouer sur la morphologie et la rugosité de l'interface couche active/électrode. Elles favorisent le transport d'un seul type de porteur de charges grâce aux niveaux d'énergie adaptés pour que le transport de l'autre type de porteur de charges soit bloqué. En effet, la ETL est appelée aussi une couche de blocage de trous, et vice versa. Cela a pour but de minimiser la recombinaison des porteurs de charges à l'interface et garantir leur collecte efficace par leurs électrodes respectives. Les HTL et ETL organiques les plus populaires sont illustrées dans la Figure 1.5.

Au fil des années, des études ont été menées sur le développement de couches interfaciales (HTL et ETL) pour améliorer le transport et l'extraction de charges. Parmi eux, le PEDOT:PSS est en ce moment la HTL typique pour les dispositifs optoélectroniques [57]. C'est un semi-conducteur organique mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) « PEDOT », et de poly(styrène sulfonate) de sodium « PSS » comme le montre la Figure 1.5-a). En effet, le PEDOT est un polymère conjugué dérivé de polythiophène et chargé positivement, il est très conducteur mais insoluble dans l'eau. Tandis que le PSS est un polystyrène sulfoné isolant chargé négativement et qui permet la dispersion du PEDOT dans l'eau. Le PEDOT:PSS possède un travail d'extraction élevé (4,8-5,4 eV) qui favorise le transfert de trous et il présente aussi une bonne conductivité électrique. Ces deux propriétés du PEDOT:PSS dépendent de la proportion des deux ionomères. Plus la quantité de PSS sur la surface est élevée, plus la conductivité est faible alors que le travail d'extraction devient plus élevé. Li *et al.* [58] ont montré que le traitement du PEDOT:PSS par un co-solvant permet d'améliorer sa conductivité électrique de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 10^2 S.cm^{-1} . Cependant, le PEDOT:PSS a un caractère hygroscopique (capacité d'absorber l'humidité de l'environnement) ce qui affecte la stabilité des dispositifs [59]. De ce fait, les films de PEDOT:PSS ont été traités par un additif (sorbitol) et cela a augmenté la stabilité à l'air ainsi que la conductivité électrique tout en diminuant le travail d'extraction du PEDOT:PSS ainsi traité [60]. Le dopage (par des dopants type diethylene glycol, diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde) du PEDOT:PSS sous sonication a aussi permis d'améliorer sa conductivité et sa stabilité [61]. D'autres travaux se concentrant sur des alternatives au PEDOT:PSS, comme ceux menés par Phan *et al.* [62] où le PEDOT:PSS a été remplacé par une HTL à base de PBD:PFBSA (oligo(aniline) host (PBD):aryl sulfonic acid dopant (PFBSA)) ont permis une amélioration de la stabilité des CSOs à base du mélange PM6:Y6.

En outre, divers HTLs de nature inorganique ont été utilisés comme, l'oxyde de chrome (ACO) [63], l'oxyde d'indium (In_2O_3) [64], l'oxyde de nickel (NiO) [65] et l'oxyde de molybdène (MoO_3) qui est le plus populaire. Les CSOs à base de MoO_3 ont montré de bonnes performances photovoltaïques comparé à ceux à base de PEDOT:PSS ainsi qu'une bonne stabilité [66]. Le MoO_3 a prouvé aussi une bonne conductivité [67]. De plus, il a un travail d'extraction très élevée de -6,9 eV et son affinité électronique de 2,3 eV est plus haute que le niveau LUMO de la plupart des matériaux accepteurs, ce qui permet de bloquer efficacement les électrons dans les structures inversées [68].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Les couches d'interfaces pour le transport des électrons (ETLs) peuvent être de nature organique ou inorganique. Le polyéthylèneimine éthoxylée (PEIE) (Figure 1.5-b)) est la ETL organique qui a attiré le plus l'attention pour la fabrication des CSOs à structure inversée et à grande échelle. Elle permet d'adapter les propriétés électroniques entre l'électrode transparente ITO et la couche active. Elle a été principalement utilisée pour réduire le travail d'extraction de l'électrode afin de réduire la barrière énergétique interfaciale et optimiser par conséquent l'injection et l'extraction des électrons de la LUMO de l'accepteur [69]. Cela augmente simultanément les propriétés photovoltaïques des CSOs. Par ailleurs, l'ETL inorganique à base d'oxyde de zinc (ZnO) a été largement utilisée pour ajuster le travail d'extraction de l'ITO permettant l'extraction des électrons. Le ZnO est considéré comme un candidat prometteur grâce à sa conductivité élevée, sa bonne transmittance dans le visible et sa stabilité à l'air [70,71]. Cependant, Le ZnO présente certaines limites telles que son travail d'extraction élevé, des défauts structuraux qui agissent comme des pièges de charges libres et l'agrégation de nanoparticules qui est l'origine à sa rugosité élevée [72]. Récemment, des stratégies d'élaboration des ETL à base de ZnO ont été développées afin de surmonter ses limites. Kadam *et al.* [73] ont utilisé un nano-composite à base de ZnO et de PEIE ce qui a réduit le travail d'extraction du ZnO, passivé la surface de ZnO et amélioré le transport des électrons et les propriétés photovoltaïques et mécaniques des CSOs de P3HT:PC₆₁BM. Aussi, ce nano-composite a réduit les défauts de surface et la densité de pièges augmentant sa conductivité [74]. De plus, le ZnO a été étudié sous forme de nano-composite avec le polymère conjugué (PFN), ce qui a permis de réduire le travail d'extraction pour une meilleure injection d'électrons et d'améliorer les performances photovoltaïques et la stabilité des CSOs [75].

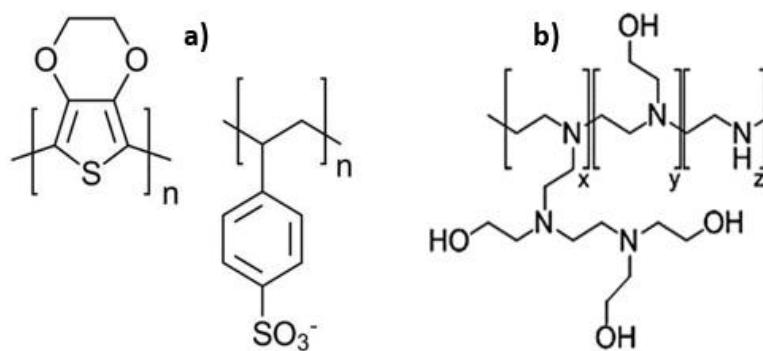


Figure 1.5 : structure chimique des polymères : a) HTL, PEDOT:PSS composé de polymère conjugué à base de polythiophène « PEDOT » et de polystyrène sulfoné « PSS » ; b) ETL, polyéthylèneimine éthoxylée (PEIE).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

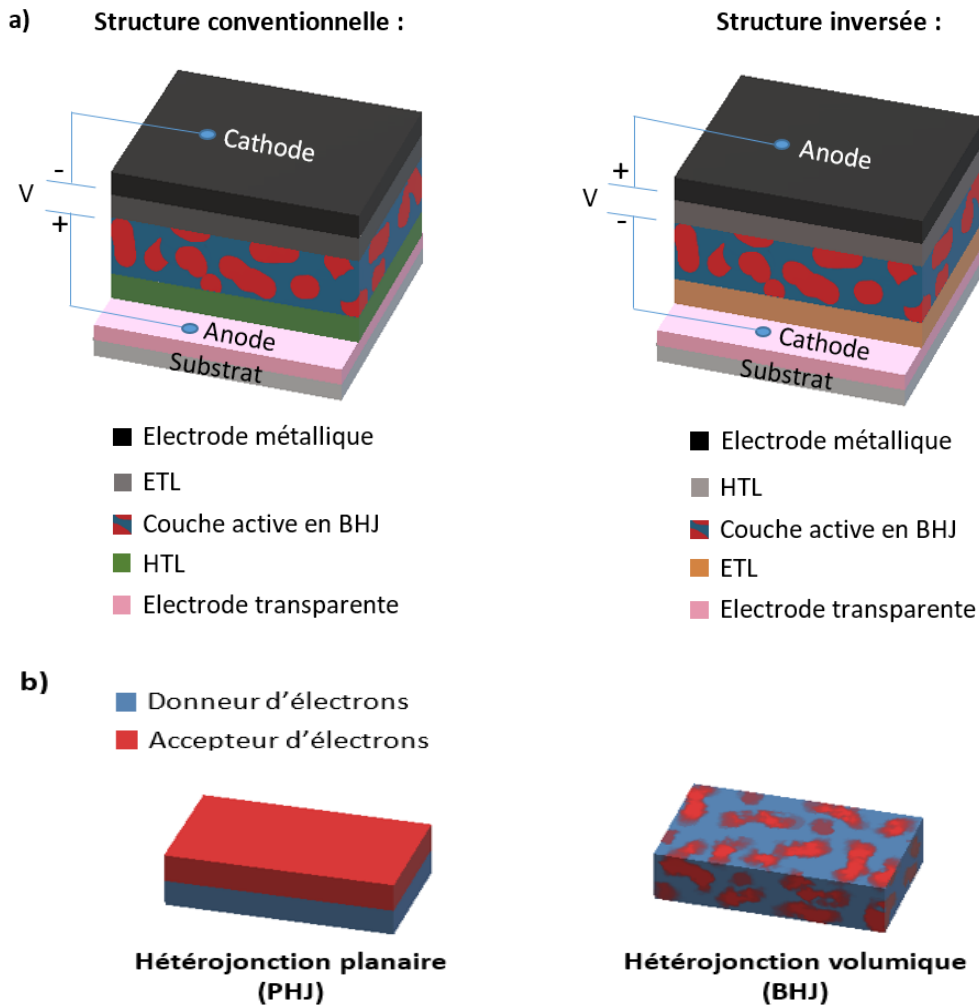


Figure 1.6 : schéma structural de : a) la CSO avec les parties qui la constituent dans les deux configurations possibles, conventionnelle (gauche) et inversée (droite) ; b) la couche active en hétérojonction planaire PHJ (gauche) et en hétérojonction volumique BHJ (droite).

1.3.2 Principe de fonctionnement de la cellule solaire organique.

L'effet photovoltaïque (PV) est défini comme le processus de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Cet effet a été découvert la première fois par Edmond Becquerel en 1839 [76], après avoir illuminé en solution aqueuse des électrodes de platine, recouvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent. A proprement dit, il s'agissait d'un effet photo-électrochimique. Ensuite, Adams et Day découvrent l'effet PV dans le sélénium solide en 1876. Le premier matériau organique montrant une photoconductivité est l'anthracène, qui a été découvert en 1906 [77]. Cependant, la production de cellules solaires à base de matériaux organiques est venue un peu plus tard, après la démonstration de la première cellule solaire inorganique (à base de silicium (Si)) aux laboratoires Bell en 1954 [78]. Le processus de conversion photovoltaïque comprend une grande diversité de phénomènes qui peuvent être résumés en quatre étapes principales (Figure 1.8).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

i. Photo-excitation :

Les semi-conducteurs organiques possèdent généralement des coefficients d'absorption élevés de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [79] comparés aux semi-conducteurs inorganiques (hormis les semi-conducteurs AsGa, CuInSe₂...qui possèdent aussi des coefficients d'absorption élevés). Par conséquent, un film de la couche active ayant une épaisseur faible (de l'ordre de la centaine de nm) est suffisant pour absorber une fraction substantielle des photons (quantum d'énergie lumineuse) incidents, contrairement à de nombreux matériaux inorganiques comme le Si, dont des épaisseurs de la couche active de plusieurs microns sont requises pour absorber correctement la lumière émise par le soleil.

La lumière incidente sur les matériaux organiques photosensibles est soit diffusée, soit absorbée. En effet, les photons ayant des énergies égales ou supérieures à la largeur de bande interdite (E_g) sont absorbés par la couche active, conduisant à l'excitation des électrons. Lors de l'excitation, l'électron passe du niveau HOMO vers l'état excité au niveau LUMO en laissant derrière lui un trou, qui est un état de valence non occupé considéré comme chargé positivement. Cela est analogue à l'excitation de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction dans un semi-conducteur inorganique. La paire électron-trou créée, également appelée « exciton », est une quasi-particule fortement liée par la force électrostatique et électriquement neutre. La situation est différente dans les semi-conducteurs inorganiques où l'absorption de photons crée directement des charges libres à température ambiante car l'énergie thermique (à 298 K) est supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton dans ces matériaux. Dans les semi-conducteurs organiques, la force d'interaction intermoléculaire plus faible que celle intramoléculaire cause la localisation des excitons. Dans ce cas, les excitons sont dits de Frenkel et ils sont beaucoup moins étendus que les excitons dans les semi-conducteurs inorganiques cristallins (connus sous le nom d'excitons de Mott- Wannier). Les deux types d'excitons sont schématisés dans la Figure 1.7.

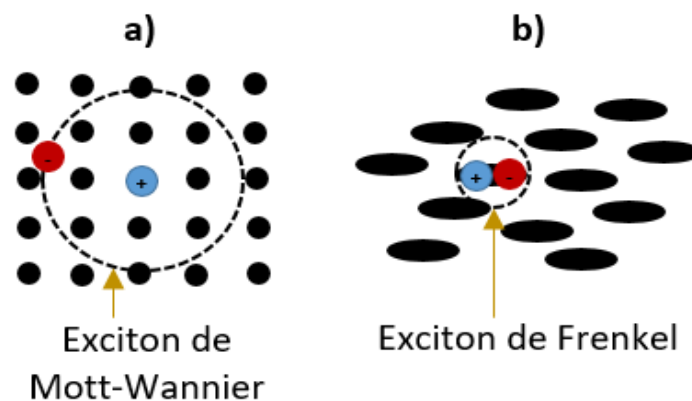


Figure 1.7 : schéma des deux types d'excitons : a) l'exciton de Mott-Wannier dans les semi-conducteurs inorganiques, b) l'exciton de Frenkel dans les semi-conducteurs organiques.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

ii. Diffusion d'exciton :

Une fois créée, l'exciton diffuse dans le semi-conducteur organique vers l'interface donneur/accepteur (D/A) par sauts entre sites localisés. La diffusion de l'exciton vers l'interface, relativement lente, doit se produire avant que l'exciton se recombine. Cela est directement lié à la longueur de diffusion L_D de l'exciton (de l'ordre de 10 nm [80]), qui est la distance que peut parcourir l'exciton avant de se recombiner. Seuls les excitons générés à une distance, par rapport à l'interface D/A, égale ou inférieure à L_D peuvent atteindre cette interface. Pour surmonter cette limite, l'attention s'est tournée vers les couches actives en BHJ, dans lesquelles les tailles de domaines sont de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui fournit une large surface d'interface D/A. Cependant, le contrôle de la nano-séparation de phases reste un défi pour l'efficacité de ce processus.

iii. Dissociation d'exciton :

Dans les cellules solaires à jonction p-n inorganiques, l'énergie de liaison de la paire électron-trou créée est plus faible ($\approx 0,01$ eV) que l'énergie thermique (KT) à température ambiante (298 K), qui est approximativement égale à 0,025 eV. Par conséquent, des charges libres sont facilement générées à température ambiante lors de l'absorption des photons. Au contraire, les semi-conducteurs organiques ont des constantes diélectriques relatives ϵ_r faibles ($\approx 3-4$) [81,82], ce qui implique une forte énergie de liaison de l'exciton ($\approx 0,3-0,5$ eV). Récemment, une énergie de liaison plus faible a été mesurée sur l'accepteur d'électron (Y6), autour de 0,15 eV [83]. Ainsi, les excitons de Frenkel dans les semi-conducteurs organiques possèdent une énergie généralement supérieure d'au moins un ordre de grandeur à l'énergie thermique à température ambiante. Par conséquent, l'énergie thermique seule ne suffit pas pour dissocier ces excitons. La formation d'une hétérojonction D/A est donc cruciale car, à l'interface, il existe une force motrice définie par le décalage entre les niveaux d'énergie frontières du donneur et de l'accepteur ($\Delta LUMO$ et $\Delta HOMO$) [84] qui permet de surmonter l'énergie de liaison de l'exciton et favorise la dissociation en charges libres (électron et trou).

Dans le cas où l'exciton est généré au sein du donneur, l'électron passe au niveau LUMO plus profond de l'accepteur tandis que le trou reste sur le niveau HOMO du donneur. La dissociation d'excitons à l'interface D/A conduit à la formation d'états de transfert de charge (CT pour : Charge Transfer), où le trou (dans le D) reste lié avec la force coulombienne à l'électron (transféré à l'A). Ces porteurs de charges formant un complexe (une paire) de transfert de charge risquent de rester localisés à l'interface D/A et de subir une recombinaison géminée. Ainsi, une séparation de charges rapide et efficace est nécessaire pour atteindre des rendements de conversion élevés.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

iv. Transport et collecte de porteurs de charges :

Après la création de charges libres, ces derniers doivent se rendre aux électrodes pour être collectés. Les charges libres vont se déplacer à l'intérieur des molécules et se déplacer par saut d'une molécule à une autre, jusqu'à arriver à l'électrode respective. Contrairement à une jonction p-n où un champ électrique ne règne que dans la zone de charge d'espace, dans la CSO les deux électrodes ont des travaux d'extraction différents et donc le champ électrique règne dans toute l'épaisseur de la couche active. Cependant les mobilités de charges sont faibles dans les semi-conducteurs organiques (typiquement 10^{-4} à $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [79] et elles dépendent de multiples facteurs (température, densité de pièges, amplitude du champ électrique...). La différence entre la mobilité des électrons et celle des trous est un facteur critique dans le transport de charges, car une mobilité déséquilibrée avec un facteur supérieur à 10 fait qu'un type de porteur de charges (ex : les électrons) serait transporté beaucoup plus efficacement vers l'électrode appropriée par rapport aux trous.

Finalement, les charges libres transportées vers les électrodes vont être ensuite extraites pour produire un courant. La qualité d'interface entre la couche active et l'électrode a un impact important sur l'efficacité de cette étape et nécessite un contact ohmique à l'interface et donc une faible barrière énergétique. Pour cela, le travail d'extraction de la cathode doit idéalement correspondre à la LUMO de l'accepteur tandis que le travail d'extraction de l'anode doit être adapté à la HOMO du donneur. En effet, une barrière énergétique grande empêche l'extraction de charges libres à proximité de l'électrode, qui vont par la suite s'accumuler et se recombiner.

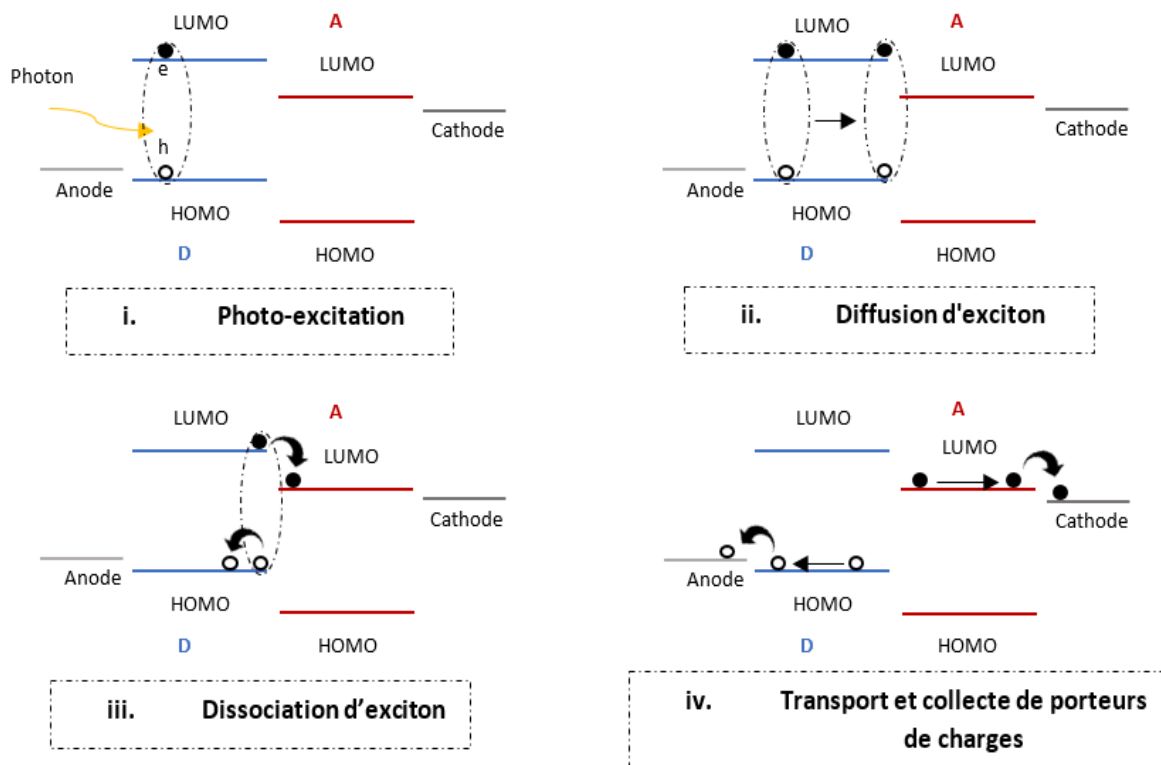


Figure 1.8 : schéma bilan du mécanisme de conversion photovoltaïque dans une CSO.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Pour conclure, l'efficacité de la conversion photovoltaïque dans les CSOs dépend de l'efficacité de chacune des quatre étapes du processus, respectivement η_{ex} , η_{diff} , η_{diss} et η_{coll} . Une photo-excitation efficace nécessite des spectres d'absorption des donneurs et accepteurs larges et complémentaires, permettant de couvrir la plus large gamme du spectre émis par le soleil et la création d'une grande concentration d'excitons. La modulation de la largeur du gap des semi-conducteurs organiques peut effectivement améliorer l'absorption de la lumière. En effet, l'énergie du gap est inversement proportionnelle à la longueur d'onde (λ) ($E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm})$) et un gap faible permet une absorption à des longueurs d'ondes étendues vers l'infra-rouge. Cependant, la réduction d' E_g influe sur les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Cela peut causer un faible écart entre le niveau HOMO du donneur d'électrons (HOMO_D) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (LUMO_A), ce qui implique une réduction inévitable de la tension de circuit ouvert (V_{oc}), déterminée par la différence entre le niveau HOMO_D et le niveau LUMO_A selon l'équation (1.6) [84] :

$$V_{\text{oc}} = \frac{1}{q} (|E_{\text{HOMO}}^D| - |E_{\text{LUMO}}^A|) - 0,3V \quad (1.6)$$

où 0,3 V représente théoriquement les pertes dans la CSO à base de polymère:PCBM.

De plus, la réduction du gap peut réduire les écarts énergétiques ΔLUMO et ΔHOMO entre le donneur et l'accepteur ce qui réduit la force motrice nécessaire pour la séparation des excitons à l'interface D/A.

L'épaisseur de la couche active reste un compromis car si elle est élevée, elle mène à une absorption plus importante. Mais cela augmente aussi la distance à parcourir pour les charges pour atteindre les électrodes respectives. Cela augmente la possibilité de recombinaison des charges et réduit l'efficacité de collecte. En effet, les faibles mobilités de charges dans les semi-conducteurs organiques limitent l'épaisseur de la couche active, qui doit être faible pour permettre aux porteurs de charges d'atteindre les électrodes pendant leur durée de vie relativement courte. On peut noter qu'au niveau de la production industrielle de panneaux solaires organiques, notamment par enduction rouleau à rouleau, une épaisseur de couche active de l'ordre du μm est souhaitable pour assurer une bonne reproductibilité du processus d'élaboration.

1.3.3 Paramètres essentiels caractérisant les cellules solaires organiques :

Afin de décrire le comportement électrique des CSOs à hétérojonction volumique, un modèle de circuit électrique équivalent traditionnel des cellules solaires inorganiques a été largement utilisé. Le modèle est issu des travaux de Shockley [85]. Ce modèle représente la CSO par : (i) un générateur de courant représentant la source de courant constant sous illumination lorsque la cellule est connectée à une charge externe. (ii) une diode représentant la nécessité d'une énergie seuil pour permettre la génération significative de charges à travers la jonction. (iii) une résistance série (R_s) représentant la

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

résistance de contact et qui modélise les pertes résistives et (iv) une résistance shunt (R_{sh}) représentant les courants de fuite. Par conséquent, une CSO peut être représentée par le schéma équivalent ci-dessous :

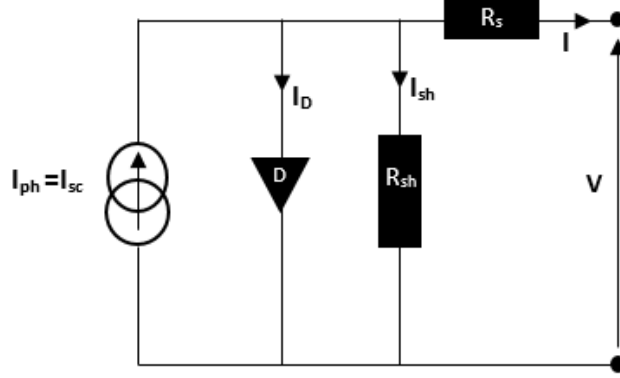


Figure 1.9 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire organique.

Sous illumination, la cellule solaire se comporte comme un générateur de courant, délivrant un photocourant (I_{ph}). Une petite fraction de I_{ph} circulera dans la diode et à travers la résistance R_{sh} . Ainsi le courant total (I) dépendra de I_{ph} , I_{Diode} et I_{sh} à travers l'équation (1.7).

$$I(V) = I_{ph} - I_{Diode} - I_{sh} \quad (1.7)$$

Le courant I_{Diode} peut être représenté, selon la théorie de Shockley, par la formule suivante [86,87] :

$$I_{Diode} = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nKT}} - 1 \right) \quad (1.8)$$

où, I_0 est constant (courant de saturation inverse dans les jonctions p-n), n le facteur d'idéalité de la diode, K est le constant de Boltzmann et T est la température en Kelvin. Le courant I_{sh} est donné par :

$$I_{sh} = \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (1.9)$$

Par conséquent, le courant total exprimé dans la relation (1.7) peut être représenté comme suit :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nKT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (1.10)$$

La variation de la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) sous obscurité et sous illumination, appelée caractéristique J-V (Figure 1.10), permet de définir de nombreux paramètres photovoltaïques pour exprimer les performances des CSOs.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

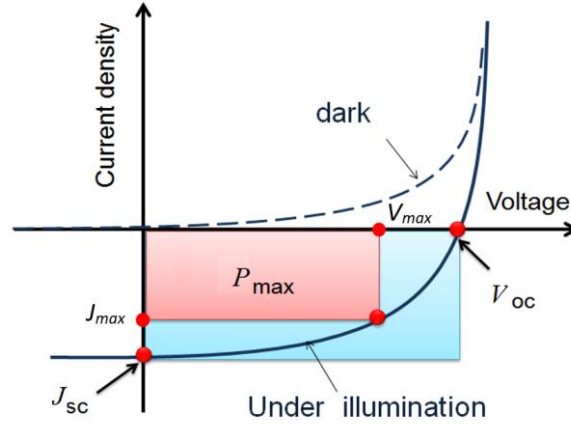


Figure 1.10 : caractéristique J-V d'une cellule solaire typique dans l'obscurité (ligne pointillée) et sous illumination (ligne continue) [88].

- **Densité de courant de court-circuit (J_{sc}) :**

Lorsque la CSO est exposée à la lumière, la courbe J-V est décalée vers le bas par rapport à la courbe sous obscurité. Ce décalage représente la densité de courant de court-circuit (J_{sc} : pour Short Circuit Current Density) exprimée en mA/cm². Si la résistance parallèle (R_{sh}) est infinie, J_{sc} représente la densité de photocourant. J_{sc} est déduite de la courbe J-V sous illumination quand la tension est nulle. Ce paramètre photovoltaïque dépend principalement de l'efficacité de la génération et de la séparation des excitons, ainsi que de la collecte des charges libres. Ainsi, la valeur de J_{sc} est affectée notamment par l'intensité et la largeur du spectre d'absorption, l'épaisseur de la couche active, la morphologie de la couche active et la qualité des interfaces couche active/électrodes.

- **Tension de circuit ouvert (V_{oc}) :**

La tension de circuit ouvert (V_{oc} : Pour Open Circuit Voltage) représente électriquement la tension maximale que peut fournir la CSO lorsqu'elle n'est pas branchée à un circuit externe, et donc à courant nul. En condition de circuit ouvert c'est-à-dire à $V = V_{oc}$ et à courant total (I) nul, en supposant que R_{sh} est infinie et R_s négligeable, la tension V_{oc} peut être déduite à partir de l'équation (1.10) et exprimée comme suit [89] :

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (1.11)$$

La valeur de V_{oc} est influencée par la morphologie de la couche active (via les recombinaisons de porteurs de charge), la qualité d'interface D/A et les propriétés intrinsèques des matériaux semi-conducteurs constituant la couche active, telles que la structure microscopique, la cristallinité et principalement les niveaux d'énergies HOMO et LUMO [90].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

- **Puissance maximale ($P_{\max}$) :**

Le point de fonctionnement est représenté par la puissance électrique maximale ($P_{\max}$) que la CSO est capable de fournir, définie dans la Figure 1.10 par le rectangle rouge et elle est donnée par la relation :

$$P_{\max} = J_{\max} \times V_{\max} \quad (1.12)$$

où $J_{\max}$ et $V_{\max}$ sont respectivement la densité de courant et la tension maximales au point de fonctionnement de la CSO.

- **Facteur de forme (FF) :**

Le facteur de forme (FF) est un paramètre très important déterminant l'efficacité du processus de conversion photovoltaïque. Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique maximale donnée par la formule (1.12) et représentée par le rectangle rouge et la puissance électrique théorique maximale, représentée par le rectangle en bleu comme le montre la Figure 1.10. FF décrit l'efficacité d'extraction des porteurs de charges photogénérés et il peut être exprimé par la relation (1.13) :

$$FF = \frac{P_{\max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{\max}V_{\max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.13)$$

FF est dépendant de la morphologie et de l'épaisseur de la couche active mais également de la qualité des interfaces. De plus, macroscopiquement, FF est principalement sensible aux résistances R_s et R_{sh} [91] où R_s représente la résistance des matériaux de la couche active, des électrodes et en particulier des interfaces entre la couche active et les contacts au passage du courant. Elle est principalement liée à la résistance intrinsèque, à la morphologie et à l'épaisseur de la couche active. Electriquement, R_s est définie à partir de la courbe sous illumination comme l'inverse de la pente autour de la tension de circuit ouvert, c'est-à-dire à courant nul (équation (1.14)). Cette résistance fait qu'une partie de la tension de la diode est perdue et plus R_s est grande plus l'augmentation du courant avec la tension est lente.

$$R_s = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V=V_{oc}} \quad (1.14)$$

D'autre part, R_{sh} provient de nombreuses fuites de courant à travers la cellule solaire. Elle représente les pertes dans la CSO notamment à cause des impuretés et/ou des défauts dans la structure. R_{sh} est définie à partir de la courbe sous illumination comme l'inverse de la pente autour de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), c'est-à-dire à tension nulle.

$$R_{sh} = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V=0} \quad (1.15)$$

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

En polarisation inverse, la diode bloque le passage du courant et ce dernier ne varie pas avec la tension appliquée. Cependant, si R_{sh} est petite, le courant passera à travers la résistance de shunt et augmentera linéairement avec l'augmentation de la tension inverse. Ainsi, une R_s grande et une R_{sh} faible font perdre à la courbe J-V l'allure idéale (carrée) ce qui conduit à la diminution du FF.

- **Efficacité de conversion photovoltaïque (PCE) :**

Pour évaluer la capacité des CSOs à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, un paramètre global a été défini, connu sous le nom de l'efficacité de conversion photovoltaïque (PCE : pour Power Conversion Efficiency). Il est exprimé en pourcentage et défini comme étant le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente sur la cellule dans les conditions standard d'éclairement AM1.5 G (100 mW/cm²) (Figure 2.9). D'après l'équation (1.16), l'efficacité de conversion photovoltaïque (PCE) dépend de tous les autres principaux paramètres caractérisant la CSO (J_{sc} , V_{oc} et FF) et de la puissance lumineuse de 100 mW/cm² dans les conditions d'AM1.5 G :

$$PCE (\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{1000} \times 100 \quad (1.16)$$

La caractéristique J-V peut être divisée en trois régions [91][92] comme le montre la Figure 1.11. En effet, la région (I) est délimitée par les tensions positives faibles. Dans cette région, la courbe J-V sous illumination est une ligne droite caractérisée par la pente ($1/R_{sh}$) la plus faible possible. Elle est décalée de la courbe J-V sous obscurité d'une quantité représentant le photocourant ayant une valeur constante. Les tensions positives intermédiaires définissent la région (II), où le courant a une dépendance exponentielle à la tension. La région (III), quant à elle, est située à des tensions positives élevées, dont la courbe J-V peut être approchée par une droite de pente ($1/R_s$) la plus élevée possible. Chaque région explicite le facteur qui domine la caractéristique J-V [92]. Dans la région (I), le courant est affecté par la résistance shunt (R_{sh}). La région (II) est dominée par les mécanismes de recombinaison de charges et la région (III) est liée à la résistance série (R_s).

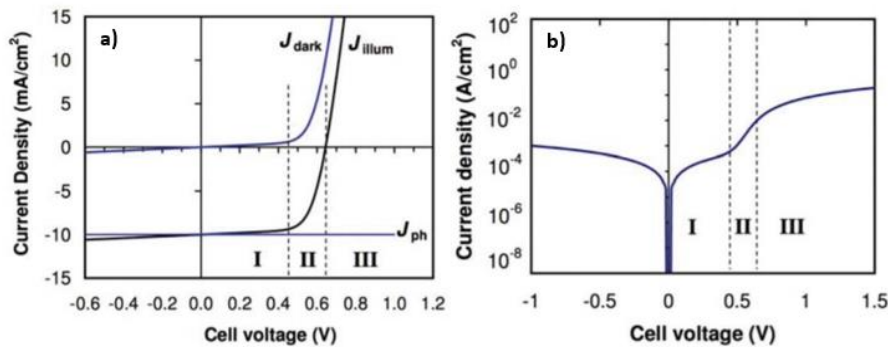


Figure 1.11 : a) caractéristique J-V d'une CSO sous obscurité et sous illumination. b) La courbe J-V sous obscurité en échelle semi-log (la densité de courant est prise en valeur absolue) [92].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Outre la caractéristique J-V, une illustration de l'efficacité à chaque longueur d'onde est cruciale pour une évaluation quantitative globale des performances d'une CSO. Les efficacités quantiques internes (IQE : pour Internal Quantum Efficiency) et externes (EQE) sont définies comme le rapport entre le nombre de charges photo-générées collectées aux électrodes et le nombre de photons (incidents pour l'EQE et absorbés pour l'IQE) à chaque longueur d'onde. La courbe de l'efficacité quantique dépend fortement du spectre d'absorption de la couche active. Ainsi, l'efficacité quantique est généralement limitée par deux facteurs majeurs, le premier est la faible absorption due à la faible largeur de la bande d'absorption et/ou l'épaisseur faible de la couche active. Le deuxième facteur est la recombinaison des charges qui limite la concentration d'électrons extraits. Ainsi, l'efficacité quantique dépend des efficacités η_{ex} , η_{diff} , η_{diss} , $\eta_{diff-coll}$ par la relation [79]:

$$\eta_{quantique} = \eta_{ex} \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{diff-coll} \quad (1.17)$$

Afin de surmonter la limite de l'absorption dans les dispositifs binaires à simple jonction en BHJ, deux stratégies ont été proposées : la fabrication des dispositifs en tandem et des dispositifs en mélanges ternaires en utilisant plusieurs semi-conducteurs ayant des spectres d'absorption complémentaires. Cela permet d'améliorer l'efficacité de la génération de charges. Ces deux stratégies seront traitées séparément dans les deux sections suivantes. Etant donné que la stratégie de mélanges ternaires est adoptée dans ce travail de thèse, elle sera particulièrement plus détaillée.

1.4 Cellules solaires organiques en tandem :

La conception des structures en tandem, appelée aussi « structures multi-jonctions », est l'un des moyens permettant la fabrication de CSOs efficaces [93–95] principalement via l'amélioration de l'efficacité d'absorption de la lumière. La configuration en tandem consiste à superposer deux ou plusieurs sous-cellules liées par des couches d'interconnexion comme le montre la Figure 1.12. La sous-cellule avant est souvent à base d'une couche active ayant un gap élevé, ce qui permet de réduire les pertes thermiques, tandis que la sous-cellule arrière utilise une couche active à faible gap pour réduire les pertes de transmission [96]. D'autre part, La couche d'interconnexion est souvent composée d'une ETL et HTL déposées en bicouche permettant de former un contact ohmique avec chaque sous-cellule pour une extraction efficace des charges. Elle doit être aussi transparente que possible pour laisser passer les photons de faible énergie vers la sous-cellule arrière. De plus, la couche d'interconnexion empêche la diffusion des matériaux de la couche active supérieure déposée en dernier [96].

Etant donné que chaque matériau de la couche active a un gap énergétique unique et ne peut pas récolter efficacement toute l'énergie solaire, cette technique a été adoptée afin d'augmenter l'absorption lumineuse. Pour les CSOs, elle a été rapportée pour la première fois en 1990 par Hiramoto *et al.* [97] en combinant deux cellules solaires basées sur une bicouche (PHJ) de

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

phthalocyanine et un dérivé de perylène tetracarboxilique. Les deux cellules solaires ont été séparées par un film mince d'or (< 3 nm) pour former un contact ohmique entre elles. V_{oc} est passé de 0,44 V (pour la cellule à simple jonction) à 0,78 V, néanmoins J_{sc} a diminué. Cela a été expliqué par le fait que V_{oc} pour des CSOs en tandem est égale à la somme des V_{oc} des sous-cellules **(1.18)**, alors que J_{sc} est limitée par la valeur minimale des J_{sc} des sous-cellules **(1.19)** [98].

$$V_{oc-tandem} = V_{oc-avant} + V_{oc-arrière} \quad (1.18)$$

$$J_{sc-tandem} \leq \min[J_{sc-cellules}] \quad (1.19)$$

Plusieurs études ont été réalisées sur le développement des matériaux de la couche active permettant l'élargissement des spectres d'absorption, notamment les matériaux à large gap pour la sous-cellule avant. Liu *et al.* [99] ont conçu un nouvel accepteur non-dérivé de fullerène (NFA) d'un gap élevé, TfiF-4FIC et une efficacité de 15% a été atteinte. En outre, des matériaux à faible gap pour la sous-cellule arrière ont été étudiés. Le NFA, BEIT4F absorbant l'infra-rouge a été introduit comme un troisième élément en mélange ternaire, ce qui a étendu le spectre d'absorption de la sous-cellule arrière jusqu'à 1050 nm et a permis d'équilibrer le courant avec la sous-cellule avant binaire qui absorbe les longueurs d'onde plus courtes [100]. La couche d'interconnexion était constituée au début de métaux, comme l'Ag [97,101,102]. Cependant, les métaux peuvent causer des problèmes car ils sont déposés principalement par évaporation thermique et ils risquent par la suite de diffuser dans la couche active et de former des pièges. Cela réduit la résistance shunt et donc l'efficacité des CSOs [103]. Les couches d'interconnexion les plus populaires sont à base de composés métalliques, comme l'oxyde de molybdène (MoO_3) [104,105] et le ZnO [106], ou une combinaison d'un composés métallique et un matériau organique, comme l'oxyde d'étain SnO_2 :PEDOT:PSS [107] et le ZnO:PEDOT:PSS [108]. Bien que l'utilisation de couches d'interconnexions en combinaison d'oxyde métallique/matériau organique (ZnO NPs-PEI:PEI:PEDOT:PSS) ait permis d'atteindre l'efficacité record en tandem de 18,7% [95], les oxydes métalliques souffrent de la non compatibilité avec la technologie souple et peuvent dans certains cas réagir avec le PEDOT:PSS et affecter la stabilité des CSOs [109,110]. Pour surmonter ces limites, des ETLs organiques ont donc été développées [110,111].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

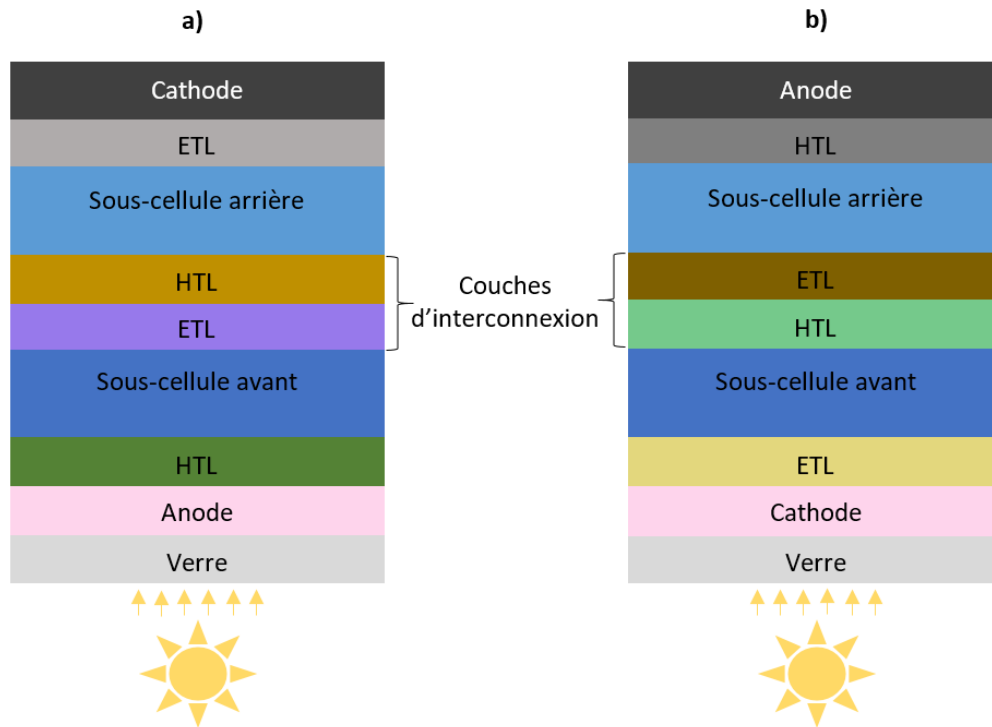


Figure 1.12 : structure des CSOs en tandem (multi-jonctions) : a) configuration conventionnelle, b) configuration inversée.

1.5 Les mélanges ternaires :

En général, les mélanges ternaires comprennent trois éléments : le système D/A principal et le troisième composant rajouté qui peut être un polymère, une petite molécule ou même une nanoparticule [112]. Le troisième composant sélectionné possède généralement un spectre d'absorption complémentaire avec le mélange D/A hôte, ce qui améliore la capacité d'absorption de la lumière comme pour des dispositifs en tandem. Cependant, les CSOs à base de mélanges ternaires sont obtenues en suivant un processus simple de fabrication de dispositifs à jonction unique. Le rôle du troisième composant est de favoriser l'organisation supramoléculaire du mélange dans le film, ce qui aide à la formation d'une morphologie BHJ convenable pour la dissociation des excitons et le transport de charges [113]. Cela permet d'améliorer les principaux paramètres photovoltaïques, V_{oc} , J_{sc} et FF individuellement ou simultanément [114].

1.5.1 L'impact du troisième composant sur l'organisation supramoléculaire du mélange ternaire :

Le contrôle de la quantité du troisième composant (TC) introduit dans le système ternaire est crucial pour l'optimisation de l'organisation et l'orientation des molécules et par conséquent

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

l'amélioration des performances des CSOs. L'ajustement de la proportion de la petite molécule (BDT-3T-CNCOO) à 40% (de la quantité totale de l'accepteur) dans le mélange ternaire PBDTTPD-HT:BDT-3T-CNCOO:PC₇₁BM accorde aux chaînes du polymère PBDTTPD-HT et de la petite molécule une orientation face-on. Dans ce cas, les domaines polymère:PC₇₁BM et petite molécule:PC₇₁BM étaient également purs et de taille optimale. Cette morphologie favorable réduit les recombinaisons bimoléculaires et conduit à une meilleure mobilité de charges [115]. Y. Xie *et al.* [116] ont fabriqué des mélanges ternaires à base du polymère PBT1-C comme donneur d'électrons et deux accepteurs d'électrons le ITIC-2Cl et le dérivé de fullerène (ICBA). Ils ont constaté que l'incorporation de 20% (de la masse totale de l'accepteur) d'ICBA dans le mélange PBT1-C:ITIC-2Cl permet de former une morphologie plus uniforme, avec pour conséquence une dissociation efficace des excitons, une recombinaison bimoléculaire négligeable et des mobilités de charge équilibrées. Récemment, des mélanges ternaires incorporant deux donneurs et un accepteur ont été étudiés. G. Xie *et al.* [117] ont rajouté le polymère donneur d'électron J71 en différentes proportions dans le mélange binaire PM6:Y6, et ils ont constaté que la rugosité des films augmente avec l'augmentation de la quantité de J71, indiquant un ajustement de l'organisation moléculaire. L'ajout de J71 à 10% en masse totale de donneur améliore la cristallinité des domaines de polymères et favorise l'orientation face-on, ce qui est bénéfique pour le transport de charges perpendiculairement au substrat et pour les propriétés photovoltaïques des CSOs. Par ailleurs, l'incorporation du donneur d'électrons S3 (20% de la quantité totale de donneur) comme un troisième élément dans le mélange PM6:Y6 résulte en la diminution de l'aggrégation et une morphologie plus homogène par rapport aux mélanges binaires PM6:Y6 et S3:Y6. De plus, la rugosité est plus faible (0,83 nm) comparée avec les mélanges binaires (respectivement 0,89 et 1,01 nm). Les trois matériaux adoptent une orientation face-on dans les mélanges ce qui a amélioré la mobilité de trous dans la direction d'intérêt pour les CSOs [118]. La figure 1.13 rassemble les structures chimiques des polymères et petites molécules rapportés dans ce paragraphe (sauf le PM6, PC₇₁BM et Y6 déjà évoqués dans la Figure 1.2).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

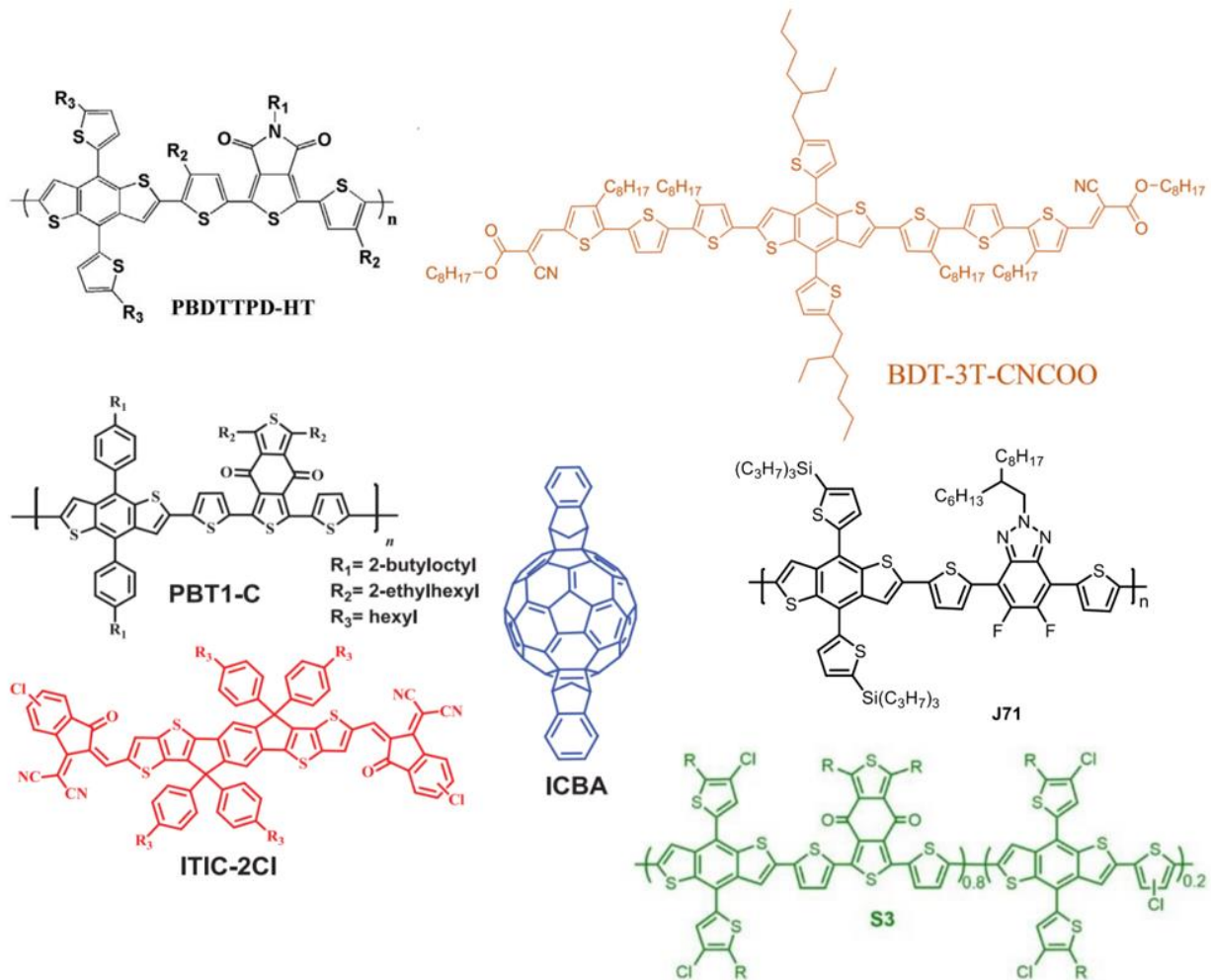


Figure 1.13 : structure chimique des polymères et petites molécules étudiés en mélanges ternaires décrits dans ce paragraphe.

1.5.2 Relation entre la position du troisième composant et le types de morphologie en mélange ternaire :

Des études approfondies ont été consacrées à la détermination du mécanisme qui gouverne le processus photovoltaïque et au type de morphologie formée en mélange ternaire en fonction de la position du TC par rapport au mélange D:A hôte [119–124]. En effet, la position du TC dépend de sa solubilité/miscibilité avec le donneur et l'accepteur hôtes. La miscibilité entre deux matériaux est classifiée souvent en deux états, soit la miscibilité totale ou la non-miscibilité totale, or les matériaux peuvent être partiellement miscibles. Par conséquent, une relation entre la miscibilité, la position du TC et la morphologie en mélange ternaire a été établie et a conduit à la classification du mécanisme de fonctionnement gouvernant le processus photovoltaïque en quatre modèles [113,123,125,126] représentés dans la Figure 1.14. (a) Transfert d'énergie lorsque le TC est entièrement intégré dans la phase du donneur ou de l'accepteur, (b) transfert de charges où le TC doit être localisé à l'interface

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

D/A, (c) le modèle parallèle où le TC forme une phase séparée et (d) le modèle d'alliage où le TC forme une phase d'alliage avec soit le donneur soit l'accepteur hôte. En réalité, la morphologie du mélange ternaire est plus complexe que celle des quatre modèles de base exposés et peut combiner deux modèles ou plus [115,123,124,127,128] selon la proportion du TC par rapport au système hôte binaire [126].

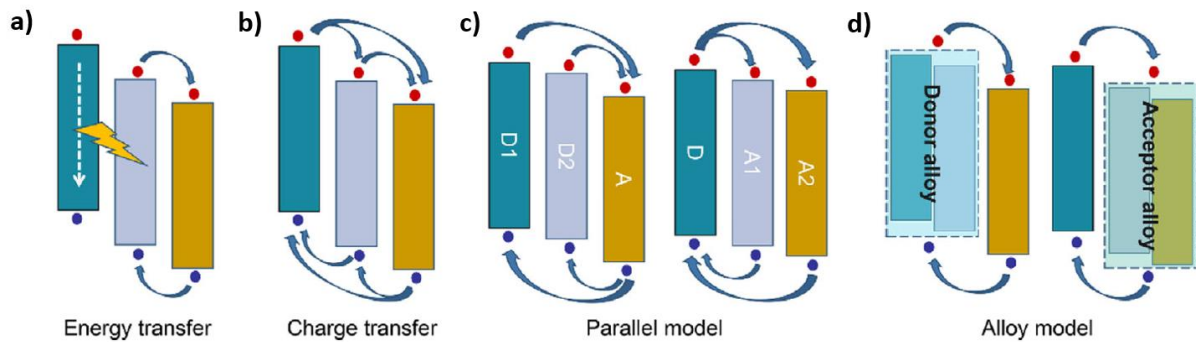


Figure 1.14 : (a-d) illustration des quatre modèles de la morphologie et du mécanisme de fonctionnement dans les mélanges ternaires. Reproduit à partir de la référence [123].

• Transfert d'énergie :

Dans le mélange ternaire ayant une morphologie gouvernée par le transfert d'énergie (Figure 1.14-a), le TC est entièrement intégré dans la phase hôte du donneur ou de l'accepteur et il peut être un donneur ou un accepteur d'énergie [125]. Le donneur d'énergie ne génère pas directement de charges libres, il transfère plutôt l'énergie absorbée à l'accepteur d'énergie par résonance de Förster (FRET : pour Förster Resonance Energy Transfer) [129]. Le terme FRET a été attribué au processus non radiatif de transfert d'énergie, présenté dans la Figure 1.15-a), d'après Theodor Förster, qui a proposé une équation pour quantifier l'efficacité de transfert d'excitation électronique d'un donneur d'énergie à l'accepteur en 1948 [130]. Ce processus est basé sur les interactions dipôle-dipôle entre deux matériaux sensibles à la lumière. Le donneur d'énergie absorbe l'énergie lumineuse causant son excitation. Après relaxation dans son état excité (S_1), le donneur transfère l'énergie d'excitation à l'état fondamental de l'accepteur (S_0), situé par rapport au donneur à des distances faibles (< 10 nm) et ayant un spectre d'absorption qui chevauche le spectre d'émission du donneur (Figure 1.15-b)) [114,131].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

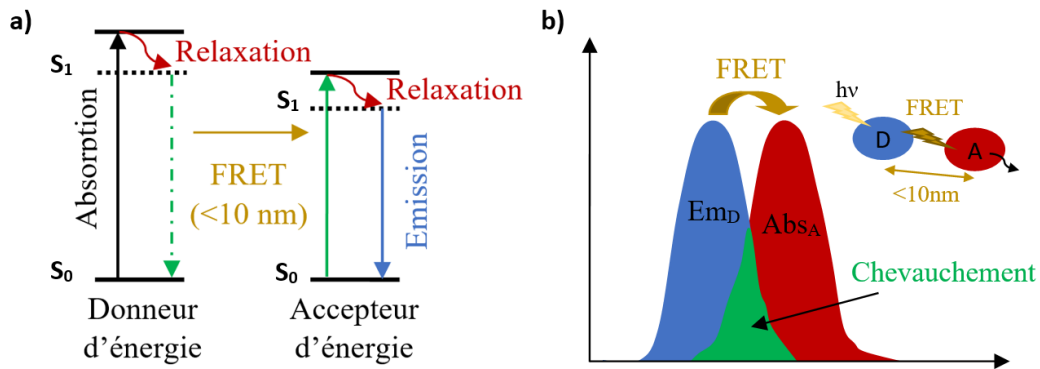


Figure 1.15 : a) diagramme de Jablonski illustrant le processus de transfert d'énergie (FRET). b) Chevauchement du spectre d'émission du donneur de l'énergie (en bleu) et du spectre d'absorption de l'accepteur de l'énergie (en rouge) situés l'un par rapport à l'autre à une distance inférieure à 10 nm pour le transfert d'énergie (FRET) efficace.

Le transfert d'énergie permet d'améliorer J_{sc} par l'optimisation de la photo-génération de charges. Bente *et al.* [132] ont choisi le polymère donneur PCDTBT comme un troisième composant au vu de son spectre d'émission qui se chevauche avec les spectres d'absorption du polymère donneur PTB7-Th et du polymère accepteur N2200 hôtes. La structure chimique des trois polymères est illustrée dans la Figure 1.16. Bente et ses co-auteurs ont constaté qu'en mélange ternaire tout-polymère, les excitons générés au sein du PCDTBT ont été transférés à la fois à PTB7-Th et N2200 par le mécanisme de transfert d'énergie (FRET) à des distances appropriées de respectivement 3,5 nm et 3,3 nm contribuant à l'augmentation du photocourant (J_{sc}).

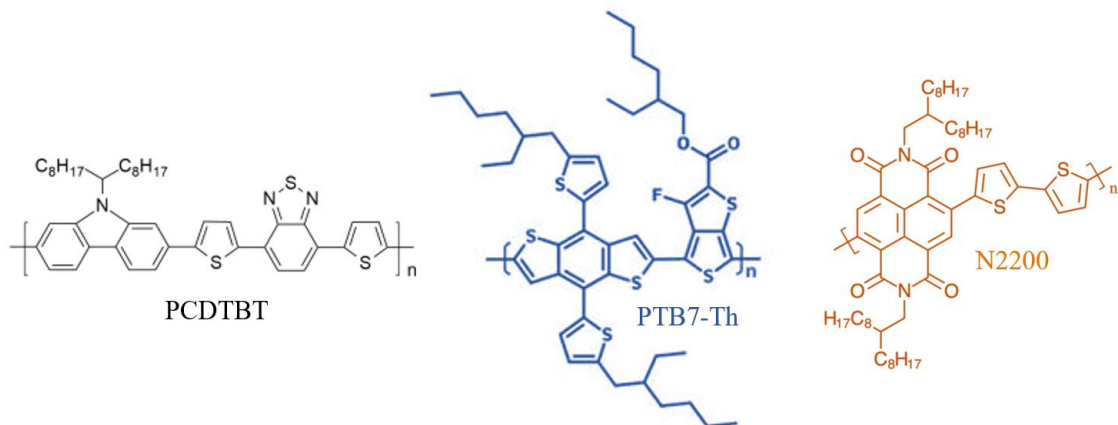


Figure 1.16 : structure chimique des trois polymères subissant le mécanisme de transfert d'énergie (FRET) en mélange ternaire : PCDTBT (D_2), PTB7-Th (D_1), N2200 (A).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

- **Transfert de charges :**

Dans le modèle de transfert de charge (Figure 1.14-b)), deux scénarios peuvent être distingués selon l'état de miscibilité du troisième composant :

(1) si l'accepteur (le donneur) a une forte miscibilité avec le donneur (l'accepteur) hôte dans le système $D:A_1:A_2$ ($D_1:D_2:A$), il sera situé à l'interface entre les phases de donneur et accepteur hôtes en formant une « morphologie efficace pour le transfert de charges en cascade » [121,133]. Le troisième composant est rajouté au mélange binaire ayant déjà des voies de transport de charges mais souffrant d'une faible dissociation d'exciton, afin d'améliorer substantiellement l'interface D/A. L'ajout du TC dans ce cas favorise la création de charges libres par dissociation d'excitons et améliore le J_{sc} des mélanges ternaires [114,123]. Par ailleurs, la sélection du deuxième donneur ayant une forte miscibilité avec l'accepteur hôte (cas $D_1:D_2:A$) peut être choisi dans le but de réduire une mobilité d'électrons élevée et surtout déséquilibrée par rapport à la mobilité des trous dans le donneur hôte [134]. En effet, le deuxième donneur formant une structure des niveaux d'énergie en cascade en mélange ternaire réduit la pureté des domaines de l'accepteur hôte avec pour conséquence une réduction de la mobilité d'électrons.

(2) si l'accepteur (le donneur) a la même miscibilité avec le donneur (accepteur) qu'avec l'accepteur (donneur) hôtes, il aura tendance à s'organiser en dehors des domaines hôtes, dont la séparation de phase est plus marquée et les domaines accepteurs (donneurs) seront plus purs ce qui permettra de limiter les recombinaisons et d'améliorer la mobilité de charges. Cela accorde au mélange ternaire une morphologie de transport de charges efficace permettant d'améliorer considérablement le FF [123,135]. L'accepteur (donneur) doit avoir des niveaux d'énergie organisés en cascade avec le mélange hôte et une meilleure mobilité d'électrons (trous) pour former une morphologie de transport efficace de charges.

Ainsi, dans un modèle de transfert de charges, le troisième composant doit avoir des niveaux d'énergie en cascade avec ceux des donneurs et accepteurs hôtes. Cela permet de créer plusieurs chemins de transfert et de transport de charges efficaces (entre $D:A_1$, $D:A_2$ et $A_1:A_2$ dans le cas d'un mélange $D:A_1:A_2$) dans les mélanges ternaires au lieu d'un dans les mélanges binaires. Cependant, si les niveaux d'énergie des trois composants ne sont pas en cascade cela induit des pièges conduisant à la recombinaison de charges [121,136,137]. Kang *et al.* [121] ont constaté une première augmentation suivie d'une diminution puis d'une augmentation des paramètres photovoltaïques du système ternaire P3HT:OXCMA:OXCTA représenté dans la Figure 1.17 (à l'exception de P3HT déjà illustré dans la Figure 1.2). Cela a été expliqué par un changement de la morphologie. Lorsque sa concentration est faible, le deuxième accepteur (OXCTA) ayant une structure chimique différente de celle de l'accepteur hôte (OXCMA), se positionne à l'interface D/A hôtes en structure cascade, où il servira de pont pour faciliter le transfert de charge. En revanche, lorsque sa concentration est élevée, l'OXCTA se

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

met en dehors de l'interface P3HT/OXCMA. Le mélange ternaire perd donc la structure d'énergie en cascade ce qui entraîne des pièges favorisant la recombinaison de charges.

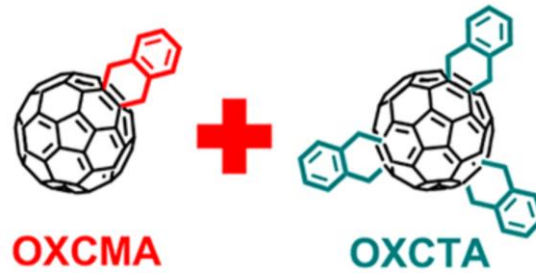


Figure 1.17 : structure chimique des deux petites molécules acceptrices d'électrons, OXCMA (A_1) et OXCTA (A_2) [121].

Il est convenu que V_{oc} dans le modèle de transfert de charges reste fixé à la plus faible valeur entre ceux des mélanges binaires [138]. En effet, dans ce mécanisme de fonctionnement, les électrons et les trous seront transférés respectivement vers le niveau LUMO le plus bas et le niveau HOMO le plus élevé avant l'extraction de charges. Sachant que V_{oc} est déterminé par la différence entre ces deux niveaux d'énergie [84], sa valeur va être fixée par la tension de circuit ouverte la plus basse des mélanges binaires.

- **Modèle parallèle :**

Si les trois matériaux ont une faible miscibilité entre eux, trois phases séparées seront formées, où chaque matériau forme son propre domaine de transport de charges. Ainsi, une liaison parallèle est formée entre les sous-mélanges ($D:A_1$ et $D:A_2$ dans le cas d'un mélange $D:A_1:A_2$) qui doivent avoir de bonnes propriétés de transport de charges. Cela est équivalent à une connexion en parallèle de deux cellules solaires binaires individuelles, comme dans les dispositifs en tandem, avec une bonne absorption de la lumière grâce aux spectres d'absorption complémentaires [139], la génération et l'extraction de charges sont simultanément améliorées et les pertes d'énergie sont minimisées grâce au contrôle de la proportion du TC dans le mélange ternaire [140]. Ainsi un modèle parallèle appelé aussi « modèle de rendement quantique efficace » est formé (Figure 1.14-c). Dans le modèle parallèle idéal, les sous-cellules binaire fonctionnent indépendamment ce qui implique une J_{sc} dans le mélange ternaire égale à la somme de ses valeurs dans les deux cellules binaires, de manière analogue aux dispositifs en tandem [126]. Cependant, V_{oc} évolue linéairement avec la quantité du TC dans le mélange ternaire [113,139].

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

- **Modèle d'alliage :**

Le TC forme avec le matériau donneur ou accepteur hôtes dans le mélange ternaire une phase d'alliage (Figure 1.14-d)) avec une nanostructure affinée lorsqu'une forte miscibilité existe entre les deux accepteurs dans le système D:A₁:A₂ [119–121] ou les deux donneurs dans le système D₁:D₂:A [141]. Généralement, les deux accepteurs (donneurs) fortement miscibles ont des structures chimiques similaires induisant des interactions électroniques intermoléculaires. La formation d'un alliage permet de limiter les recombinaisons bimoléculaires et d'équilibrer la génération, la dissociation et le transport de charges, ce qui améliore principalement J_{sc} et le **FF**. Ainsi, ce type de morphologie est appelé aussi « modèle de transfert et de transport de charge équilibré ». Zhang *et al.* [142] ont montré que la forte miscibilité entre le donneur cristallin (DRCN5T) (Figure 1.18) et le donneur hôte (PTB7-Th) (Figure 1.16) mène à la formation de domaines fibreux, purs et interconnectés facilitant le transport de charges dans le mélange ternaire PTB7-Th:DRCN5T:PC₇₀BM. En outre, la bonne miscibilité entre deux accepteurs ou deux donneurs permet de favoriser la séparation de phase et d'améliorer les performances en mélange ternaire [143,144]. Lorsque le modèle d'alliage domine dans le mélange ternaire, V_{oc} évolue linéairement avec la quantité du TC [119–121].

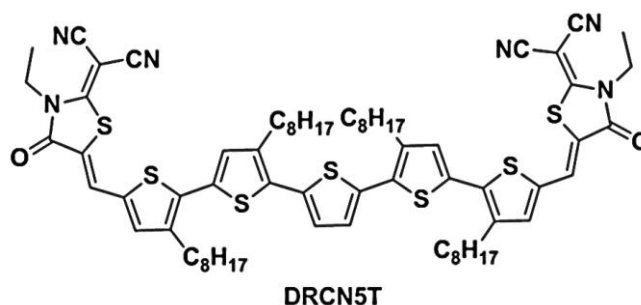


Figure 1.18 : structure chimique du donneur d'électrons cristallin DRCN5T.

1.6 Modulation de la morphologie de la couche active en BHJ :

En plus de la stratégie de conception de mélanges ternaires, d'autres techniques existent et permettent l'optimisation de la morphologie de la couche active en BHJ. La morphologie est évoquée à plusieurs reprises car elle est le principal facteur qui influe sur les performances des CSOs. Elle dépend des propriétés des matériaux donneurs et accepteurs (la solubilité, la miscibilité...) et de l'organisation des matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, une nano-séparation de domaines de donneurs et d'accepteur purs et continus est cruciale pour fournir à la fois des interfaces pour la séparation des excitons et des chemins de percolation pour le transport de charges vers les électrodes appropriées [145]. De plus, l'empilement π - π bien organisé avec de faibles distances entre les chaînes

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

π -conjuguées est nécessaire pour un transport de charges efficace. Afin de mieux contrôler la morphologie de la couche active, des stratégies de conception des semi-conducteurs et du traitement en solution comme en film (notamment le choix du solvant et de l'additif, le traitement thermique et le recuit sous vapeur de solvant) sont largement adoptées [90,146]. Ici, nous donnons quelques exemples pertinents pour chaque stratégie et nous soulignons l'impact sur la morphologie en BHJ et simultanément sur les performances des CSOs.

1.6.1 Modification de la structure chimique des semi-conducteurs organiques :

La structure chimique des semi-conducteurs donneurs et accepteurs détermine en grande partie la cristallinité et l'empilement des chaînes moléculaires et la nano-séparation des phases. De nombreuses études ont été réalisées sur l'impact des chaînes latérales dans les semi-conducteurs π -conjugués sur la morphologie. En effet, la modulation de la longueur des chaînes latérales (Figure 1.19-a)) conduit à une nano-séparation en phases interconnectées [147]. En outre, Duan *et al.* [148] ont favorisé les interactions intramoléculaires, en introduisant d'un côté du soufre dans les chaînes latérales, et d'un autre côté des groupes de type méthoxy sur les unités thiophènes dans le squelette π -conjugué (Figure 1.19-b)). Cela a amélioré la cristallinité et la planéité des petites molécules. D'autres travaux ont été consacrés à la modification du squelette π -conjugué. Yang *et al.* [149] ont conçu une nouvelle molécule (ZY-4Cl), en remplaçant le cyano sur le groupe terminal (indane-1,3-dione) dans le (BTP-4Cl) [150] par l'oxygène (Figure 1.19-c)). Cela a considérablement diminué la miscibilité entre le P3HT et le ZY-4Cl ce qui a conduit à une nano-séparation de phases optimales. Par ailleurs, La fluoration du squelette π -conjugué permet d'éviter la macro-séparation des phases ce qui entraîne la formation de phases favorablement inter-mixées [151]. De plus, la fluoration du copolymère à base de benzothiadiazole (BT) (Figure 1.19-d)) favorise l'empilement π - π avec une orientation face-on, ce qui améliore le transport de charge inter-chaînes [29]. Wang *et al.* [152] ont conçu deux petites molécules donneuses d'électrons FBD-S1 et TBD-S2 avec un cœur central asymétrique différent pour chacune (Figure 1.19-e)) et ils ont constaté une séparation de phase accrue entre le TBD-S2 et l'accepteur d'électrons (Y6). Ils ont conclu que la modification du cœur central dans le TBD-S2 favorise la formation des réseaux interpénétrés pour une dissociation efficace des excitons et un transport de charge amélioré et plus équilibré, ce qui a permis de passer d'un PCE de 11,5% (avec l'accepteur FBD-S1) à 13,1%.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

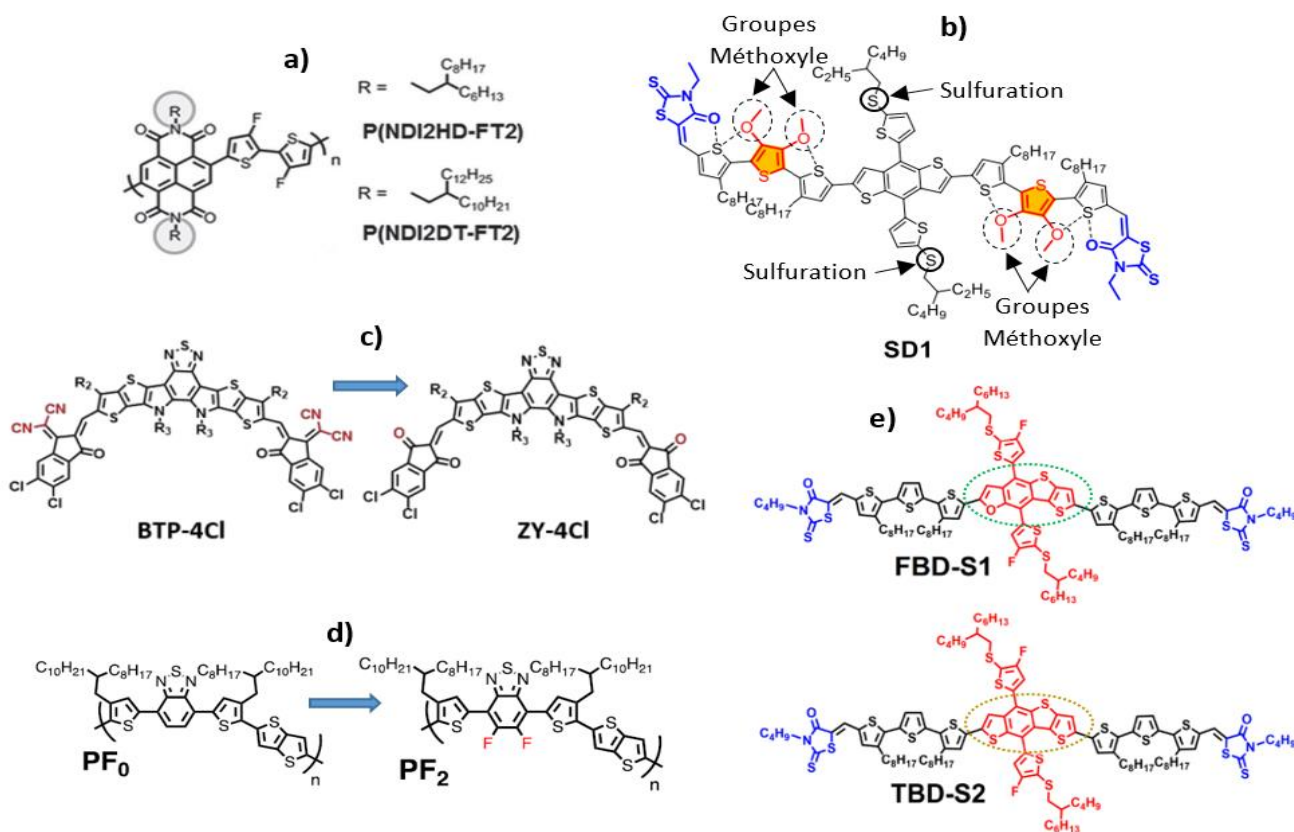


Figure 1.19 : exemples de modifications structurales conduisant à des modifications de la morphologie des films en BJH.

1.6.2 Choix du solvant et de l'additif :

Le solvant influe significativement sur la morphologie, car il gouverne la solubilité du donneur et de l'accepteur jusqu'à la formation du film avec des phases donneurs et accepteurs séparées. L'influence des solvants sur la morphologie et les performances des CSOs a été étudiée la première fois par Shaheen *et al.* [153]. Ils ont utilisé deux solvants différents, le toluène et le chlorobenzène (CB), pour élaborer des films de MDMO-PPV:PCBM, et ils ont constaté que les films préparés à partir du toluène présentaient des domaines larges (de l'ordre de 0,5 μm) et des rugosités de 10 nm alors que ceux préparés à partir du CB présentaient des tailles de domaines plus petites (de l'ordre de 0,1 μm) et des surfaces beaucoup plus lisses. Shaheen et ses collègues ont expliqué la variation de la morphologie des films par le fait que le PCBM est deux fois plus soluble dans le CB que dans le toluène. Depuis, plusieurs études ont été réalisées sur l'impact des solvants halogénés comme le chloroforme (CF) [154], le 1,2-dichlorobenzène (*o*-DCB) [155]. Cependant, vu la toxicité des solvants halogénés, des études récentes se sont focalisées sur le développement de solvants non-halogénés, plus respectueux à l'environnement et permettant la production de panneaux de grandes surfaces comme l'Anisole et le N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [156], le 1,2,4 triméthylbenzène (TMB) [157], le toluène [158], le *o*-

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

xylène [158–160]. Récemment, Zhu *et al.* [161] ont conclu que l'utilisation du solvant non-halogéné, 2-méthyltetrahydrofuran (2-MeTHF), permet d'améliorer la cristallinité et de réduire la taille des domaines dans les films, ce qui facilite le transport de charges et augmente donc J_{sc} et le FF des CSOs. La figure ci-dessous liste quelques exemples de solvants halogénés et non-halogénés rapportés dans la littérature.

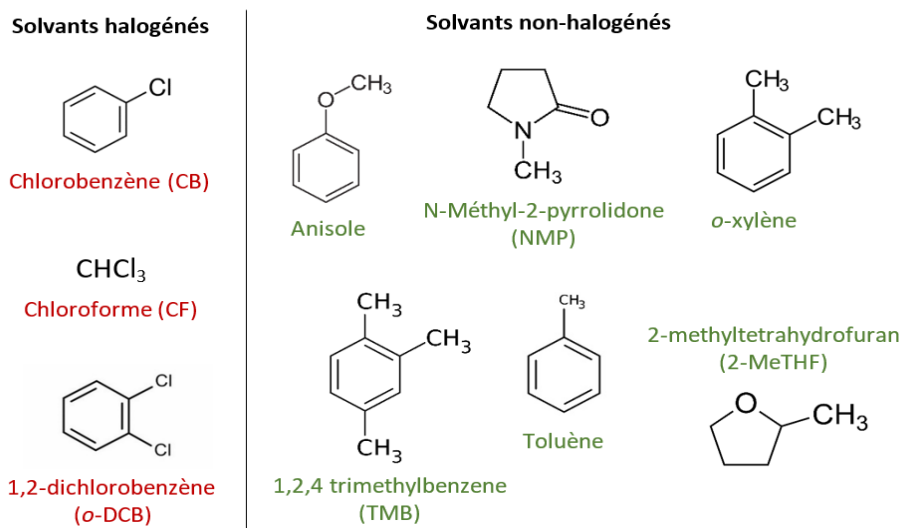


Figure 1.20 : structures chimiques des solvants les plus utilisés pour la fabrication des CSOs : (à gauche) solvants halogénés ayant une toxicité élevée ; (à droite) solvants non-halogénés ayant une faible toxicité.

Les additifs sont des solvants à point d'ébullition élevée et à solubilité sélective d'un des matériaux semi-conducteurs donneur ou accepteur [146,162,163]. Ils sont souvent traités séparément et appelés additifs car ils sont rajoutés en faibles quantités (généralement < 3% en volume) aux solutions préparées dans les solvants principaux. Les additifs permettent de ralentir le processus de séchage du film car ils s'évaporent lentement, ce qui donne lieu à la reconstruction du réseau interpénétré en BHJ pendant la formation du film et détermine la morphologie finale de la couche active [90]. En effet, les différents additifs peuvent se comporter différemment envers le même mélange et cela est lié à la solubilité sélective des additifs. Jhuo *et al.* [164] ont étudié l'évolution de la morphologie du mélange PTB7:PC₇₁BM en utilisant deux additifs différents, le 1,8-diiodooctane (DIO) qui est halogéné et sélectif pour le PC₇₁BM et le 1-naphthalenethiol (SH-na) qui est non-halogéné et possède une bonne solubilité à la fois pour le PTB7 et le PC₇₁BM. L'utilisation de DIO a considérablement limité l'agrégation de PC₇₁BM, ce qui a amélioré efficacement le PCE de 3,99 % à 6,73 %. Cependant, le mélange PTB7:PC₇₁BM traité avec 1-naphthalenethiol (SH-na) présente des réseaux interpénétrés avec la formation de domaines d'agrégation appropriés de polymère et de PC₇₁BM, ce qui a encore amélioré le PCE à 7,30 %. D'un autre côté, la couche active à base de PTB7:PC₇₁BM a été immergée

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

dans une solution du méthanol, contenant 4,5 % de SH-na, ce qui a permis d'enrichir davantage la surface du film en PC₇₁BM pour atteindre 8,75 % d'efficacité. D'autres additifs ont été utilisés comme le 1-chloronaphtalène (CN) et ils ont permis d'optimiser la morphologie et par conséquent l'efficacité des CSOs [20]. Aussi, des études portées sur l'additif non-halogéné, diphenyl ether (DPE), ont démontré un effet positif sur la morphologie [158,165]. La figure ci-dessous liste les additifs halogénés et non-halogénés discutés dans cette partie.

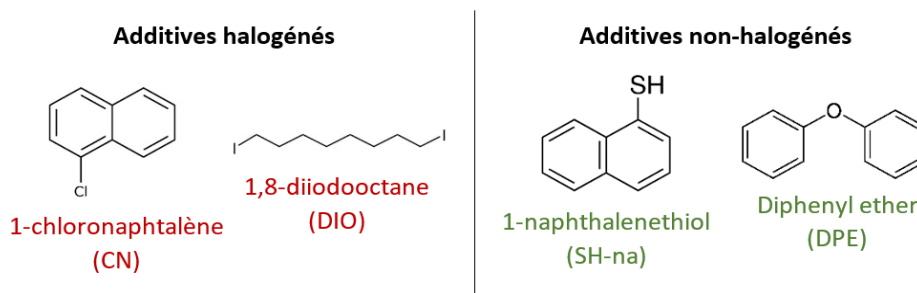


Figure 1.21 : structures chimiques de quelques exemples d'additifs : (à gauche) halogénés et (à droite) non-halogénés.

Les chercheurs ont également étudié le contrôle de la morphologie en appliquant des mélanges de solvants. Moulé et Meerholz [166] ont établi une comparaison des propriétés du P3HT dans différents solvants (CB, o-xylene et le mélange de CB avec 4,25 % de nitrobenzène). Ils ont trouvé que le contrôle de l'aggrégation du P3HT dans le mélange CB:nitrobenzène permet de passer d'une efficacité de ~1,2% dans le CB et le o-xylene purs à 3,94%. Par ailleurs, Yang *et al.* [167] ont remarqué que le mélange du polymère commun (P3HT) avec la petite molécule (IEICO) dans le chloroforme (CF) et le CB ne présentent pas une séparation de phases évidente et ils l'ont expliqué par la ressemblance de leurs structures chimiques. L'aggrégation de P3HT en solution dans le mélange de solvants CF/anisole/DIO (39:58:3, v/v/v) a permis de moduler efficacement la séparation de phases à l'échelle nanométrique entre le P3HT et le IEICO.

1.6.3 Traitement thermique :

Ici, nous évoquerons deux types de traitement thermique : en solution et en film. La Figure 1.22 regroupe les structures chimiques des matériaux traités thermiquement et qui sont évoqués pour la première fois dans cette étude bibliographique.

- **Traitement thermique en solution :**

Liu *et al.* [168] ont étudié la dépendance de l'aggrégation à la température de traitement des solutions du polymère PffBT4T-2OD en mélange avec le fullerène. Ils ont trouvé que le polymère est complètement dissous à température élevée (60-80°C), puis il s'agrége pendant la formation de film.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Le temps de séchage du film est aussi important, car le dépôt à vitesse faible (700 tr/min) entraîne une cinétique de séchage lente, donnant au polymère suffisamment de temps pour s'agréger et cristalliser. La progression de l'agréation pendant ce processus permet de contrôler la morphologie de PffBT4T-2OD.

• Recuit thermique du film :

Le recuit thermique est une approche largement utilisée ayant pour but d'optimiser l'empilement des chaînes moléculaires, de moduler la taille des domaines donneurs et accepteurs et de former des réseaux cristallins en BHJ [146]. Cette méthode a été souvent appliquée sur les systèmes à base de P3HT afin de contrôler leur morphologie en BHJ [90]. Le recuit thermique du mélange P3HT:PCBM augmente la cristallinité du P3HT en attribuant au système une organisation en matrice et clusters de respectivement P3HT et PCBM [169–171]. Ainsi, en fonction de la température et de la durée, le recuit thermique permet de contrôler la séparation de phases à l'échelle nanométrique entre le donneur et l'accepteur, ce qui favorise le transport efficace des excitons et des charges libres. Le recuit thermique du film J71:ITIC à 150 °C pendant 10 min augmente sa cristallisation et diminue la distance de l'empilement π - π des chaînes du polymère (J71) avec une orientation « face-on ». Cela augmente J_{sc} de 14,81 à 17,32 mA/cm², le FF de 63,6 à 69,8% et le PCE de 9,03 % à 11,41 % [172]. En outre, pour mieux contrôler leurs agrégats et obtenir une morphologie optimale, les mélanges à base de petites molécules SM1-X:Y6 ont été recuits à 120°C pendant 10 minutes. Le traitement thermique a permis la formation d'agrégats fibreux longs et denses et d'augmenter considérablement le PCE de 1,72 % à 14,07 % [173]. Pour conclure, le traitement thermique optimise la morphologie en modulant la cristallinité, la nano-séparation de phases et la taille des domaines, l'empilement et l'orientation des chaînes moléculaires et la rugosité de la surface de la couche active [146,174].

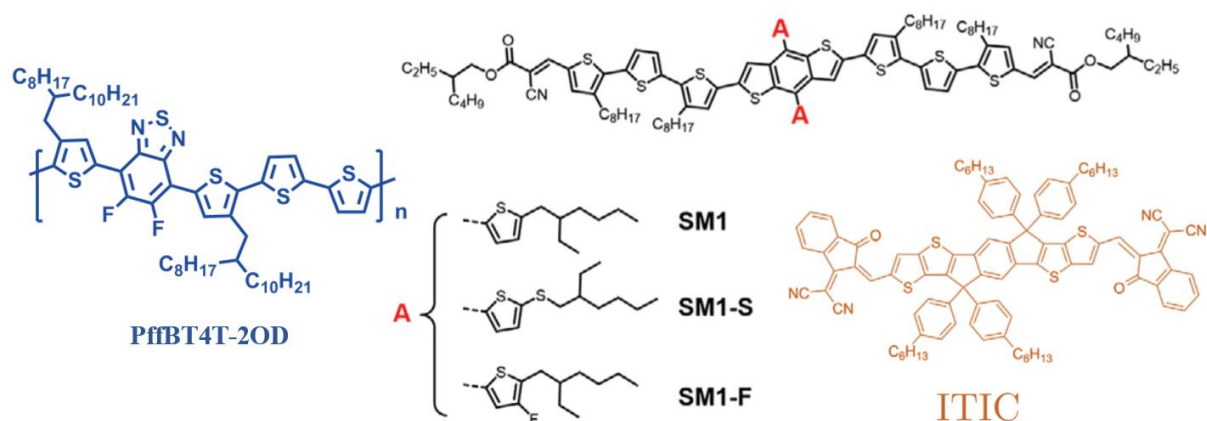


Figure 1.22 : structure chimique du polymère PffBT4T-2OD (D) ; des petites molécules SM1-X (D) et ITIC (A).

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

1.6.4 Recuit sous vapeur de solvant :

Le recuit sous vapeur de solvant (SVA : pour Solvent Vapor Annealing) est une autre méthode de contrôle de la morphologie. Cette méthode consiste à exposer le film de la couche active à une atmosphère saturée de vapeurs de solvant. La diffusion des molécules de solvant dans le film dépend du degré de solubilité des matériaux constituant le film et du temps d'exposition et cela permet de contrôler la morphologie. Li *et al.* [175] étaient les premiers à développer cette méthode de traitement pour contrôler le taux de croissance du P3HT dans la couche active P3HT:PCBM en l'exposant à la vapeur de *o*-DCB. Chen *et al.* [176] ont démontré que l'agrégation des matériaux donneurs et accepteurs de la couche active dépend de leur solubilité dans la vapeur de solvant. Le polymère donneur PCPDTBT a montré une bonne solubilité dans le bromobenzène ce qui a entraîné l'agrégation de PCPDTBT (Figure 1.16) dans le mélange PCPDTBT:ICBA. En outre, l'*o*-DCB est un bon solvant à la fois pour le PCPDTBT et l'accepteur ICBA (Figure 1.13), d'où l'agrégation des deux matériaux et une grande séparation de phase. Le PCBM, quant à lui, est très soluble dans le chlorophénole et des agrégations accrues de PCBM dans le mélange PCPDTBT:PCBM ont été obtenues après recuit sous vapeur de ce solvant. Hegde *et al.* [177] ont exposé des films de P3HT:PCBM à une pression contrôlée de vapeur de disulfure de carbone (CS₂) et ils ont constaté une augmentation de la cristallinité et la taille des cristaux du P3HT avec la pression du vapeur de solvant et le temps de recuit.

1.7 Stabilité et mécanismes de dégradation des cellules solaires organiques :

Pendant toute leur durée de vie, les systèmes photovoltaïques (PV) ne fonctionnent pas avec la même efficacité. Jordan *et al.* [178] ont associé le terme « processus de dégradation » à la détérioration progressive de l'aspect, des performances photovoltaïques et de la sécurité des systèmes PV. Le processus de dégradation induit une diminution de l'efficacité photovoltaïque au fil des années, sous l'effet de contraintes telles que : la température, l'humidité, l'irradiation et les chocs mécaniques. La durée de vie des systèmes PV classiques garantie par les fabricants est d'environ 20-25 ans. Cela signifie qu'en 25 ans, l'efficacité diminue jusqu'à 80% de sa valeur initiale. Ensuite, le système PV continue de fonctionner, produisant moins d'électricité. Afin de fixer le prix de vente de l'électricité garantissant la rentabilité du système PV pendant la durée de vie du projet, un paramètre important a été mis en évidence, le coût actualisé de l'énergie (LCOE : pour Levelized Cost Of Energy) [179,180]. LCOE est défini comme le coût total du cycle de vie (incluant la fabrication, l'installation et l'entretien du système PV) divisé par l'énergie produite par le système PV. Il est fortement affecté par la stabilité de fonctionnement, ce qui représente aujourd'hui un enjeu majeur pour le photovoltaïque organique.

Il est convenu que la commercialisation des CSOs demande un PCE élevé, mais cela doit être combiné avec le fonctionnement efficace pendant de longues périodes et dans différentes conditions

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

environnementales, ce qui est aujourd'hui une préoccupation majeure. La stabilité des CSOs est liée en premier lieu à la stabilité de la morphologie. Du *et al.* [181] ont démontré que l'amélioration de l'organisation/agrégation des domaines donneurs et accepteurs dans le mélange binaire permet de supprimer l'instabilité structurelle liée aux phases D:A mixtes amorphes et à la formation de domaines isolés, ce qui est supposé améliorer la stabilité des CSOs.

La détérioration des performances des CSOs est principalement liée à la dégradation de la couche active. Cela résulte de la réaction des matériaux semi-conducteurs de la couche active avec l'eau et l'oxygène dans l'air. La dégradation de la couche active pourrait être également liée à la formation des radicaux photo-induits. Une étude menée sur le P3HT a démontré que la dégradation est attribuée à l'oxydation des chaînes latérales et du squelette π -conjugué [182]. H. Hintz *et al.* [183] ont constaté que l'exposition du P3HT à l'ozone attaque les unités thiophène, entraînant la perte en absorption dans la gamme UV-visible alors que les chaînes latérales sont peu affectées. Par ailleurs, l'impact de la photo-oxydation du polymère, selon H. Hintz et ses co-auteurs, est concentré sur les chaînes latérales alkyles, ce qui donne lieu à la formation d'espèces peroxydes réactives. Ces derniers vont provoquer par la suite l'oxydation du soufre dans le thiophène, entraînant le décalage vers le bleu du spectre d'absorption. D'autre part, la conductivité de charges dans le fullerène diminue lors de l'interaction avec l'oxygène, entraînant la réduction des performances des CSOs. Les CSOs à base de polymère-fullerène exposées à une source de lumière blanche équivalente au soleil pendant 120 heures et dans des conditions inertes ont souffert de pertes en J_{sc} . Cela est expliqué par la dimérisation induite du fullerène [184]. De plus, la photo-dimérisation du fullerène est principalement liée à la morphologie du film. Il est avéré qu'elle ne se manifeste pas dans le film de fullerène pur présentant une cristallinité élevée et dans les mélanges polymère:fullerène ayant un degré de cristallinité semblable à celui de fullerène pur. Une voie de dégradation photochimique différente a été révélée, où l'exposition des CSOs à base de dérivés de fullerène aux conditions environnementales extérieures dans le désert du Néguev a induit la formation de radicaux libres [185]. L'accumulation de ces radicaux libres dans la couche active forme des pièges pour les porteurs de charge, ce qui induit une diminution dramatique des performances des CSOs.

Les couches interfaciales qui jouent un rôle important dans le transport de charges vers les électrodes appropriées peuvent aussi subir le processus de dégradation. Kawano *et al.* [59] ont étudié la dégradation des CSOs non encapsulées à base de polymère-fullerène, dans différentes conditions (sous illumination et sous obscurité, à l'air, sous oxygène sec et sous azote humide). Ils ont conclu que la dégradation des CSOs n'est pas induite par la lumière. Elle est plutôt liée à la diffusion de l'eau dans la couche de PEDOT:PSS entraînant une augmentation de la résistance série (la résistance de l'interface PEDOT:PSS/couche active). Pour empêcher les interactions avec l'air (l'oxygène et l'humidité) et assurer la stabilité des CSOs, la fabrication se fait généralement sous atmosphère inerte et les dispositifs sont ensuite encapsulés.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

Les CSOs fabriquées en structure conventionnelle avec une électrode supérieure à base d'Al souffrent souvent de l'instabilité à l'air. La dégradation de ces CSOs provient de l'interface entre l'Al et la couche active. Il a été démontré que l'Al évaporé thermiquement peut pénétrer dans la couche active et former une couche interfaciale oxydée lors de l'exposition à l'air [54]. La couche d'oxyde d'aluminium bloque l'extraction de charges et conduit à la réduction des performances des CSOs.

Enfin, les applications réelles de la technologie photovoltaïque organique demandent de longues durées de vie opérationnelles. Alors, la compréhension et la réduction du processus de dégradation des CSOs sont une condition préalable nécessitant des études supplémentaires. La Figure 1.23 résume les principaux facteurs responsables au processus de dégradation dans les CSOs.

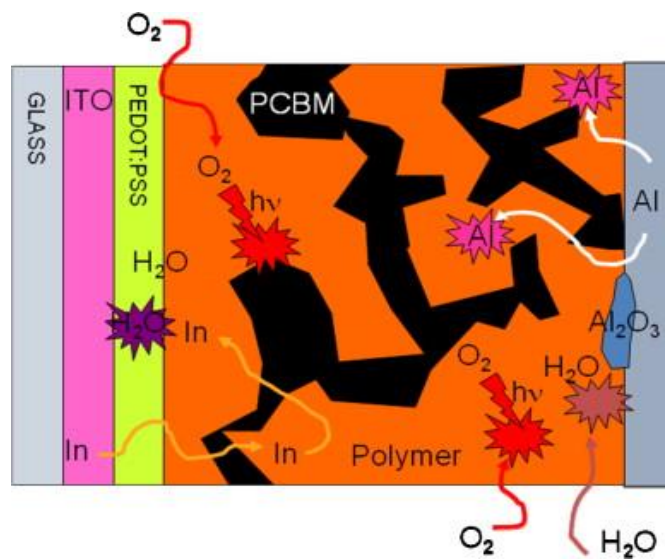


Figure 1.23 : illustration schématique des principaux facteurs responsables au processus de dégradation dans une CSO à hétérojonction volumique [186].

1.8 Etat de l'art.

Au début du développement des CSOs en 1950, la couche active était constituée d'un seul matériau semi-conducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques ayant un travail d'extraction différent. Kallmann et Pope [187] ont utilisé un monocristal d'anthracène comme couche active et ils ont pu obtenir une V_{oc} de 200 mV. Cependant, le rendement était très faible. La première CSO à base d'une PHJ a été fabriquée en 1986 à base de phtalocyanine de cuivre et d'un dérivé de pérylène tétracarboxylique et un rendement de 1% a été enregistré [39]. Plus tard, la raison derrière cette amélioration du rendement a été reconnue, c'est l'hétérojonction D/A qui a fourni une force motrice pour surmonter l'énergie de liaison des excitons photo-générés. Cependant, une efficacité qui dépasse 5% était nécessaire pour compenser les coûts de fabrication, d'encapsulation et d'installation des

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

dispositifs photovoltaïques. Depuis la découverte de la couche active en BHJ en 1995 [40,41], d'innombrables progrès dans divers aspects, notamment le contrôle de la morphologie, la synthèse de nouveaux matériaux donneurs et accepteurs, l'optimisation des interfaces et des contacts, ainsi que la conception des multi-jonctions ont été réalisés, ce qui a rapidement amélioré les performances des CSOs pour largement dépasser les 5% d'efficacité.

Pendant plusieurs années, les accepteurs d'électrons utilisés dans la fabrication des CSOs efficaces étaient dérivés du fullerène (FA) [188], particulièrement le PC₆₁BM et PC₇₁BM, grâce à la bonne mobilité d'électrons et la haute affinité électronique qui mènent au transfert efficace des électrons photo-générés [189]. Les FAs ont montré des efficacités élevées autour de 10% en simple jonction en mélange avec des polymères semi-cristallins comme le PPDT2FBT (Figure 1.24) [190], le PffBT4T-2OD (Figure 1.22) [168] et le PF2 (Figure 1.19) [29,160]. Cependant, les FAs présentent certaines limitations, telles que la faible absorption dans le visible et l'affinité électronique élevée qui est considérée aussi comme un désavantage car elle limite le V_{oc} [84]. De plus, les dérivés de fullerènes se photo-dégradent facilement [184,185], ce qui réduit la durée de vie des CSOs. Cela a nécessité de trouver des matériaux accepteurs alternatifs.

Au cours des dernières années, il y a eu un grand intérêt pour la synthèse de nouveaux accepteurs non dérivés de fullerènes (NFAs), caractérisés par les niveaux d'énergie plus ajustables, une mobilité d'électrons élevée et une large plage d'absorption de la lumière [191]. De plus, les NFAs ont une bonne stabilité chimique et thermique [192]. Une variété de NFAs basés sur une structure push-pull (a-d-a), comportant un cœur fusionné composé de motifs plutôt riches en électrons (d) et d'unités déficientes en électrons (a) ont montré une grande efficacité. Principalement ceux ayant un cœur à base d'indacénodithiophène (IDT) [193–196] et indacénodithiéthiophène (IDTT) [197,198]. L'ITIC (Figure 1.22) est le NFA à base de IDTT le plus rapporté dans la littérature et qui a démontré une absorption élevée et étendue dans le visible, des niveaux d'énergie appropriés, un transport de charges efficace et une bonne miscibilité avec divers matériaux donneurs [192]. En mélange avec un donneur de large gap (J71) (Figure 1.13), l'ITIC permet d'obtenir un PCE élevé de 11,41 % avec une bonne V_{oc} de 0,94 V et une J_{sc} élevée de 17,32 mA/cm² [172]. Sa version fluorée (IT-4F) en mélange avec le donneur PBDB-T-2Cl (PM7) a permis d'atteindre un PCE dépassant 14% [199]. La structure chimique de ce système est représentée dans la Figure 1.24.

Récemment, de nouveaux NFAs à faible gap, ayant une structure push-pull inspirée de celle de l'ITIC de type a-dad-a ont été synthétisés et étudiés. Le composant donneur du cœur central dans le cas de l'ITIC a été remplacé par une structure fusionnée de type dad. Le but d'utiliser un cœur de type dad et de fournir la planéité à la structure et d'augmenter la longueur de conjugaison ce qui améliore la délocalisation des électrons et facilite le transport de charges. Yuan et ces co-auteurs ont conçu le Y5 (BTP) (Figure 1.24), dont le cœur central fusionné est à base de bloc accepteur, benzothiadiazole (BT)

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

[200]. La nouvelle petite molécule a montré une bonne absorption dans la gamme 600-800 nm, avec un coefficient d'extinction de $1,24 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et une mobilité d'électrons de $2,11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Le Y5 a été étudié en mélange avec trois différents donneurs ayant un gap énergétique moyen (J61, PBDB-T et TTFQx-T1) (Figure 1.24) et des rendements de respectivement 11,0%, 13,1%, et 14,1% ont été obtenus. En mélange binaire avec le polymère commercial PM6 (PBDB-T2F) (Figure 1.2-d)) [201], la version fluorée de Y5 (BTP-4F), également connue sous le nom de Y6 (Figure 1.2-b)), s'est révélée comme un NFA prometteur donnant un PCE élevé proche de 15% (certifié au Enli Tech Laboratory) [20]. Pour améliorer l'efficacité des CSO à base de Y6, des travaux ont été menés sur le donneur pour dépasser les 16% [89,202].

Afin d'élargir le spectre d'absorption et promouvoir l'organisation supramoléculaire en BHJ, pour améliorer la génération, la dissociation des excitons et le transport de charges et réduire les pertes d'énergie non radiative, les chercheurs ont adopté la stratégie de mélange ternaire. Le Y6 a été étudié en mélange ternaire incorporant le donneur (PBDB-TF) et le dérivé de fullerène (PC_{61}BM) [203]. L'introduction de ce dernier a amélioré la mobilité des électrons conduisant à un transport de charges plus équilibré et par conséquent, un rendement de 16,5% (certifié à 16,2%) a été obtenu. Également, Pan et ses collaborateurs [204] ont développé des systèmes ternaires notamment, PM6:IT-4F, PM7:IT-4F, PM6:Y6 et PM7:Y6 en mélange avec le PCBM. Une augmentation des mobilités des trous et des électrons et une réduction des recombinaisons monomoléculaires ont été remarquées avec un PCE maximal de 16,7%, enregistré sur le système PM6:Y6: PC_{71}BM . Également, un rendement élevé de 18% a été rapporté sur le PM6 en mélange avec un alliage de deux NFAs (Y6 et AQx-3) [205].

Cui et son équipe ont remplacé le fluor dans les groupes terminaux accepteurs de la structure chimique de Y6 par l'atome de chlore. Par conséquent, les niveaux d'énergie sont baissés. Contrairement à ce qui est attendu, V_{oc} a augmenté et cela a été expliqué par la réduction des pertes non radiatives d'énergie (0,206 eV). Un PCE de 16,5 % a été atteint avec le système PBDB-TF:BTP-4Cl [206]. Une modifications sur la structure chimique du Y6 a été effectuée par Li et ses co-auteurs en modifiant la chaîne alkyle ramifiée [207], ce qui a conduit aujourd'hui à un rendement record, en simple jonction, autour de 18,60 % (certifié à 18,20 %) dans les mélanges binaires [208] et ternaires [209]. Très récemment, un PCE record de 19 % (certifiée à 18,7 %) en mélange ternaire a été annoncé [210]. En outre, les CSOs à base de NFA en tandem ont atteint des PCEs dépassant 18% [94,95]. Très récemment, un PCE de 20.2 % a même été obtenu en tandem [211]. Ainsi, les CSOs ont atteint aujourd'hui l'efficacité nécessaire pour la commercialisation. Cependant la faible stabilité de ces performances et la durée de vie limitée des dispositifs représentent des freins à la réalisation de cet objectif.

La durée de vie des CSOs a été étudiée, pour la plupart des cas, sous illumination standard continue de 100 mW/cm^2 . Sous illumination par l'équivalent d'un soleil, de longues durées de vie

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

opérationnelles des CSOs à base de NFA ont été démontrées. Ainsi, un temps nécessaire sous illumination pour atteindre 80% du rendement initial (T_{80}) allant de centaines d'heures [212] à des milliers d'heures [213] a été rapporté. Du et son équipe ont trouvé une durée de vie prévue approchant dix ans des CSOs à base d'ITIC et ses dérivés [214]. Par ailleurs, Burlingame et ses co-auteurs ont exposé des CSOs à base de fullerène à une forte intensité lumineuse [215]. Ce processus de photo-dégradation pourrait accélérer la détérioration des CSOs jusqu'à la défaillance et permettre une estimation de la durée de vie. Les CSOs à base de fullerène encapsulées et exposés à des intensités de lumière blanche allant jusqu'à 37 soleils ont maintenu plus de 87 % de leur rendement initial après plus de 68 jours. La durée de vie intrinsèque extrapolée (T_{80}) est de plus de $4,9 \times 10^7$ heures, ce qui est l'équivalent de 27 000 ans d'exposition à l'extérieur. En revanche, les CSOs exposés par le groupe de Burlingame à un éclairage ultraviolet équivalent à 20 soleils pendant 848 heures ont montré un PCE très stable avec une augmentation de 3% du facteur de remplissage. Cela a conduit à l'amélioration des performances des CSOs. Récemment, une étude menée par Li et son groupe [6] a démontré que 94% de l'efficacité initiale des CSOs encapsulées à base de NFA a été conservée sous irradiation simulée d'un soleil pendant 1900 heures à 55°C. La photo-dégradation accélérée a été également étudiée en exposant les CSOs encapsulées à des intensités lumineuses allant jusqu'à 27 soleils et des températures supérieures à 65°C. Ainsi, la durée de vie intrinsèque extrapolée (T_{80}) est supérieure à $5,6 \times 10^4$ h, ce qui équivaut à 30 ans d'exposition à l'extérieur. Finalement, la stabilité des CSOs est une préoccupation qui nécessite plus d'études et de comparaison entre les données des différents laboratoires de recherche afin de fixer une méthodologie d'étude commune et augmenter le nombre de données disponibles.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

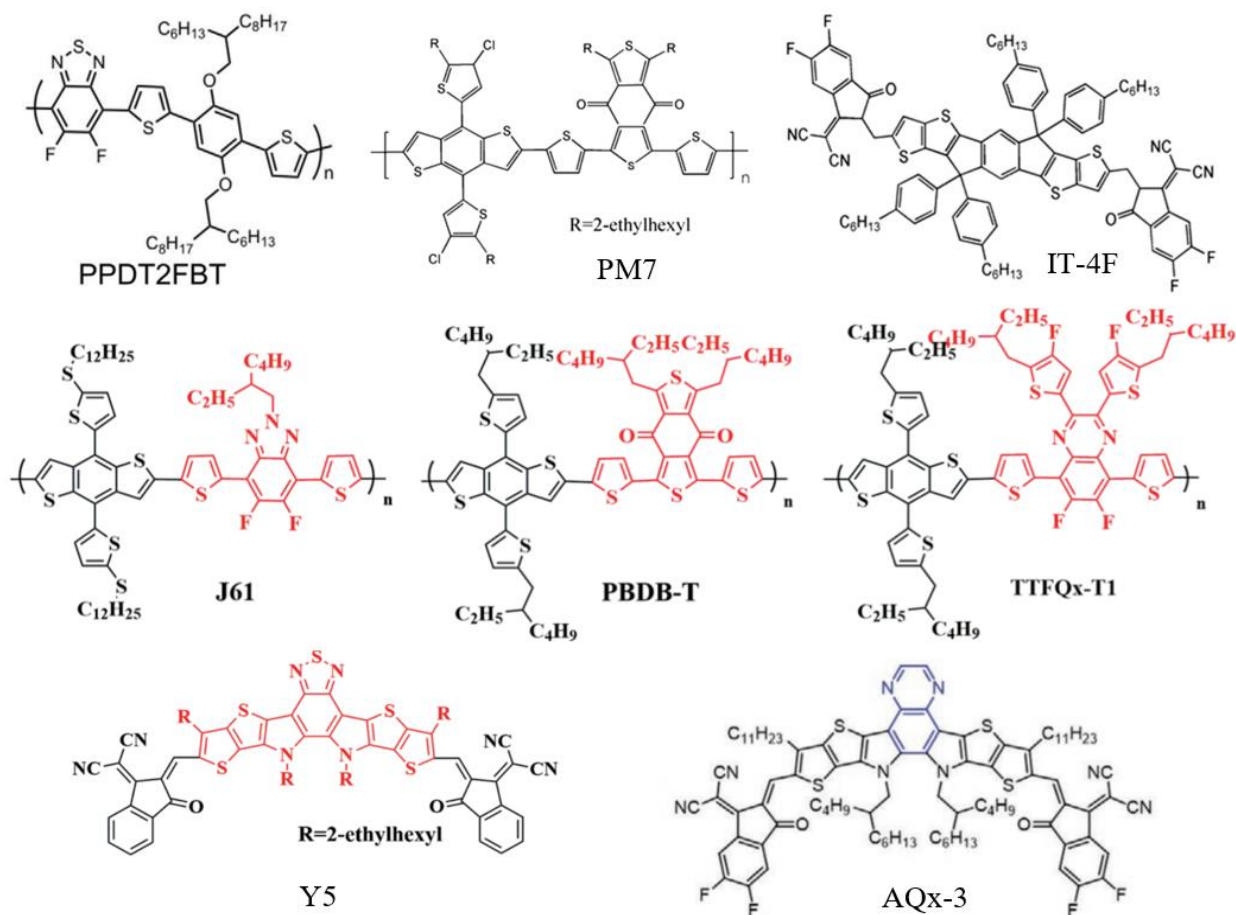


Figure 1.24 : structure chimique des différents matériaux présentés dans l'état de l'art.

Contexte de thèse :

Ce travail de thèse se focalise sur l'étude de trois NFAs différents en couche active en BHJ pour les CSOs. Il s'agit d'un NFA commercial à base du cœur central IDT, appelé IDTBR et deux NFAs originaux synthétisés par des collègues chimistes au sein d'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH-Anjou) et à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES). Le premier nouveau NFA est conçu de façon à avoir exactement la structure de la moitié de l'ITIC ce qui a lui attribué le nom de h-ITIC (pour half-ITIC ou demi-ITIC). Le deuxième nouveau NFA est une série de BTT ayant un cœur central à base de BODIPY (pour BOron-DIPYrromethene) et une structure chimique inspirée de celle de l'Y5 et ses dérivés, c'est-à-dire une structure push-pull de type a-dad-a. Afin de fabriquer des cellules solaires organiques (CSOs) efficaces et stables, le choix des NFAs s'est basé sur plusieurs critères : des niveaux énergétiques frontières adéquats, des spectres d'absorption complémentaires avec les matériaux donneurs d'électrons, de bonnes mobilités d'électrons et potentiellement une bonne stabilité.

L'étude de chaque NFA a recouvert divers aspects. En premier lieu, nous avons étudié les propriétés optiques des films à base de NFAs, incluant d'une part les spectres d'absorption montrant l'efficacité de collecte de photons et d'autre part, les spectres de photoluminescence permettant d'évaluer l'efficacité de séparation des excitons en charges libres en mélange avec les matériaux donneurs. En outre, nous avons étudié le transport de charges en mesurant la mobilité des électrons dans le plan du substrat comme dans la direction hors-plan. En se basant sur ces propriétés optoélectroniques en combinaison avec les niveaux d'énergie, des CSOs ont été élaborées en adoptant les stratégies permettant le contrôle de la morphologie en BHJ comme : le choix du solvant, l'utilisation des additifs et du traitement thermique. Nous avons également adopté une stratégie ternaire pour les CSOs à base de EH-IDTBR et de h-ITIC en suivant deux approches : (1) en tenant fixe le ratio du mélange binaire hôte D:A et en ajoutant différentes proportions du TC ; (2) en conservant la quantité totale d'accepteur et en modifiant le ratio $A_1:A_2$ dans le mélange ternaire D: $A_1:A_2$.

La modification de la structure chimique des BTTs a également été possible grâce à la présence des collègues chimistes à proximité. Ensuite, les

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les cellules solaires organiques.

caractéristiques J-V et les paramètres photovoltaïques ainsi que l'efficacité quantique des CSOs ont été mesurés. Nous avons étudié aussi la morphologie et l'orientation des chaînes π -conjuguées ainsi que le mécanisme de recombinaison limitant l'efficacité d'extraction des charges dans les CSOs. Finalement, la photodégradation des CSOs a été estimée pour souligner l'apport des NFAs en termes de stabilité des CSOs.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

2 Outils expérimentaux.

2.1 Substrats et matériaux :

Les substrats de verre revêtus d'oxyde d'indium-étain (ITO), utilisés pour les mesures optiques et la fabrication des CSOs et des dispositifs SCLCs ont été achetés auprès de la société Luminescence Technology (LumTech). Les dimensions des substrats étaient de 20 x 20 x 1 mm et la résistance carrée était de $10 \Omega/\square$.

Les substrats pour les transistors organiques à effet de champ de type grille inférieure/contacts inférieurs (BGBC : pour Bottom Gate Bottom Contact) ont la taille de 15 x 15 mm. Chaque substrat rassemble quatre groupes de quatre transistors identiques, avec une longueur de canal de respectivement 2,5 ; 5 ; 10 et 20 μm . Ils sont élaborés à partir de substrats de silicium dopés n ($3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$), d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) de 230 nm d'épaisseur, utilisée comme diélectrique de grille et de 16 électrodes, sources (S) et drains (D), définies en bicouches ITO (10 nm)/Au (30 nm) par photolithographie comme le montre la Figure 2.1. Les substrats BGBC ont été achetés auprès de « Fraunhofer Institut Photonische Mikrosysteme » pour fabriquer les OFETs.

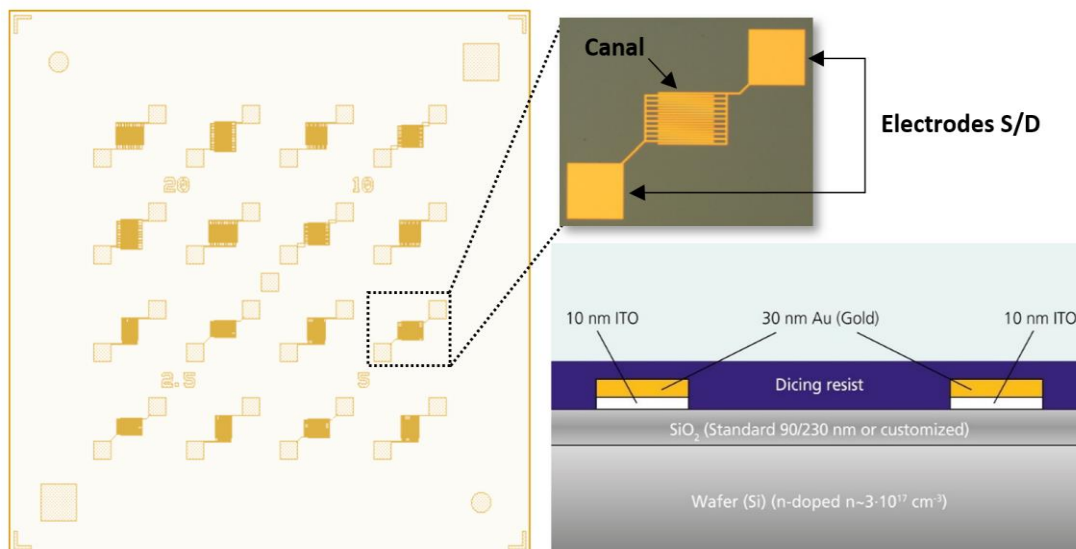


Figure 2.1 : (à gauche) schéma d'un substrat OFET incluant 16 transistors, (à droite) Configuration d'un transistor en BGBC (reproduit depuis <https://www.ipms.fraunhofer.de>).

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Les matériaux de la couche active utilisés dans ce travail de thèse et qui sont déjà rapportés dans la littérature, accepteurs d'électrons PC₇₁BM et EH-IDTBR, ont été utilisés comme reçus de chez les vendeurs SOLENNE B.V et 1-Material. Le polymère fluoré (PF2) donneur d'électrons a été synthétisé et caractérisé par les collègues chimistes à l'ICPEES selon la procédure déjà publiée [29]. Le lot utilisé dans ce travail de thèse a les caractéristiques suivantes : la masse molaire moyenne en nombre, $M_n = 47\,749$ g/mol ; la masse molaire moyenne en poids, $M_w = 164\,123$ g/mol et la polydispersité, $\bar{D} = 3,4$.

Les solutions des nanoparticules de ZnO (2,5% en masse dans du 2-propanol) et de PEDOT:PSS (AI4083) ont été achetées auprès d'Avantama et de Heraeus et elles sont utilisées après filtration à travers un filtre à membrane en difluorure de polyvinylidène (PVDF) de 0,45 μm .

L'hexaméthylidisilazane (HMDS, 99+%) a été utilisé comme reçu de la part d'Alfa Aesar pour traiter la surface de SiO₂ dans les substrats BGBC.

2.2 Nettoyage des substrats :

Le nettoyage des substrats est une étape très importante dans la chaîne de production des dispositifs électroniques et photovoltaïques pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats. En général, les contaminants sont classifiés en deux types, inorganiques et organiques. Les contaminants inorganiques comprennent les poussières, la poudre métallique, le calcaire, les sels, etc. Tandis que, les contaminants organiques comprennent principalement les huiles et les graisses restant du processus industriel, les résines, les salissures biologiques, etc.

2.2.1 Elimination des contaminants inorganiques :

Les contaminants inorganiques doivent être éliminés en premier par des solvants appropriés (y compris l'eau) en utilisant un bain à ultrasons permettant de nettoyer surtout les zones habituellement inaccessibles lors d'un nettoyage manuel. La technique de nettoyage par ultrasons est efficace car elle permet de nettoyer rapidement plusieurs substrats à la fois sans les endommager. Elle consiste à envoyer des ondes acoustiques à haute fréquence (au-dessus de la plage d'audition humaine) pour agiter le liquide, ce qui conduit à la formation de bulles, phénomène appelé cavitation (la formation de cavités gazeuses dans le liquide). Ce phénomène est représenté par les étapes A et B dans la Figure 2.2-droite. Ensuite, la pression exercée sur chaque bulle augmente énormément la température du gaz à l'intérieur jusqu'à ce que la bulle implose en créant de nombreux petits jets, comme le montre les étapes C et D dans la Figure 2.2-droite. Ces petits jets se déplacent à travers le liquide de nettoyage et se comportent comme une brosse pour essuyer la saleté des substrats.

Les substrats utilisés dans ce travail de thèse sont nettoyés à l'aide d'un bain à ultrasons de type Elmasonic S10H avec chauffage (Figure 2.2-gauche), avec séquentiellement du hellmanex, de l'eau

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

dé-ionisée, de l'acétone et de l'isopropanol à 45°C pendant 15 minutes, puis ils sont séchés à l'azote. Pour les substrats Fraunhofer, il est possible de se dispenser du deuxième bain et de juste rincer les substrats avec de l'eau dé-ionisée pour se débarrasser du savon avant de les faire passer au bain d'acétone.

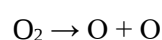


Figure 2.2 : (gauche) photographie du bain à ultrasons (Elma S10H). (droite) La formation de cavités (A et B) et le phénomène d'implosion (C et D), <http://www.soltec.it>.

2.2.2 Élimination des contaminants organiques :

Les contaminants surfaciques comme la résine, les empreintes digitales les salissures biologiques, entre autres peuvent être éliminés par le nettoyage ultrasonique. Cependant, des traces organiques peuvent rester en surface comme en volume. Pour éliminer les contaminants organiques résiduels, les substrats doivent être traités ensuite à l'UV-ozone. La combinaison de la lumière UV et de l'ozone est connue depuis longtemps pour être très efficace pour éliminer une diversité de contaminants des surfaces du quartz et du métal avec comme résultat des surfaces propres comparées à celles obtenues avec l'exposition à l'UV ou l'ozone seul [216]. Cette méthode simple et peu coûteuse a été largement utilisée pour le nettoyage des substrats pour la fabrication de composants électroniques et photovoltaïques. Elle permet également de changer l'énergie de surface des substrats et de la rendre hydrophile. Le processus de nettoyage à l'UV-O₃ est basé sur la conversion des composés organiques en substances volatiles qui peut être résumée en quatre étapes [217] :

- (1) une lampe à vapeur de mercure génère de la lumière ultraviolette et de l'ozone. Les principales longueurs d'onde des rayons ultraviolets sont 185 nm et 254 nm. Lorsque l'oxygène atmosphérique O₂ interagit avec les rayons ultraviolets d'une longueur d'onde de 185 nm, l'ozone O₃ se forme comme suit :



Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

- (2) l'ozone absorbe les rayons ultraviolets d'une longueur d'onde de 254 nm pour se décomposer.
Au cours du processus de formation et de décomposition de l'O₃, l'oxygène atomique O ayant une capacité élevée d'oxydation est généré.
- (3) Les composés organiques contaminants absorbent les rayons ultraviolets pour provoquer la photolyse ce qui conduit à la génération des ions, radicaux libres, molécules excitées, etc.
- (4) Les contaminants excités ou les radicaux libres réagissent avec l'oxygène atomique pour former des molécules simples volatiles telles que le CO₂, H₂O, N et O₂, qui sont facilement éliminées.

Avant le dépôt des films, tous nos types de substrats sont traités dans la chambre à l'UV-O₃ (Novascan Digital UV Ozone System_PSD Series) (Figure 2.3-a)) pendant 15-30 min. Cette chambre est munie d'un commutateur de sécurité qui permet de fermer la lampe à vapeur de mercure en ouvrant la chambre pour éviter l'exposition aux rayons ultraviolets à ondes courtes qui sont dangereux pour la peau et les yeux même en peu de temps et à l'ozone qui est toxique. Les images AFM (pour : Atomic Force Microscopy) de la surface des lames de verre contaminées et après exposition à l'UV-O₃ (Figure 2.3-b) et c)) montrent l'efficacité de cette technique de nettoyage pour éliminer les contaminants, ce qui explique la réduction de la rugosité de la surface nettoyée.

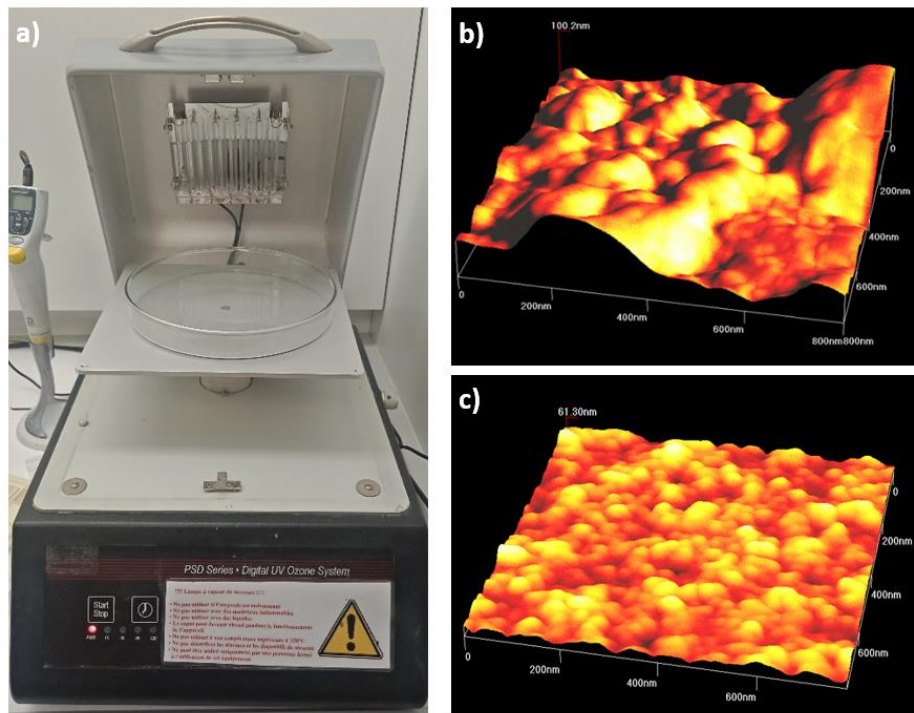


Figure 2.3 : a) photographie de la chambre à l'UV-O₃ (Novascan Digital UV Ozone System_PSD Series).
Images AFM (Atomic Force Microscopy) des surfaces de lames de verre b) contaminées, c) après le nettoyage à l'UV-ozone pendant 20 minutes en utilisant la chambre PSD-UV Novascan reproduit depuis <http://www.novascan.com>.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

2.3 Principales techniques d'élaboration de dispositifs :

2.3.1 Dépôts des films minces à la tournette (*spin coating*) :

Toutes les solutions de la couche active utilisées dans notre travail pour la fabrication de différents dispositifs ont été préparées au moins 24 h avant le dépôt à la tournette (par centrifugation) et laissées à agiter à température ambiante si elles sont préparées dans le CF, ou à des températures supérieure ou égale à 60°C pour les solutions dans le CB et l'o-DCB afin éviter l'agrégation des matériaux en solution. Le dépôt à la tournette est une technique particulièrement utilisée dans les laboratoires pour une fabrication rapide des films minces. Le dépôt d'une solution par centrifugation implique la formation de films mince (de dizaine de nanomètres à quelques micromètres) étalés uniformément sur la surface d'un substrat. La Figure 2.4 résume ce processus en quatre étapes :

- (1) dépôt de la solution. Afin d'obtenir un film uniforme, il faut prélever à l'aide d'une pipette un volume de la solution suffisant pour couvrir toute la surface du substrat et la solution doit être coulée au centre et bien droit.
- (2) Rotation du substrat : le substrat peut être mis en rotation avant le dépôt de la solution (dépôt dynamique) ou après (dépôt statique). La vitesse de rotation du substrat (désignée en tour/minute) implique une force centrifuge et avec la tension superficielle de la solution font que cette dernière se tire vers les bords du substrat.
- (3) Amincissement du fluide : au fur et à mesure que la solution s'étale à une vitesse réduite sur toute la surface du substrat, l'excédent s'éjecte en dehors du substrat, ce qui amincit le fluide et le film commence à se former. Cela apparaît souvent par le changement de couleur en raison d'effets d'interférence. La vitesse de dépôt souhaitée doit être atteinte avant le dépôt dans le cas du processus dynamique, sinon elle est atteinte après l'étalement de la solution sur le substrat.
- (4) Evaporation du solvant : le solvant utilisé pour préparer la solution s'évapore avec le temps en laissant sur le substrat les matériaux constituant le film. Lorsque la couleur cessera de changer, cela indiquera que le film est sec. Ainsi, un film solide, uniforme et mince est obtenu. Cette étape dépend principalement du point d'ébullition et de la volatilité du solvant ainsi que des conditions ambiantes. Si le solvant possède un point d'ébullition élevé, il prendra plus de temps pour s'évaporer. En outre, si l'atmosphère est saturée de vapeur de solvant, le film mettra plus de temps pour se sécher.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

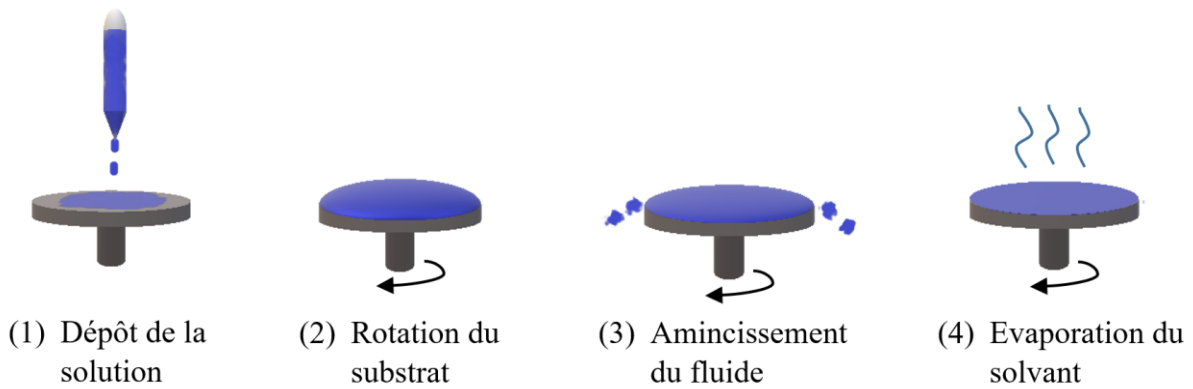


Figure 2.4 : processus de dépôt des films minces à la tournette (par centrifugation).

Le processus de dépôt par centrifugation est simple, facile et peu coûteux et il permet d'obtenir des films minces uniformes. De plus, la large plage de vitesses permet de contrôler l'épaisseur souhaitée pour des temps brefs permettant un séchage efficace. Cependant, cette technique présente des inconvénients : elle est limitée à un seul substrat de petite taille, une grande quantité de la solution est gaspillée (expulsés lors de la formation du film) et cela devient énorme en augmentant la taille du substrat. Ainsi, cette technique ne convient pas pour la fabrication à grande échelle. Les courtes durées de séchage peuvent également conduire à une organisation moléculaire non favorable.

L'épaisseur du film (d_f) est déterminée principalement par la vitesse de centrifugation (ω) selon la relation (2.1) :

$$d_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2.1)$$

Cela veut dire que pour réduire l'épaisseur, il faut augmenter la vitesse de dépôt et vice versa. L'épaisseur des films obtenus par centrifugation dépend également de la concentration et de la viscosité de la solution, de la durée du processus ainsi que du taux d'évaporation du solvant. L'épaisseur des films est mesurée dans notre étude par profilométrie de surface (Dektak).

La technique de profilométrie de surface en contact (mécanique) utilisée dans ce travail est représentée dans la Figure 2.5. C'est une technique de topographie permettant la mesure quantitative de la rugosité à l'aide d'une pointe fine déplacée à la surface de l'échantillon. La pointe suit la topographie à chaque point de la surface et l'information sur la hauteur de la pointe est enregistrée en image 1D.

Pour mesurer l'épaisseur (d), une rayure allant en profondeur jusqu'au substrat est formée dans le film. La pointe scanne donc la surface pour déterminer la ligne de hauteur zéro (h_0) définie par la bande en bleu, puis elle passera dans le puit formé au-dessous de cette ligne. La hauteur du puit (h_p) définie par la bande en rouge, représente en valeur positive l'épaisseur d .

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

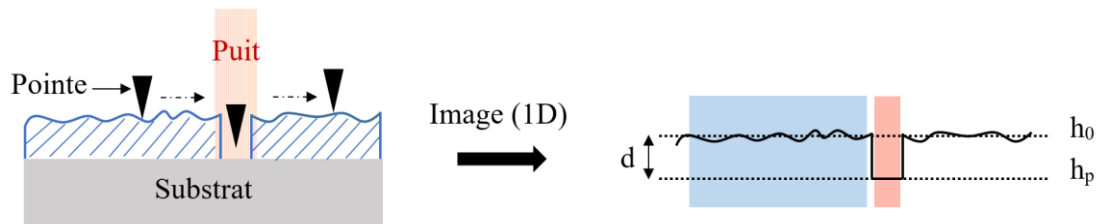


Figure 2.5 : mesure de l'épaisseur du film mince (bande bleue hachurée) par profilométrie de surface en contact.

2.3.2 Evaporation thermique sous vide des contacts métalliques :

L'évaporation thermique sous vide est une technique largement adoptée en optoélectronique organique. Elle consiste à utiliser une chambre conçue pour atteindre des niveaux de vide élevés ($\approx 10^{-6}$ mbar) et munie de sources thermiques multiples permettant le dépôt successif ou simultané de plusieurs matériaux. Chaque source est un creuset adapté pour un type de matériau et alimentée par une puissance électrique contrôlée à des valeurs optimales pour l'évaporation/la sublimation des matériaux cibles. La chambre est également équipée d'une balance à quartz permettant le contrôle de la vitesse d'évaporation et de l'épaisseur déposée et d'obturateurs dont certains servent à protéger les échantillons lors de la montée et la descente en puissance (avant et après le dépôt) pour éviter un dépôt supplémentaire incontrôlé et d'autres permettent d'isoler les sources. La structure de la chambre à vide est illustrée dans la Figure 2.6.

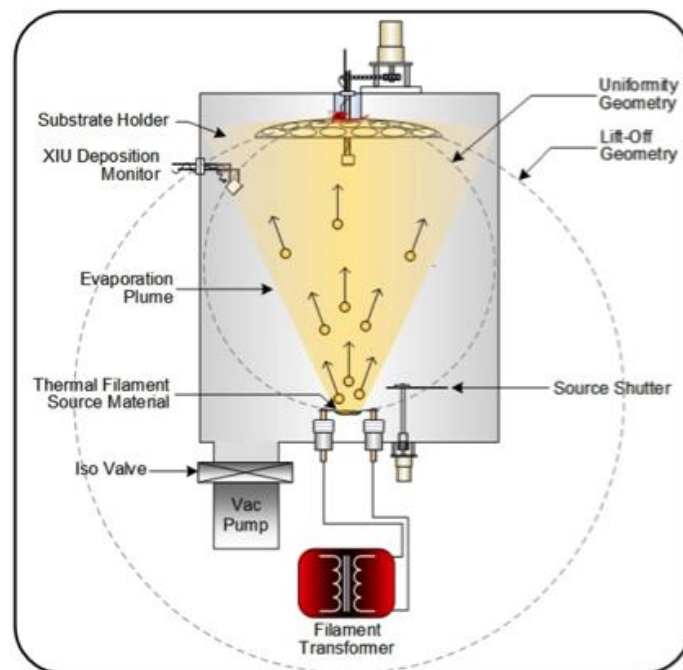


Figure 2.6 : illustration de la chambre à vide dédiée à l'évaporation thermique. <http://www.semicore.com>

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

L'évaporation thermique consiste à transférer de manière contrôlée des atomes du matériau source situé dans un creuset chauffé vers la surface de substrat pour faire croître un film. En plus des métaux, généralement de l'or, de l'aluminium et de l'argent, d'autres matériaux peuvent être déposés par évaporation thermique sous vide, comme les oxydes (ex : MoO_3) et les petites molécules constituant la couche active (ex : le C_{60}). Le processus d'évaporation thermique se déroule comme suit :

- (1) le matériau source situé à l'intérieur d'un creuset est chauffé par le passage d'un courant électrique. Étant donné que la résistance électrique de la source d'évaporation au passage de courant mène à l'augmentation de sa température, cette méthode est également appelée évaporation résistive.
- (2) Lorsque la température atteint le point de sublimation/évaporation, les atomes du matériau source commencent à quitter le creuset et se déplacent vers la surface du substrat.
- (3) Les atomes évaporés constituant un flux de vapeur, rencontrent la surface du substrat à température beaucoup plus basse et se condensent en formant un film mince. Le film obtenu peut être une monocouche d'un seul ou plusieurs matériaux, ou une multicouche de plusieurs matériaux déposés successivement.

L'objectif du dépôt sous vide est d'éviter que le flux de vapeur de matériau entre en collision avec les molécules de gaz dans la chambre et change de parcours, ce qui peut affecter l'homogénéité du film. D'autre part, la présence de gaz dans la chambre peut contaminer le film déposé. Ainsi, le dépôt thermique sous vide permet le contrôle nanométrique de l'épaisseur, l'empilement facile des multicouches et l'uniformité de la surface du film.

Dans notre étude, nous nous servons de l'évaporateur thermique sous vide pour déposer les contacts supérieurs en bicouches de types $\text{MoO}_3\text{:Ag}$ et Ca:Al en utilisant des recettes différentes en fonction du matériau à déposer. La structuration des contacts se fait à l'aide de masques d'ombrage.

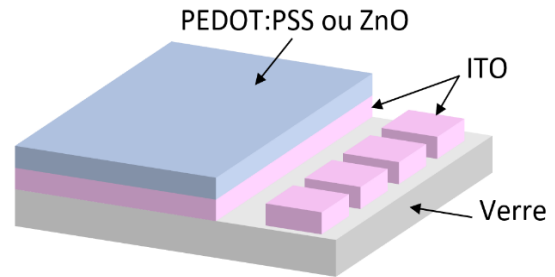
2.4 Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques :

2.4.1 *Elaboration des cellules solaires organiques :*

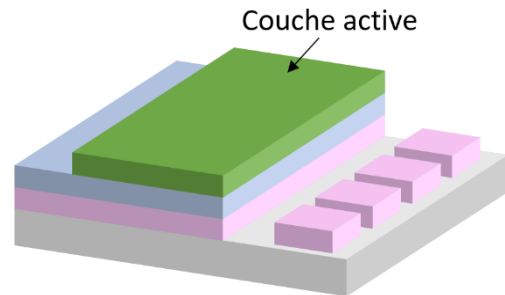
Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé des CSOs selon les deux configurations : directe ayant la structure suivante : verre:ITO/PEDOT:PSS/couche active/ Ca:Al et inversée avec la structure : verre:ITO/ ZnO /couche active/ $\text{MoO}_3\text{:Ag}$. La fabrication des CSOs se fait en trois principales étapes décrites dans la Figure 2.7 :

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Selon le type de configuration, la couche qui transporte les électrons (ZnO) ou les trous (PEDOT:PSS) a été déposée à l'air par centrifugation sur les substrats verre:ITO pré-nettoyés. En structure inversée, les nanoparticules de ZnO préfiltrées ont été déposées en dynamique à une vitesse de 5000 tour/min (rpm) pendant 60 s. Ensuite, les électrodes d'ITO ont été mises à nu en effectuant une lithographie grossière à l'isopropanol et le film mince de ZnO a été recuit à 110°C pendant 10 minutes à l'air. L'épaisseur finale était d'environ 20 nm. Pour la structure directe, la solution de PEDOT:PSS préfiltrée a été déposée en statique à une vitesse de 5000 tour/min (rpm) et une accélération de 1000 tour/min/s (rpm/s) pendant 60 s. Puis, les électrodes ITO ont été mises à nu en effectuant une lithographie grossière à l'eau dé-ionisée. Le film obtenu de PEDOT:PSS a été ensuite recuit à l'intérieur de la boîte à gants à 150°C pendant 15 min et l'épaisseur finale était de 20-30 nm.



Les substrats recouverts de la couche de transport de charges ont été introduits dans la boîte à gants pour le dépôt par centrifugation de la couche active. Les conditions de dépôt de la couche active ainsi que du recuit thermique changent selon les matériaux donneurs et accepteurs qui la constituent et elles seront discutées dans les chapitres des résultats. Après le dépôt de la couche active, la zone réservée à la prise de contact des électrodes (supérieure et inférieure) a été nettoyée à l'o-DCB.



Les échantillons sont placés ensuite dans la chambre à vide (l'évaporateur) pour l'évaporation thermique des contacts métalliques. Sous vide secondaire ($< 5 \times 10^{-6}$ mbar), les contacts sont déposés en bicouche de MoO₃ (7 nm):Ag (120 nm) pour la structure inversée et de Ca (20 nm):Al (120 nm) pour la structure directe.

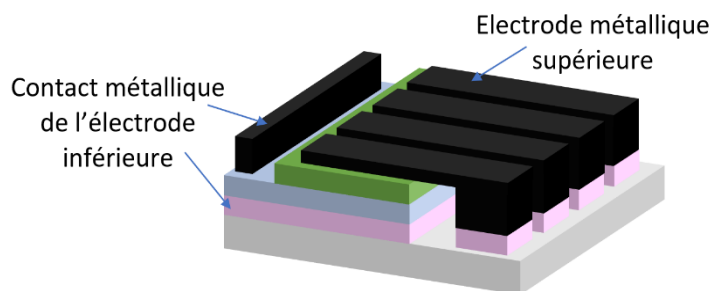


Figure 2.7 : schéma illustrant les 3 étapes d'élaboration des CSOs.

2.4.2 Caractérisation des cellules solaires organiques :

Les différentes caractérisations des CSOs ont été effectuées sous atmosphère contrôlée à l'intérieur de la boîte à gants pour éviter tout type de dégradation des performances des CSOs lors des mesures.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

- **Caractéristique courant-tension (J-V) :**

Les caractéristiques densité de courant-tension (J-V) ont été mesurées dans l'obscurité et sous illumination, à l'aide d'un source-mètre (Keithley 2400) contrôlée par LabView et d'un simulateur solaire ABET TECHNOLOGIES Sun 3000. L'intensité lumineuse a été calibrée pour obtenir 1 soleil (AM 1.5 G, 100 mW/cm²) à l'aide d'une cellule solaire de calibration en silicium. Pour l'étude de mécanismes de recombinaison de charges dans les CSOs, les mesures des caractéristiques J-V ont été effectuées sous différentes intensités lumineuses en utilisant des filtres optiques neutres avec différentes transmittances.

Les principaux paramètres photovoltaïques des CSOs discutés dans le chapitre 1 (J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE, R_{sh} , R_s) ont été extraits à l'aide du logiciel LabView sur une surface de la photodiode de 12 mm² définie à l'aide d'un masque.

- **Efficacité quantique :**

L'efficacité quantique (QE : pour Quantum Efficiency), définie dans le **Chapitre 1** comme étant le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents/absorbés selon l'équation (2.2), a été mesurée afin d'évaluer l'efficacité de convertir les photons en charges contribuant à la génération de courant.

$$QE = \frac{\text{Nombre d'électrons collectés}}{\text{Nombre de photons}} = \frac{\text{Courant mesuré} / \text{Charge élémentaire (q)}}{\text{Puissance lumineuse} / \text{Energie d'un seul photon}} \quad (2.2)$$

La mesure de QE a été effectuée en utilisant un montage fait au laboratoire, constitué d'un simulateur solaire Oriel 150 W, un monochromateur Jobin Yvon microHR (résolution 5 nm) et deux photodiodes Si, calibrées et installées avant (PD1) et après (PD2) un diviseur de faisceau pour déduire, respectivement, la puissance lumineuse incidente sur la CSO et réfléchi par la CSO à chaque longueur d'onde. Le Keithley 2400 est également utilisé dans ce type de caractérisation, qui sert à mesurer le courant de court-circuit assimilé au courant photo-généré. Le principe de mesure de QE est illustré dans la Figure 2.8.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

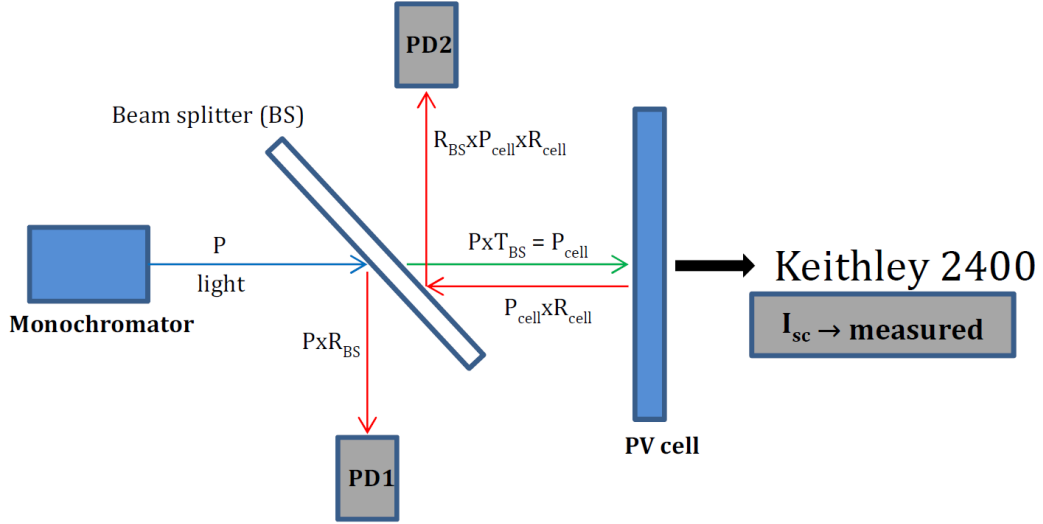


Figure 2.8 : banc de mesure de l'efficacité quantique interne (IQE) et externe (EQE).

Dans notre étude, deux types de QE sont mesurés dans les conditions de court-circuit, interne (IQE) et externe (EQE). L'EQE est définie comme le rapport entre le nombre de charges collectés et le nombre de photons incidents sur la cellule PV. Tandis que, l'IQE est le rapport entre le nombre de charges collectés et le nombre de photons absorbés par la cellule PV. En se basant sur l'équation (2.2) et la configuration du banc de mesure dans la Figure 2.7, les deux paramètres peuvent être exprimés comme suit :

$$EQE = \frac{I_{sc}/q}{P_{cell}\lambda/hc} \quad (2.3)$$

$$IQE = \frac{I_{sc}/q}{P_{cell}(1-R_{cell})\lambda/hc} \quad (2.4)$$

où I_{sc} est le courant collecté dans les conditions de court-circuit ; q est la charge élémentaire ; P_{cell} est la puissance lumineuse reçue par la CSO (puissance incidente) et déduit à partir de la puissance (P) envoyée depuis le monochromateur et détectée par PD1, de la réflectance (R_{BS}) et de la transmittance (T_{BS}) du diviseur de faisceau. Dans les équations (2.3) et (2.4), R_{cell} est la réflectance estimée à partir de l'intensité lumineuse réfléchie de la cellule et détectée par PD2 ; h est la constante de Planck ; c est la célérité de la lumière dans le vide et λ est la longueur d'onde.

Dans l'équation (2.4), nous avons défini la puissance lumineuse absorbée par la CSO comme étant la différence entre la puissance incidente (P_{cell}) et réfléchie ($P_{cell} \times R_{cell}$), en négligeant la puissance diffusée par la cellule. Cela veut dire que le spectre d'IQE en fonction de la longueur d'onde n'est qu'une approximation de l'IQE réel [218].

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

• Photo-dégradation/photo-stabilité :

Etant donné que la stabilité des performances est une caractéristique très importante (en plus de l'efficacité élevée) pour la commercialisation des CSOs, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, la photo-stabilité des CSOs a été testée à l'aide d'une LED blanche émettant dans la gamme de longueurs d'onde (400-700 nm) et avec une intensité calibrée à 100 mW/cm². Un ventilateur monté sous la LED blanche empêche la température de l'échantillon de dépasser 45°C pendant la photo-dégradation accélérée. Les paramètres photovoltaïques ont été mesurés à l'aide de notre simulateur solaire (ABET TECHNOLOGIES Sun 3000) et du Keithley 2400, après photo-dégradation sous la LED blanche.

La Figure 2.9 montre la superposition du spectre de la LED blanche (en bleu) et du spectre solaire AM 1.5G (en noir). La puissance lumineuse de la LED blanche est concentrée entre 400 et 700 nm, contrairement au spectre solaire, où la puissance lumineuse est plutôt répartie sur toute la gamme du visible jusqu'au proche infra-rouge. Cela fait qu'entre 400 et 700 nm, où les matériaux organiques étudiés dans ce travail de thèse absorbent, la puissance de la LED est plus que deux fois plus intense que le soleil. C'est-à-dire, les CSOs sont exposés à l'équivalent de plus de deux soleils lors de la photo-dégradation, ce qui est appelé photo-dégradation accélérée.

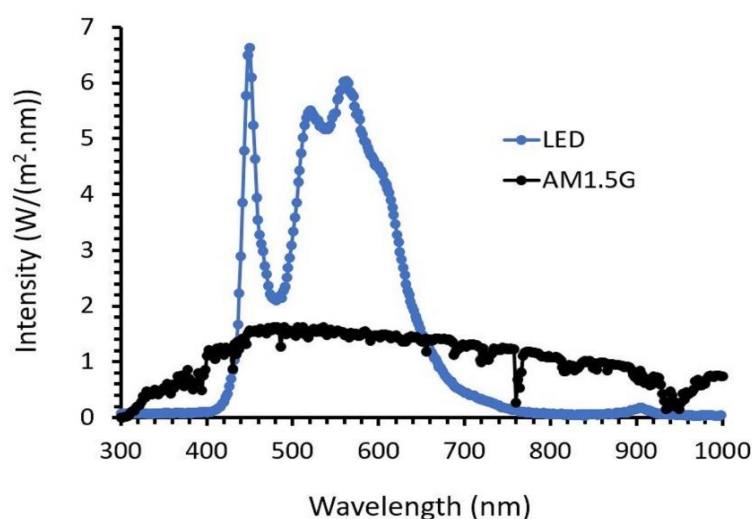


Figure 2.9 : spectre de la source lumineuse LED blanche (ligne bleue), et spectre solaire standard AM1.5 G (100 mW/cm²) (ligne noire).

2.5 Spectroscopie UV-Vis-NIR et photoluminescence :

La spectroscopie UV-Vis-NIR (pour : Ultraviolet-Visible-Near Infrared) est une technique rapide et simple, très utilisée pour les mesures des propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde, d'un matériau à l'état liquide ou en film via un spectrophotomètre.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Les éléments de base constituant un spectrophotomètre sont la source lumineuse ; le monochromateur (comprenant généralement un dispositif de diffraction) séparant les différentes longueurs d'onde de la lumière ; le support de l'échantillon et le photodétecteur (souvent une photodiode). Le spectrophotomètre est équipé également d'une sphère d'intégration qui permet de mesurer la transmittance (T%) et la réflectance (R%) en fonction de la longueur d'onde. La source lumineuse est souvent un fil de tungstène, une lampe à arc au xénon (160-2000 nm) et une lampe au deutérium qui émet un spectre continu dans la gamme de longueurs d'onde 190-400 nm [218].

Le spectrophotomètre est le plus souvent à double faisceau. La lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux ayant une intensité (I) traverse l'échantillon à mesurer et l'autre de l'intensité (I_0) passe par l'échantillon de référence. Le rapport I/I_0 représente la transmittance en supposant une réflexion négligeable de la lumière incidente sur l'échantillon. En effet, l'absorbance ($A(\lambda)$) en fonction de la longueur d'onde, est liée à la transmittance par la loi de Beer-Lambert (2.5) :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} (T(\lambda)\%) \quad (2.5)$$

L'intensité de la lumière (I) après pénétration dans un échantillon ayant une épaisseur (d_f) est atténuée par rapport à la surface par un facteur de $e^{-\alpha(\lambda) \times d_f}$ [219] :

$$I(\lambda, d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \times d_f} \quad (2.6)$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption décrivant la capacité d'un matériau à absorber la lumière incidente. Le coefficient d'absorption dépend du matériau et de la longueur d'onde de la lumière absorbée et il peut s'exprimer à partir de la loi de Beer-Lambert comme suit :

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \times \frac{A(\lambda)}{d_f} \quad (2.7)$$

Les mesures des spectres d'absorption ont été effectuées à l'état solide, sur des échantillons de type verre:ITO/ZnO/couche organique et à des longueurs d'onde allant de 350 nm jusqu'à 1000 nm, à l'aide de deux spectrophotomètres à double faisceaux. Au début de notre étude, nous avons utilisé notre spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19. Cependant, celui-ci n'est pas muni de la fonction « ligne de base » ce qui donne lieu quelques fois à un décalage des spectres d'absorption vers le haut par rapport à la ligne de base. Pour cela, nous avons utilisé pour certaines études le spectrophotomètre Shimadzu UV-2600, au sein de l'ICPEES et sous l'assistance de Dr. Nicolas LECLERC, permettant de régler la ligne de base et fournissant des spectres d'absorption plus affinés. Des substrats verre:ITO recouverts de ZnO, préparés comme décrit précédemment dans la section 3.4.1, ont été utilisés comme substrats de référence pour extraire l'absorption de la couche organique, qui peut être à base d'un seul matériau ou de mélange de plusieurs matériaux.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Contrairement à la spectroscopie d'absorption qui détecte les transitions de l'état fondamental à l'état excité, le mécanisme de photoluminescence (PL) comprend les transitions des électrons depuis l'état excité vers l'état fondamental accompagnés d'émission de photons. La PL consiste à mesurer l'intensité lumineuse émise par le semi-conducteur après l'excitation à une longueur d'onde où il absorbe.

La PL en fonction de la longueur d'onde est mesurée dans notre cas pour étudier l'atténuation de la luminescence en mélange, ce qui reflète l'efficacité de la séparation de charges. Les spectres de PL ont été réalisés sur les mêmes échantillons que ceux élaborés pour la spectroscopie UV-Vis-NIR, en utilisant le spectromètre « Horiba labRAM ARAMIS_Raman Spectrometer » équipé d'un laser ayant la longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

2.6 Etude du transport de charges :

2.6.1 Transistors organiques à effet de champ (OFETs) :

Le concept du transistor à effet de champ (FET : pour Field Effect Transistor) a été introduit la première fois par Lilienfield en 1926 [220] et il est basé sur le contrôle du courant électrique via le champ électrique. A partir des années 1940s, l'intérêt pour les transistors FET a augmenté avec les études sur les semi-conducteurs au sein des laboratoires BELL. Le premier transistor à effet de champ à base de semi-conducteur organique (OFET) a été fabriqué plus tard (en 1986) en utilisant le polythiophène [12]. L'OFET typique est composé, comme le montre la Figure 2.10, d'une couche active mince de semi-conducteur organique constituant le canal de longueur et de largeur respectivement L et W, d'une couche diélectrique (souvent du SiO₂ ou un polymère isolant comme le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA)) et de trois électrodes comprenant la source reliée toujours à la masse, le drain et la grille. En fonction de la position des électrodes par rapport à la couche semi-conductrice organique, nous distinguons quatre configurations des dispositifs OFETs : (1) grille inférieure/contact supérieur (BGTC : pour Bottom Gate Top Contact), (2) grille inférieure/contact inférieur (BGBC : pour Bottom Gate Bottom contact), (3) grille supérieure/contact inférieur (TGBC : pour Top Gate Bottom Contact) et grille supérieure/contact supérieur (TGTC : pour Top Gate Top Contact).

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

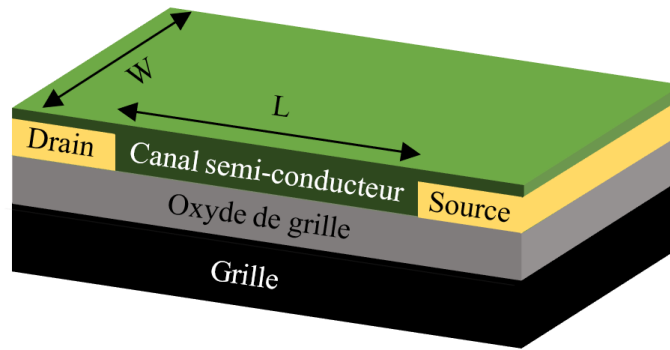


Figure 2.10 : structure d'un transistor organique à effet de champ (OFET) de type BGBC. L et W sont respectivement la longueur et la largeur du canal.

• **Elaboration des OFETs :**

Dans ce travail de thèse nous utilisons les substrats Fraunhofer adaptés pour la fabrication des OFETs de type BGBC (Figure 2.10). Les OFETs à contact inférieur sont très importants pour la fabrication à grande surface grâce à la possibilité de moduler, par photolithographie ou par diverses techniques d'impression, la longueur du canal formé entre les contacts inférieurs (source et drain) [221]. Ainsi, la fabrication facile des OFETs en structure BGBC permet l'étude rapide du transport de charges dans les matériaux semi-conducteurs. Les substrats pré-nettoyés au bain ultrasonique et à l'UV-O₃ sont transférés dans la boîte à gants pour le traitement de la surface de l'oxyde de grille (SiO₂). En effet, sur la surface de l'oxyde de silicium, il existe de nombreux groupements hydrophiles -OH qui se comportent comme des pièges pour les électrons. Pour les éliminer, la surface du SiO₂ peut être traitée avec des silanes, tels que l'hexamethyldisilane (HMDS) et l'octadécyltrichlorosilane (OTS) [222,223].

Dans notre étude nous avons traité la surface de l'oxyde de grille avec de l'HMDS déposé par centrifugation dans une atmosphère inerte. L'HMDS réagit donc avec l'oxyde, où les atomes Si de l'HMDS forment des liaisons avec les atomes d'oxygène sur la surface de l'oxyde, le NH₃ se libère et les groupements méthyle restent liés aux atomes Si. Ainsi, des groupements (CH₃)₃-Si-O seront formés sur la surface de l'oxyde comme le montre la Figure 2.11. Le traitement à l'HMDS permet de changer l'énergie de surface de l'oxyde tout en la rendant hydrophobe, de changer la morphologie du semi-conducteur déposé dessus et d'améliorer l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde de grille [223,224].

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

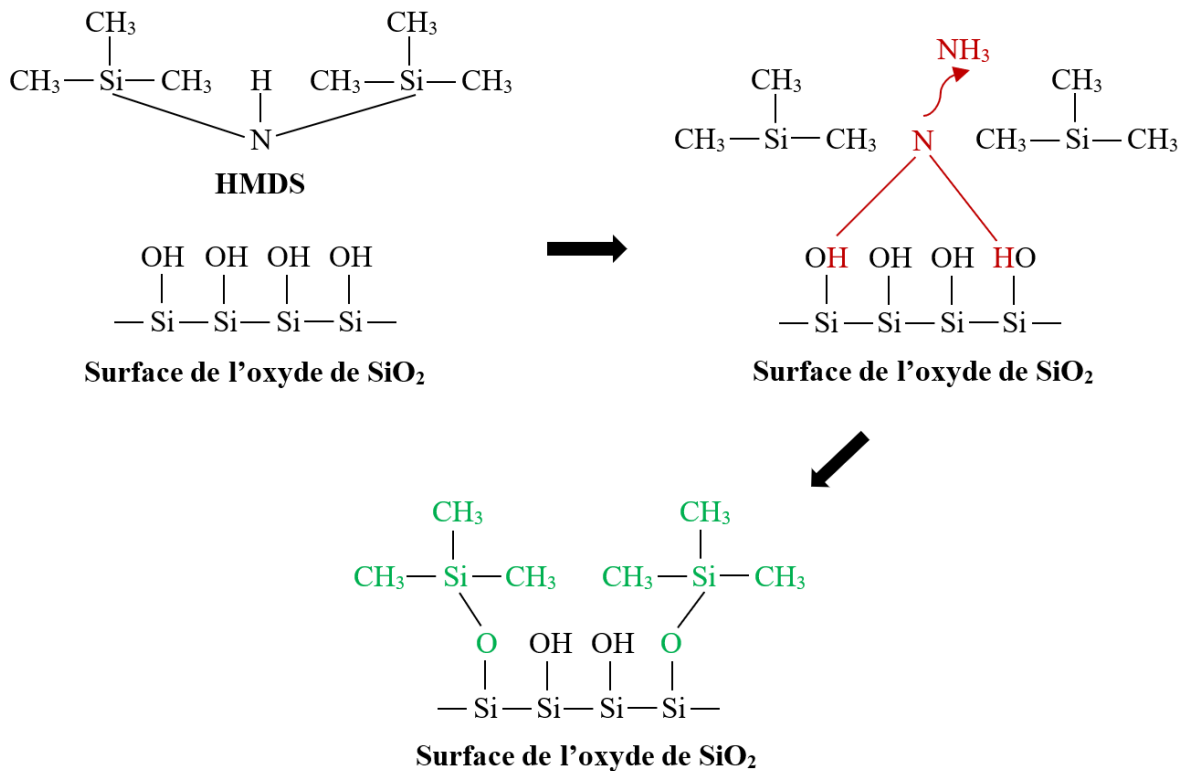


Figure 2.11 : traitement de la surface de l'oxyde de silicium (SiO₂) avec de l'HMDS.

Le film mince d'HMDS a été recuit ensuite à 135°C pendant 10 min, puis la couche semi-conductrice a été déposée dessus par centrifugation dans la boîte à gants. Les conditions de dépôts de la couche active changent d'un matériau à un autre et seront discutées dans les chapitres des résultats. Les OFETs fabriqués seront conservés sous vide secondaire autour de 10⁻⁷ mbar pendant une nuit pour évaporer le reste des solvants qui peuvent dégrader les performances des dispositifs.

- **Caractérisation des OFETs :**

L'électrode de grille a pour rôle de moduler la conductivité du canal semi-conducteur en modulant la densité de charges, ce qui permet de contrôler le courant dans le canal semi-conducteur [225]. En appliquant une tension de grille (V_G), les charges de signe opposé à la polarisation, appelés « charges images », s'accumulent à proximité de l'interface semi-conducteur/oxyde de grille [226] et forment un canal. La polarisation appliquée entre le drain et la source (V_D), conduit à un gradient de distribution de charges et un courant I_D contrôlé par la tension V_G circule dans le canal semi-conducteur dans le plan de l'oxyde de grille. Cependant, en présence de pièges, la tension de grille appliquée sert en premier lieu à créer des charges pour combler ces pièges. Pour cette raison, la tension V_G doit être supérieure à une tension de seuil donnée (V_{th}) pour commencer à observer l'effet de champ. Ainsi, la tension effective contrôlant I_D est la différence entre V_G et V_{th} [218]. Le signe des tensions de grille et

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

de drain appliquées spécifie le type de canal. Sous tensions V_G et V_D positives, les électrons sont les charges majoritaires dans le canal semi-conducteur dit de type N. Si les tensions appliquées sont négatives, le canal est de type P conduisant majoritairement les trous. Cependant, l'OFET peut fonctionner à des tensions négatives et positives en même temps et dans ce cas, le semi-conducteur constituant le canal est dit ambipolaire.

La caractéristique courant-tension des OFETs est identique à celle des transistors métal/Oxyde/semi-conducteur (MOSFET) conventionnels et elle est donnée par l'équation (2.6) [12] :

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{L} \left[(V_G - V_{Th}) - \frac{V_D}{2} \right] V_D \quad (2.6)$$

où C_i est la capacité de l'oxyde de grille ($C_i \approx 15 \text{ nF/cm}^2$ pour le SiO_2) et μ est la mobilité de charges permettant d'évaluer la conductivité et le transport de charges dans le semi-conducteur. La caractéristique de sortie I_D - V_D peut être divisée en deux régimes comme le montrent les Figures 2.12 [227] et 2.13-gauche :

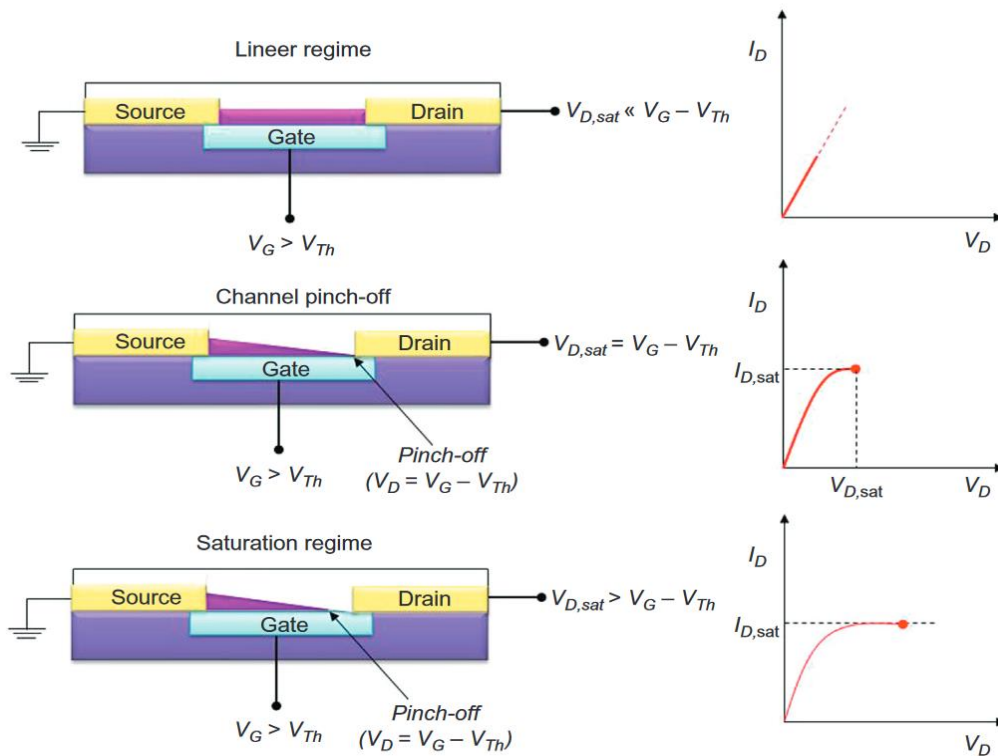


Figure 2.12 : régimes de fonctionnement de l'OFET et caractéristiques courant-tension correspondantes [227].

Dans le régime linéaire (i), $V_D \ll |V_G - V_{th}|$, ce qui implique un potentiel à l'interface semi-conducteur/oxyde de grille presque constant, la densité de charges est donc uniforme le long du canal et I_D est proportionnel à la tension V_D (équation (2.7.a)). Dans le régime de saturation (ii), $V_D \approx |V_G - V_{th}|$ et le courant varie en fonction de la tension au carré (équation (2.7.b)). Avec l'augmentation de

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

V_D , la différence de potentiel près des électrodes source/drain devient plus importante et la densité de charges devient moins uniforme dans le canal. On observe alors le pincement (pinch-off) du canal qui consiste en la formation d'une zone de déplétion près de l'électrode drain et I_D n'augmente plus (il sature). Lorsque $V_D > |V_G - V_{th}|$, le point de pincement glisse vers l'électrode source.

$$I_D = \frac{WC_i\mu_{lin}}{L} (V_G - V_{Th})V_D \quad (2.7.a)$$

$$I_D = \frac{WC_i\mu_{sat}}{2L} (V_G - V_{Th})^2 \quad (2.7.b)$$

La mobilité de charges dans le plan est donc extraite dans les deux régimes à partir de la caractéristique de transfert (Figure 2.12-droite) sur des canaux de $L = 20 \mu m$ et de $W = 1 cm$, en utilisant les relations suivantes :

$$(i) \text{ En régime linéaire : } \mu_{lin} = \frac{L}{WC_iV_D} \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right) \quad (2.8.a)$$

$$(ii) \text{ En régime de saturation : } \mu_{sat} = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (2.8.b)$$

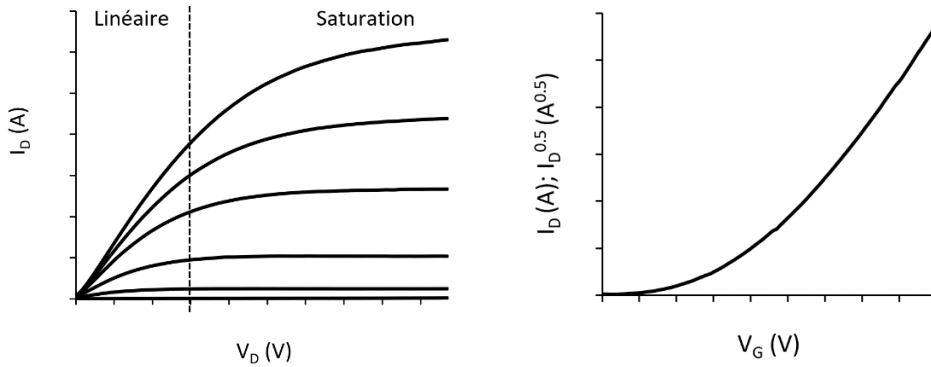


Figure 2.13 : caractéristique courant-tension de l'OFET : (gauche) la caractéristique de sortie I_D - V_D ; (droite) la caractéristique de transfert I_D - V_G (régime linéaire) ou $\sqrt{I_D}$ - V_G (régime de saturation).

Les caractéristiques de sortie et de transfert ont été mesurées à l'aide d'un Keithley 4200 et d'une station sous pointes équipée d'un microscope optique représentés dans la Figure 2.14. Les mobilités de charges extraites depuis les caractéristiques de transfert sont généralement plus élevées en régime de saturation qu'en régime linéaire à cause de la résistance de contact et de la plus grande densité de charges en saturation. On peut noter sur certaines caractéristiques de sortie l'influence de la résistance de contact qui peut être liée au désordre morphologique à proximité des contacts [223]. De plus, la large différence d'énergie entre le travail de sortie des contacts métalliques et les niveaux LUMO (HOMO) du semi-conducteur organique de type N (P) crée une barrière énergétique contre l'injection des charges à l'interface métal/semi-conducteur. L'or qui possède un travail de sortie élevé est peu

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

adapté à l'injection des électrons dans le canal semi-conducteur de type N, ce qui entraîne l'apparition d'une résistance de contact. La résistance de contact augmente avec l'augmentation de la longueur du canal, du désordre morphologique du semi-conducteur à proximité des électrodes drain et source et de la barrière énergétique et des pièges dans le canal [223,224].

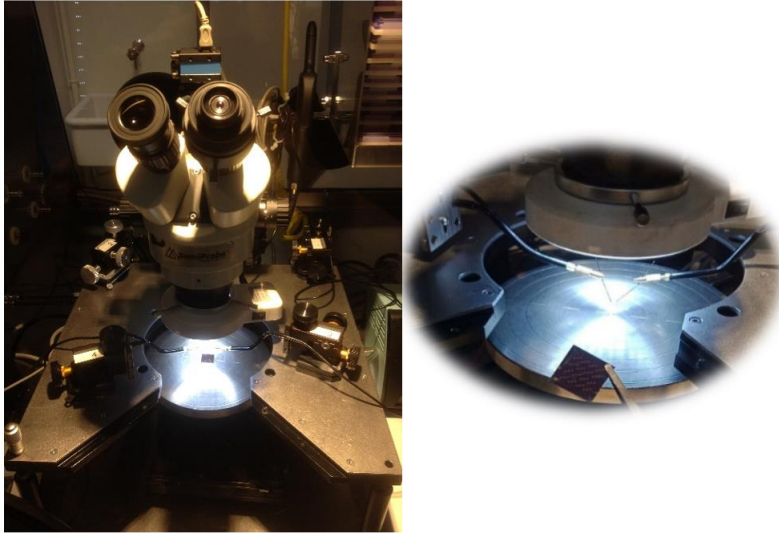


Figure 2.14 : photographie de la station à pointes avec le microscope optique.

2.6.2 Dispositif à courant limité par la charge d'espace (SCLC) :

Les dispositifs à courant limité par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current) à type de porteur de charge unique ont été largement utilisés pour étudier le transport de charges dans les semi-conducteurs ayant une mobilité de charges relativement faible. Cette méthode permet l'étude du transport de charges dans la direction perpendiculaire au substrat (hors-plan).

- **Elaboration des SCLCs :**

Le dispositif SCLC est fabriqué en prenant en sandwich une couche organique entre deux électrodes comme le montre la Figure 2.15. Les deux électrodes sont choisies généralement de manière à permettre l'injection d'un seul type de porteur de charge (électrons ou trous). Des dispositifs SCLCs à électrons uniquement ont été élaborés dans la boîte à gants selon la configuration suivante : Verre:ITO/ZnO/couche active/Ca (20 nm):Al (120 nm), avec au minimum deux épaisseurs différentes de la couche active.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

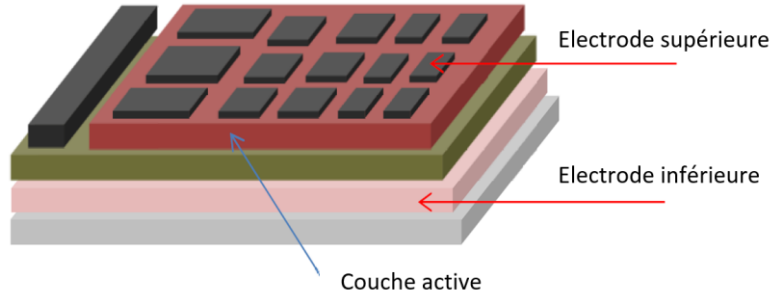


Figure 2.15 : représentation schématique de la structure du dispositif SCLC comprenant plusieurs diodes de différentes surfaces. Reproduit à partir de la référence [218].

Dans cette configuration, le film de ZnO est utilisé pour ajuster le travail d'extraction de l'ITO afin de favoriser l'injection des électrons. Le ZnO a été déposé par centrifugation sur les substrats verre:ITO pré-nettoyés et recuits en utilisant la même recette et dans le même environnement que pour les CSOs. Cependant, la configuration des dispositifs SCLC ne nécessite pas la gravure du film de ZnO, qui doit plutôt recouvrir toute la surface du substrat. Ensuite, la couche active a été déposée dans la boîte à gants par centrifugation à des conditions qui varient en fonction des matériaux étudiés. Finalement, l'électrode supérieure Ca:Al a été déposée par évaporation thermique sous vide.

- **Caractérisation des SCLCs :**

Pour déduire la mobilité des charges à partir de la caractéristique courant-tension de dispositif SCLC, la méthode la plus utilisée est basée sur la loi de Mott-Gurney [228] décrivant le courant de dérive (l'effet de la diffusion est négligeable) limité par la charge d'espace en fonction des tensions appliquées et représenté par l'équation (2.9) :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d_f^3} \quad (2.9)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la constante diélectrique relative du matériau organique, d_f est l'épaisseur du film et μ est la mobilité d'électrons ou de trous (selon le type de dispositif) supposée être indépendante du champ électrique.

Le dispositif est considéré comme idéal, constitué d'un semi-conducteur sans pièges et non dopé et ne présente pas une barrière énergétique à l'injection de charges (contact ohmique) [229]. En effet, en l'absence de pièges et à de faibles champs électriques, la densité de courant (J) évolue de manière quadratique avec la tension appliquée (V) en régime SCLC (Figure 2.16). Le courant atteint le régime SCLC lorsque le potentiel électrostatique de charges injectées empêche l'injection de charges supplémentaires [230]. La densité de charges en régime SCLC n'est plus uniforme à travers le semi-conducteur et elle est plus élevée près de l'électrode d'injection.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

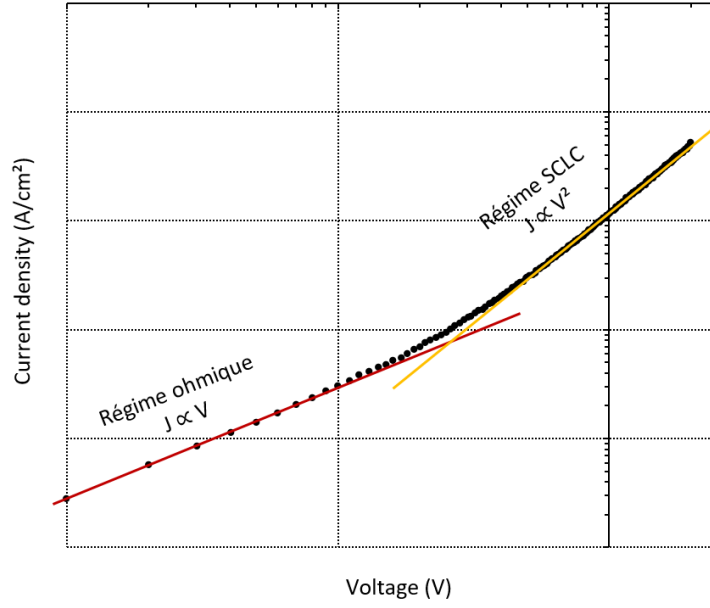


Figure 2.16 : caractéristique J - V d'une diode SCLC montrant les deux différents régimes de fonctionnement : Ohmique où $J \propto V$ et SCLC où $J \propto V^2$.

Lorsque la mobilité de charges dépend du champ électrique, Murgatroyd a proposé l'ajustement de l'équation de Mott-Gurney par un effet de type Poole-Frenkel [231] et l'équation du courant devient :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 e^{0.89 \gamma \sqrt{E}} \frac{V^2}{d_f^3} \quad (2.10)$$

où, μ_0 est la mobilité de charges à champ électrique nul et γ est le facteur de dépendance de la mobilité au champ électrique. Pour vérifier la dépendance du courant au champ électrique, Sadiara FALL [223] a défini deux paramètres, P_1 et P_2 :

$$P_1 = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{1}{d_f^3} \quad (2.11)$$

$$P_2 = 0.89 \frac{\gamma}{\sqrt{d_f}} \quad (2.12)$$

L'équation (2.10) peut être donnée sous la forme suivante :

$$J = P_1 e^{P_2 \sqrt{V}} V^2 \rightarrow \ln(J) = \ln(P_1) + P_2 \sqrt{V} + 4 \ln(\sqrt{V}) \quad (2.13)$$

Ensuite, la présentation de $\ln(J) - 4 \ln(\sqrt{V})$ en fonction de $\sqrt{V}$ permet de déduire P_2 , qui représente la pente et $\ln(P_1)$ l'ordonnée à l'origine. Si $P_2 \approx 0$, γ est nul et le courant est donc considéré comme indépendant au champ électrique. Dans ce cas l'équation (2.9) est applicable et la mobilité de charges (μ) peut être représentée en fonction de P_1 par l'équation (2.14).

$$\mu_0 = \mu = \frac{8d^3}{9\epsilon_r \epsilon_0} P_1 \quad (2.14)$$

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

La mobilité de charge (μ) doit être constante quel que soit l'épaisseur de la couche active (d_f) et par conséquent, la relation (2.15) établie à partir de l'équation (2.14) pour deux épaisseurs différentes doit être vérifiée.

$$\frac{P_1(d_1)}{P_1(d_2)} = \frac{d_{f2}^3}{d_{f1}^3} \quad (2.15)$$

Les courbes I-V ont été mesurées en utilisant le même montage utilisé pour les OFET (Figure 2.13) et les mobilités ont été calculées en utilisant l'expression (2.14), avec : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m et $\epsilon_r = 3$.

2.7 Caractérisation de la morphologie et l'orientation structurale :

2.7.1 Microscopie à Force Atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique précise et non destructive permettant l'analyse des propriétés topographiques, électriques, magnétiques, chimiques, optiques, mécaniques, etc. d'une surface d'échantillon à très haute résolution [232]. Cette technique a été démontrée pour la première fois par Binnig, Quate et Gerber en 1985 [233]. Les mesures d'AFM peuvent être effectuées dans l'air, les liquides ou l'ultravide sur presque tout type de surface, y compris les polymères, les céramiques, les composites, le verre et les échantillons biologiques [234] pour la visualisation des surfaces à l'échelle atomique. En particulier, les études AFM sur les polymères cristallins mènent à une compréhension avancée de l'organisation cristalline à l'échelle nanométrique [235].

L'AFM est un type de microscopie à sonde à balayage dans laquelle une sonde, composée d'une pointe acérée attachée près de l'extrémité libre d'un cantilever flexible, est balayée sur l'échantillon pour cartographier sa surface. Un scanner tube-piézoélectrique est relié à la sonde pour contrôler sa position latérale et verticale par rapport à la surface de l'échantillon. Le principe de fonctionnement du système AFM est illustré dans la Figure 2.17. Il est basé sur la force interatomiques entre l'échantillon et la pointe de la sonde [236] qui fait dévier le cantilever lorsque la topographie (ou d'autres propriétés) de la surface change [237] et ce mouvement est mesuré en focalisant le faisceau laser réfléchi par l'arrière du cantilever sur un photo-détecteur sensible à la position. Les informations collectées sur les coordonnées de la pointe pendant le balayage sont renvoyées à un ordinateur, qui génère une carte de la topographie en trois dimensions. La boucle de rétroaction contrôle l'extension verticale du scanner afin de maintenir une déviation constante du cantilever et donc une force de répulsion constante.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

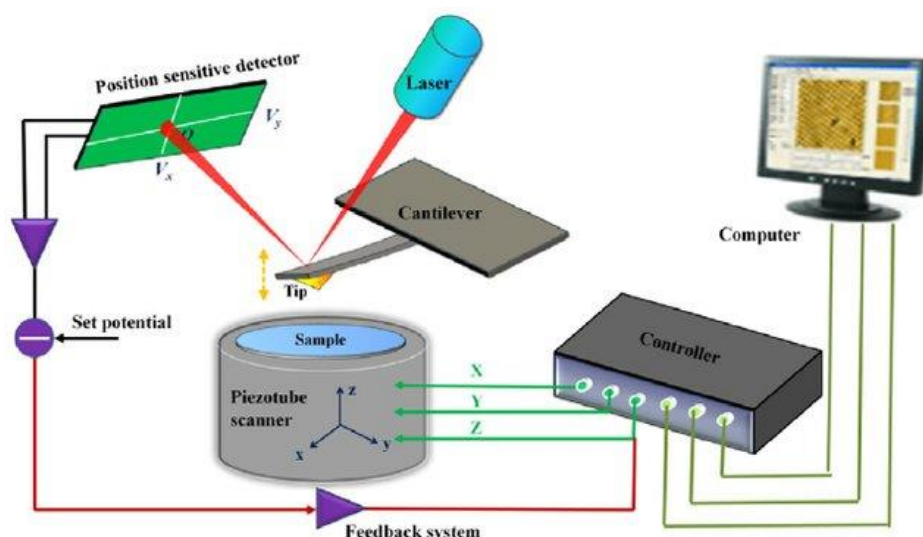


Figure 2.17 : schéma représentant le principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM) [238].

En fonction des forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon ainsi que du type d'application, deux modes d'analyse de la topographie de surface avec l'AFM sont distingués : (1) le mode statique (appelé aussi de contact) où la pointe est en contact permanent avec la surface et l'AFM mesure les forces de répulsion entre la pointe et l'échantillon. (2) Le mode dynamique, divisé en deux types : le sans contact, où le cantilever vibre au-dessus de la surface de l'échantillon de telle sorte que la pointe ne touche pas la surface et l'AFM dérive des images topographiques à partir de la mesure des forces d'attraction. Le deuxième mode dynamique est le tapotement, où le cantilever oscille par un actionneur piézoélectrique de haut en bas autour de sa fréquence de résonance, généralement de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de kilohertz. La sonde est abaissée vers la surface de l'échantillon de sorte que la pointe touche légèrement la surface et la boucle de rétroaction maintient une amplitude d'oscillation du cantilever constante et donc une force d'interaction constante.

Le mode de tapotement est le mode utilisé dans notre étude de la morphologie par AFM. Il est le plus recommandé et couramment utilisé pour la topographie AFM car il permet de réduire les forces de cisaillement associées au mouvement de la pointe. Les mesures d'AFM en mode de tapotement (avant et après photo-dégradation) ont été effectuées par le Dr. Sylvie Dabos-Seignon de l'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH-ANJOU), sur des cellules complètes en positionnant la pointe entre deux électrodes. Dans ces mesures, un microscope NanoObserver de CS Instruments a été utilisé, et l'acquisition des images a été faite à différents endroits de l'échantillon avec une résolution de 512 x 512 px. Les images ont été traitées avec le logiciel d'analyse de données SPM gratuit Gwyddion. Les sondes sont fournies par AppNano et elles sont généralement en silicium.

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

2.7.2 Diffraction des rayons X à grand angle à incidence rasante (GIWAXS) :

La diffraction des rayons X à grand angle à incidence rasante (GIWAXS : pour Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering) est une méthode de diffraction des rayons X très populaire dans l'étude de la cristallinité et l'orientation structurale des couches minces de différentes natures [29,239]. Le GIWAXS est largement utilisée pour étudier la morphologie des molécules et polymères conjugués et il permet de quantifier les distances atomiques et moléculaires dans les réseaux cristallins [240].

Le principe de mesures GIWAXS est représentée dans la Figure 2.18 [241]. Dans cette technique, un faisceau de rayons X frappe l'échantillon à un angle d'incidence α_i . Les atomes formant le réseau cristallin provoquent la diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon dans différentes directions, à un angle α_f selon l'axe vertical et un angle ψ selon l'axe horizontal et à des périodicités q . Ensuite, les signaux de diffraction des rayons X seront collectés avec un détecteur de zone. En effet, la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon, et par conséquent l'examen de la zone sélectionnée, sont contrôlés par la modification de α_i . Cela implique que non seulement la morphologie de la surface de l'échantillon, mais aussi des structures internes des films minces peuvent être étudiées par le GIWAXS. Les données GIWAXS sont généralement des diffractogrammes bidimensionnels contenant des anneaux de diffraction des différents plans cristallins [241].

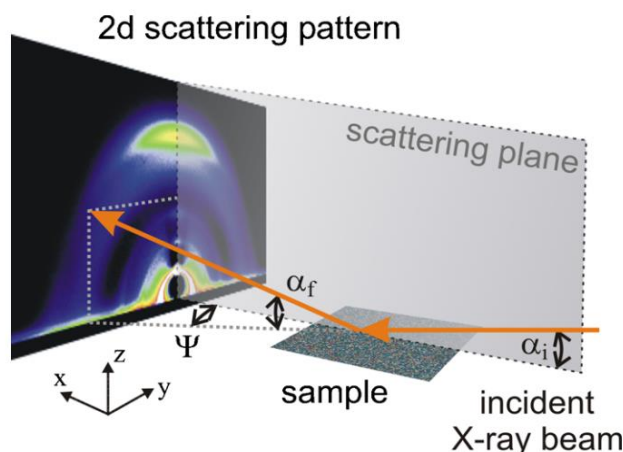


Figure 2.18 : représentation de la technique GIWAXS. La surface de l'échantillon est placée horizontalement. Le faisceau de rayons X monochromatique frappe la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence fixe α_i . Le faisceau diffusé est décrit par l'angle de sortie α_f et l'angle de diffusion horizontal ψ . Le faisceau détecté est représenté par les distances q_y et q_z , respectivement, le long de l'axe horizontal et l'axe vertical, en négligeant la petite dépendance q_x . Le motif de diffusion bidimensionnel détecté montre la diffusion à grand angle provenant de l'échantillon [241].

Chapitre 2 : Outils expérimentaux.

Les mesures GIWAXS ont été réalisées sur des films de la couche active déposés sur des substrats de silicium recouverts des films de ZnO par le Dr. Benoit Heinrich de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur deux lignes de rayonnement synchrotron. Les mesures GIWAXS de films de matériaux organiques purs ont été effectuées sur la ligne de lumière PLS-II 9A U-SAXS du laboratoire d'accélération de Pohang (PAL) en Corée. Les rayons X provenant de l'onduleur sous vide (IVU) ont été rendus monochromatiques à l'aide de doubles cristaux de Si(111) et focalisés sur le détecteur à l'aide de miroirs de type K-B. Les motifs ont été enregistrés avec un détecteur 2D CCD (Rayonix SX165). La distance échantillon-détecteur était d'environ 225 mm pour une énergie de 11,015 keV (longueur d'onde : 1,1256 Å).

En revanche, les GIWAXS sur des films de mélanges ont été menés sur la ligne de lumière SIRIUS de l'installation nationale française de rayonnement synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, en France. Une énergie de rayons X de 10 keV (longueur d'onde : 1,24 Å) a été sélectionnée avec un monochromateur à double cristal Si(111). Les données de diffusion des rayons X 2D ont été collectées sur un détecteur DECTRIS PILATUS3 1M 2D positionné à 472 mm en aval de l'échantillon. Dans les deux cas, les modèles ont été calibrés avec des normes, affichés et analysés à l'aide d'un logiciel développé localement.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

3 Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons notre étude d'une nouvelle petite molécule NFA en mélange binaire et ternaire, pour des applications photovoltaïques organiques. Le demi-ITIC (half-ITIC ou h-ITIC) synthétisé par Dr. Pablo SIMON MARQUES à l'institut Moltech-Anjou a fait l'objet d'un oral à la conférence SPIC 2019 à laquelle nous avons participé.

Vu les prix élevés des NFAs les plus rapportés dans la littérature comme l'ITIC [242], la stratégie adoptée pour la conception de h-ITIC avait pour but de limiter le nombre d'étapes de synthèse. Ainsi, h-ITIC devrait être un nouveau NFA simple à synthétiser et moins cher pour une potentielle commercialisation et fabrication à grande échelle. Le h-ITIC a exactement une structure de la moitié de l'ITIC (Figure 3.1-a)) et il est basé sur un cœur à cycles fusionnés indéno-[1,2-b]thiéno-[2,3-d]thiophène (ITT). Une telle structure chimique composée d'un cœur à cycles fusionnés, de chaînes latérales et d'un groupe terminal accepteur peut être facilement modifiée et substituée, ce qui donne au NFA des structures et des propriétés ajustables pour correspondre à différents matériaux donneurs.

Le cœur fusionné assure une certaine planéité, ce qui favorise l'empilement de la molécule et facilite le transport de charges. Par ailleurs, les chaînes hexylphényle solubilisantes permettent le traitement en solution et ajustent l'encombrement stérique pour assurer un empilement π - π raisonnable. Les deux carbonyles, en première et troisième positions font du groupe final 3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone (DCI) un fort attracteur d'électrons. De plus, DCI a une planéité accordable ce qui améliore le transport de charges intermoléculaire π - π . Les structures a-d-a sont connues pour leur fort effet *push-pull* entre le cœur fusionné et le groupe final accepteur, ce qui réduit le gap optique et décale vers le rouge les spectres d'absorption [243]. Mais, dans le cas de h-ITIC, la suppression de la moitié du cœur conjugué et d'un groupement terminal accepteur a réduit cet effet *push-pull* et a décalé le spectre d'absorption plutôt vers les faibles longueurs d'ondes, avec un maximum d'absorption à 560 nm (contre 700 nm pour l'ITIC). La réduction de la conjugaison a causé un élargissement du gap électronique, avec des niveaux d'énergie mesurés par CV (pour Cyclic Voltammetry) (Figure 3.1-b)) HOMO et LUMO de respectivement -5,70 eV et -3,81 eV. La LUMO élevée de h-ITIC permet d'améliorer théoriquement le V_{oc} dont dérive directement le PCE. Ces caractéristiques nous intéressent, car elles sont appropriées à des polymères donneurs à faible bande interdite, tels que le copolymère fluoré PF2 (Figure 3.1-a)) synthétisé par nos collègues chimistes à l'ICPESS. Le PF2 a été étudié avec l'accepteur dérivé de fullerène PC₇₁BM seul au sein de notre équipe [29] et un rendement de conversion supérieur à 10% a été mesuré [244].

En plus de la bonne complémentarité des spectres d'absorption entre le PF2 et le h-ITIC que montre la Figure 3.2 et des niveaux d'énergie adaptés (Figure 3.1), d'autres propriétés sont nécessaires

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

pour atteindre des rendements importants. Parmi ces propriétés importantes, on peut citer une mobilité de charge suffisamment élevée et bien équilibrée et une morphologie adéquate pour la séparation des excitons et le transport de charges. Au-delà de la valeur absolue du rendement de conversion, la stabilité de ces rendements est également importante. Il s'est avéré que les applications technologiques commerciales demandent des CSOs de bonne efficacité, mais aussi de longue durée de vie opérationnelle. De nombreuses CSOs à hétérojonction volumique incorporant des accepteurs dérivés de fullerènes souffrent du mécanisme de dégradation « burn-in » induit par l'irradiation solaire, qui se traduit par des pertes significatives d'efficacité (jusqu'à 25%) pendant la phase initiale de fonctionnement [245]. Par ailleurs, la photo-stabilité des CSOs à base de NFA a été peu étudiée. L'efficacité des CSOs à bases d'ITIC ont montré une diminution de 20% au bout de 100 min d'exposition à un soleil [246]. Récemment, X. Du *et al.* ont constaté que les CSOs à base de dérivés de ITIC : ITIC-2F et ITIC-Th, en mélange avec le polymère donneur PBDB-T ont une photo-stabilité remarquable sous les conditions d'irradiation solaire AM1.5, atteignant des durées de vie extrapolées (T_{80}) importantes qui dépassent respectivement 11000 et 9500 heures [247]. Ces résultats obtenus nous encouragent donc à étudier la photo-stabilité des CSOs à base de h-ITIC qui peut aussi être considéré comme dérivé de ITIC.

Cette étude menée sur le h-ITIC est multidisciplinaire, elle comprend la réalisation, la caractérisation poussée et l'optimisation des différents dispositifs. Dans un premier temps, nous vérifions l'efficacité de la photo-excitation à travers l'étude de complémentarité d'absorption de h-ITIC avec le copolymère donneur PF2 à l'état solide. Nous étudions aussi l'atténuation de la fluorescence des mélanges PF2:h-ITIC par rapport aux matériaux purs, pour examiner l'efficacité de la séparation des excitons à l'interface D/A. Ensuite, Nous étudions le transport de charges libres en mesurant leurs mobilités en OFETs et diodes SCLC.

La deuxième étape consiste à réaliser des CSOs à base du donneur d'électrons PF2 et des accepteurs d'électrons : h-ITIC (NFA) et PC₇₁BM (FA) (Figure 3.1-a)) en mélanges binaires et ternaires, et à mesurer leurs paramètres photovoltaïques y compris le rendement. Comme le PF2 s'agrége à des températures inférieures à 95°C [29], le dépôt des solutions à base de PF2 se fait à haute température. Donc les solutions ainsi que les substrats sont préchauffés à $\approx 103^\circ\text{C}$ pendant environ 20 min. Nous déterminons par la suite l'efficacité quantique, ainsi que les mécanismes de recombinaison qui suivent la séparation des excitons. Cela, peut donner une idée sur l'efficacité du transport et d'extraction de charges.

Ces paramètres optoélectroniques mentionnés précédemment, sont considérés comme des facteurs clés déterminant l'efficacité de la génération de photo-courant. Il est également important d'analyser la stabilité opérationnelle des CSOs basées sur notre NFA (h-ITIC) et de la comparer avec celle des CSOs à base de dérivé de fullerène. Cette étude de la photo-stabilité sera accompagnée par l'étude de

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

la topographie AFM pour tout éventuel changement morphologique après la dégradation sous illumination.

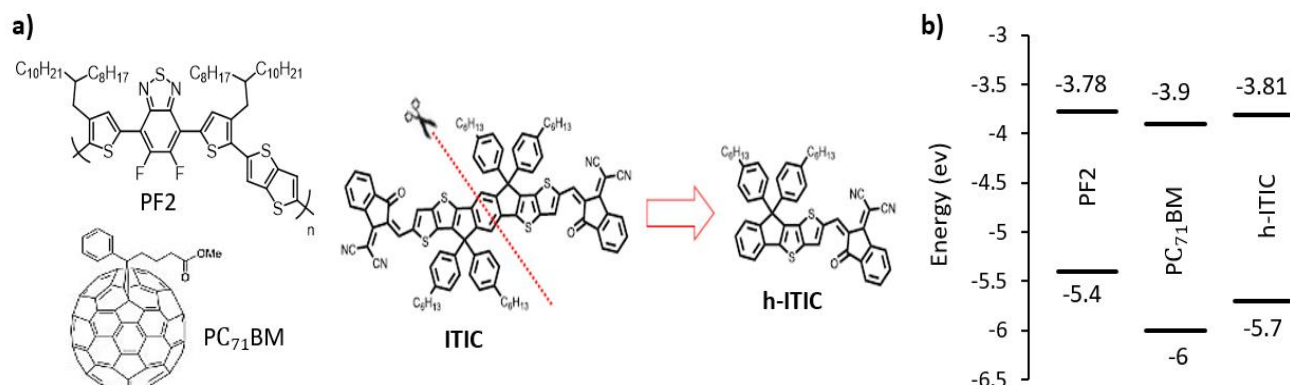


Figure 3.1 : a) structures chimiques du copolymère donneur d'électron PF2 et des molécules acceptrices d'électrons PC₇₁BM (FA) et h-ITIC (NFA) dérivé de l'ITIC. b) niveaux d'énergie HOMO (mesurés par CV) ; LUMO du PF2 (déduit du gap optique) et LUMO des accepteurs (mesurés par CV).

3.2 Propriétés optiques : spectres d'absorption et de photoluminescence.

3.2.1 Spectres d'absorption :

Il est très important de choisir des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons qui possèdent des spectres d'absorption complémentaires dans la région visible et proche infrarouge. La complémentarité d'absorption est souhaitable pour une photo-excitation efficace de la couche active basée sur un NFA, qui, au contraire des accepteurs dérivés de fullerènes, participe fortement à la génération de photocourant.

Des mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été réalisées dans la gamme de 350 nm à 800 nm sur les films de PF2 et h-ITIC purs (Figure 3.2- gauche) ainsi qu'en mélange, avec un ratio en masse de D:A variant de [1:0,1] jusqu'à [1:2] (Figure 3.2- droite). Les films ont été préparés à partir des solutions de bonne solubilité dans l'o-DCB avec des concentrations totales variant de 4 mg/ml à 12 mg/ml. Les solutions ont été agitées pendant au moins 24 heures à 80°C, puis déposées par centrifugation sur des substrats Verre:ITO recouverts de ZnO. Le spectre d'absorption du film de PF2 pur (spectre noir continu) montre deux bandes d'absorption distinctes. La première bande centrée à $\approx$ 440 nm présente les transitions π - π^* et la deuxième bande centrée à $\approx$ 660 nm est liée aux transitions intramoléculaires. Le spectre d'absorption du film de h-ITIC pur (spectre en traits noirs discontinu) montre une bande d'absorption bien définie centrée à $\approx$ 580 nm. Il existe une bonne complémentarité des spectres d'absorption de h-ITIC et de PF2. En effet, PF2 absorbe bien entre 550 nm et 750 nm alors que h-ITIC absorbe de manière complémentaire entre 500 et 650 nm.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

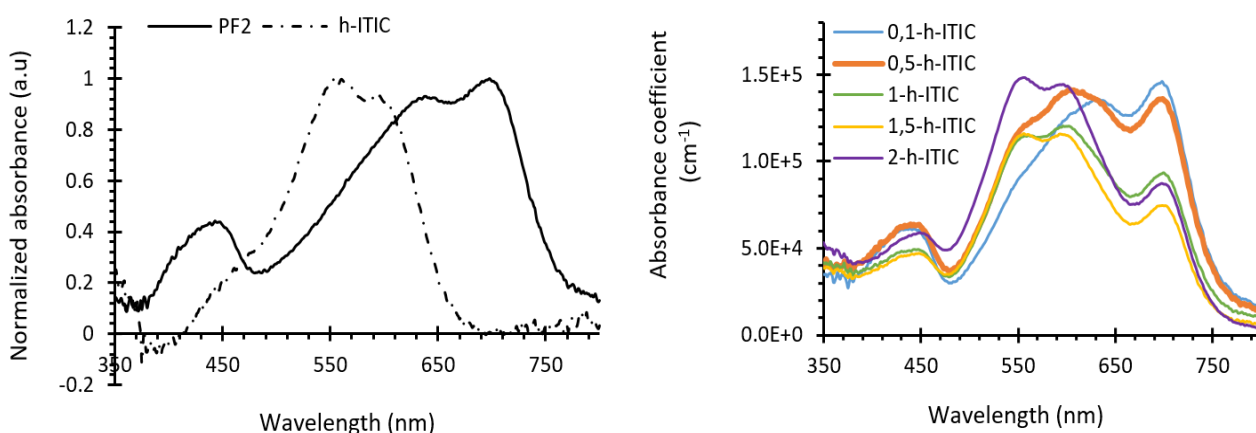


Figure 3.2 : spectres d'absorption en film de : PF2 et h-ITIC purs (gauche) ; mélanges de PF2:h-ITIC (droite).le ratio en mélange de PF2 est fixé à 1 et celui de h-ITIC varie de 0,1 à 2.

Les spectres d'absorption des mélanges confirment la complémentarité d'absorption. En effet, en rajoutant une faible quantité de h-ITIC au PF2 nous constatons l'apparition d'une troisième bande d'absorption autour de 555 nm comme le montre la Figure 3.2-droite. L'absorption la plus homogène en mélange est obtenue avec un ratio PF2:h-ITIC de [1:0,5] (courbe en orange) et avec un maximum de coefficient d'absorption de $1,43 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 600 nm.

3.2.2 Photoluminescence :

La dissociation de l'exciton est supposée plus efficace à l'interface D/A. En effet, l'efficacité de dissociation est directement liée à l'écart énergétique entre les niveaux frontières du donneur et de l'accepteur d'électrons [84,248]. Au vu de l'énergie de liaison d'exciton plus faible mesurée sur les NFAs, un écart énergétique (une énergie motrice) petit, voir nul, peut donner lieu à une dissociation efficace d'exciton [83]. La différence d'énergie $\Delta HOMO$ entre le PF2 et le h-ITIC est de 0,3 eV (Figure 3.1-b)). Pour les LUMO, la différence d'énergie $\Delta LUMO$ entre le PF2 et le h-ITIC semble négligeable. Cependant, La LUMO du PF2 a été déduite à partir du gap optique à l'état solide (début du spectre d'absorption). Or le gap optique rend compte de la création des excitons et non pas des charges libres. En prenant en considération l'énergie de liaison de l'exciton ($\approx 0,3 \text{ eV}$ [249]), la LUMO du PF2 si elle était déterminée par CV se trouverait plus haut d'environ 0,3 eV. Il est donc raisonnable de penser que la différence d'énergie $\Delta LUMO$ entre le PF2 et le h-ITIC doit être de l'ordre de 0,3 eV. Ces écarts énergétiques engendrent une force motrice suffisante pour une dissociation efficace des excitons et cela indique théoriquement que le PF2 est un donneur approprié pour se mélanger avec l'accepteur h-ITIC du point de vue des niveaux d'énergie.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

Dans cette partie nous étudions l'efficacité de dissociation des excitons à l'interface PF2/h-ITIC à travers l'étude de l'atténuation de fluorescence à l'état solide. Cette étude a été établie dans la gamme de 560 nm à 1000 nm, sur les mêmes films utilisés auparavant pour des mesures d'absorption.

Nous avons excité les films par un laser émettant à 530 nm avec une puissance de 9 μ W. Pour cette longueur d'onde d'excitation, les deux composants absorbent. Nous avons mesuré la photoluminescence de PF2 et h-ITIC purs (Figure 3.3-gauche) pour pouvoir distinguer le pic associé à chaque matériau en mélange. La photoluminescence des mélanges PF2:h-ITIC a été mesurée comme le montre la Figure 3.3-droite. Sachant que le h-ITIC absorbe bien à 530 nm, nous avons constaté que lorsqu'on ajoute du PF2 (ratio [1:2]) tout en gardant h-ITIC majoritaire, le pic d'émission de h-ITIC s'atténue fortement par rapport à la photoluminescence de h-ITIC pur (Figure 3-droite). Néanmoins la photoluminescence de h-ITIC reste visible (courbe violette Figure 3.3-droite).

En augmentant davantage la proportion de PF2 dans le mélange, il y a disparition totale de la photoluminescence de h-ITIC. Cela indique que les excitons créés au sein de h-ITIC se séparent en charges libres à l'interface PF2/h-ITIC, condition nécessaire pour la conversion photovoltaïque. Ainsi, l'utilisation d'h-ITIC en tant que matériau accepteur par rapport à PF2 est sensée.

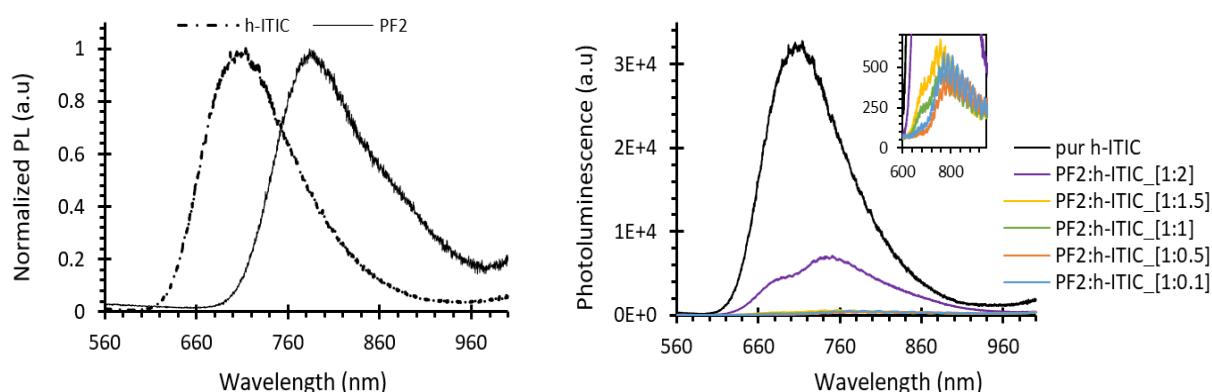


Figure 3.3 : spectres de photoluminescence en films de : PF2 et h-ITIC purs (gauche) ; mélanges de PF2:h-ITIC (droite).

3.3 Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC :

3.3.1 Mobilité de charges en OFET et SCLC :

Des mobilités de charges libres (trous / électrons) élevées et équilibrées est une propriété aussi importante pour atteindre de bonnes performances photovoltaïques. Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux hautement désordonnés. Par conséquent, le transport de charge dans de tels

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

matériaux est caractérisé par des mobilités d'électrons et de trous faibles par rapport aux semi-conducteurs inorganiques.

Pour mesurer la mobilité de charges dans la direction parallèle au substrat, nous avons réalisé des OFETs à base de h-ITIC pur et en mélange avec le PF2. Les films ont été obtenus par dépôt à la tournette des solutions de concentration totale de 5 mg/ml dans l'o-DCB. Les mobilités de charges sont calculées en utilisant les équations (2.8.a) et (2.8.b) (voir la section 2.6.1). Les résultats présentés dans le Tableau 3.1 montrent une faible mobilité d'électron μ_{e-OFET} de h-ITIC de $(3,0 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ qui augmente de presque 3 ordres de grandeur après un recuit à 100°C pendant 10 min. La mobilité de charges dans le mélange PF2:h-ITIC pour le ratio donnant une absorption la plus complémentaire ([1:0,5]) diffère considérablement de celle des films de matériaux purs respectifs. En particulier, la mobilité d'électrons dans le mélange PF2:h-ITIC [1:0,5] devient non mesurable (pas d'effet de champ). La mobilité de trous μ_{h-OFET} connaît une diminution dramatique de $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour PF2 pur [29] à $(4,5 \pm 1,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en mélange avec le h-ITIC. Cette mobilité des trous faible redevient du même ordre de grandeur que celle de PF2 pur après un recuit de 10 minutes à 100°C. Ainsi, le recuit permet la réorganisation du film et la formation de voies de percolation, cela conduit à une amélioration du transport de charges.

La mobilité hors du plan (direction de transport de charges dans les CSOs) des électrons a également été extraite par la méthode SCLC basée sur la loi de Mott-Gurney (voir la section 2.6.2). Pour cela, nous avons fabriqué des dispositifs à électrons uniquement selon la structure suivante : Verre:ITO/ZnO/couche active/Ca (20nm):Al (120nm). Les films de matériau pur et de mélange binaire PF2:h-ITIC [1:0,5] ont été obtenus par centrifugation. Le Tableau 3.1 montre une faible mobilité d'électron μ_{e-SCLC} de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dans le h-ITIC pur et en mélange avec le PF2.

Dispositif	Recuit	μ_{e-OFET} (cm^2/Vs)	μ_{h-OFET} (cm^2/Vs)	μ_{e-SCLC} (cm^2/Vs)
h-ITIC pur	-	$(3,0 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	-	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
	100 °C/10 min	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	-	-
PF2:h-ITIC [1:0,5]	-	-	$(4,5 \pm 1,7) \times 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
	100 °C/10 min	-	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	-

Tableau 3.1 : mobilités de charges en OFET et en SCLC dans le h-ITIC pur et le mélange binaire PF2:h-ITIC [1:0,5].

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

3.3.2 Propriétés photovoltaïques des mélanges binaires :

Nous avons réalisé des CSOs en structure inversée (Verre:ITO/ZnO/Couche active/MoO₃:Ag). Les couches actives en mélange binaire de PF2:h-ITIC [1:0,5] ont été élaborées depuis des solutions dans l'o-DCB de concentration en PF2 de 5 mg/ml et l'épaisseur est d'environ 100 nm. La Figure 3.4 montre les caractéristiques J-V de la CSO optimale réalisée à base de h-ITIC avec les paramètres photovoltaïques. Les mesures ont été faites sur en moyenne 8 cellules de surface de 12 mm², sous obscurité et sous illumination standardisée (AM 1.5G, 100 mW/cm²). Le mélange PF2:h-ITIC [1:0,5] a un V_{oc} élevé ce qui est compatible avec la LUMO élevée de h-ITIC. Cependant, le J_{sc} et le FF de ce mélange sont faibles, résultant en un rendement inférieur à 1%. Nous constatons une résistance parallèle très faible indiquant un fort courant de fuite.

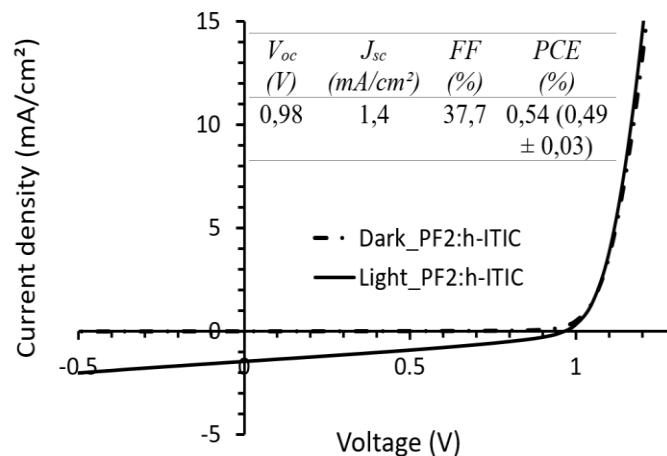


Figure 3.4 : caractéristiques J-V du mélange binaire PF2:h-ITIC [1:0,5] sous obscurité et sous illumination (AM 1.5G, 100 mW/cm²) avec les paramètres photovoltaïques mesurés sur une CSO de surface de 12 mm².

3.3.3 Mélanges ternaires à base de h-ITIC :

Pour compenser la faible mobilité d'électrons dans le mélange binaire PF2:h-ITIC, nous avons adopté la stratégie ternaire (D:A₁:A₂) en ajoutant du PC₇₁BM comme troisième composant (TC) tout en gardant la proportion relative [PF2:h-ITIC] égale à [1:0,5]. Par ailleurs, les CSOs à mélange ternaire, avec un TC souvent un dérivé de fullerène, est une approche efficace pour élargir les spectres d'absorption [250]. De plus, le PCBM est connu pour sa bonne miscibilité avec les NFAs [251] permettant d'un côté de conserver la morphologie du film du mélange hôte sans fullerène, et d'un autre côté d'augmenter la pureté des domaines, ce qui améliore les propriétés électriques avec des mobilités de charges élevées et plus équilibrées [250,252].

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

Le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1] présente une mobilité d'électrons dans le plan μ_{e-OFET} plus importante comparé au mélange binaire PF2:h-ITIC [1:0,5] (dénoté également par PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:0] au point de vue du mélange ternaire) et qui augmente d'un facteur de 2 après un recuit à 100°C/10 min. Cependant la mobilité de trous μ_{h-OFET} n'est mesurable qu'après le recuit thermique. Après recuit à 100°C pendant 10 minutes, les mobilités de charges restent néanmoins déséquilibrées avec une mobilité de trous environ deux ordres de grandeur plus élevée que celles des électrons dans les mélanges ternaires étudiés. Le déséquilibre des mobilités de charges est connu pour limiter les performances des CSOs [253]. Par ailleurs, la mobilité des électrons μ_{e-SCLC} augmente de plus d'un ordre de grandeur en mélange ternaire.

Mélange ternaire	Recuit thermique	μ_{e-OFET} (cm ² /Vs)	μ_{h-OFET} (cm ² /Vs)	μ_{e-SCLC} (cm ² /Vs)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1]	-	$(5,0 \pm 1,8) \times 10^{-5}$	-	$(5,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
	100°C/10 min.	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	-

Tableau 3.2 : mobilités de charges en OFET et en SCLC du mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1].

Nous avons réalisé des CSOs à base de mélanges ternaires en structure inversée et directe (Verre:ITO/PEDOT:PSS/Couche active/Ca:Al) à partir des solutions de concentration en PF2 de 4,5 mg/ml dans l'o-DCB. L'épaisseur de la couche active varie de 100 à 150 nm. Les CSOs en ternaire ont été réalisées pour profiter à la fois de la complémentarité d'absorption de h-ITIC avec le PF2 et de la meilleure mobilité d'électron apportée par le PC₇₁BM. De plus, le PC₇₁BM renforce l'absorption des mélanges dans les faibles longueurs d'ondes.

Le TC (PC₇₁BM) a été ajouté en proportion allant de 50% jusqu'à 75% de la masse totale de l'accepteur (%A). Le mélange PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0:1,5] (avec 100% de PC₇₁BM en tant qu'accepteur) a été étudié comme référence pour évaluer l'efficacité et la stabilité des CSOs à base de h-ITIC. Les paramètres photovoltaïques des CSOs sont présentés dans le Tableau 3.3 et la Figure 3.5-gauche montre les caractéristiques J-V des CSOs réalisées en structure inversée. Les mesures ont été faites sur des surfaces de 12 mm², sous obscurité et sous illumination standardisée.

Bien que, l'ajout de 50 %A de PC₇₁BM diminue le V_{oc} , il permet d'augmenter le J_{sc} de 77%, mais le FF et le PCE restent faibles. Le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1,5] donne un rendement maximal important de 6,9% en structure inversée avec un bon FF de 71,2% et un J_{sc} de 12,3 mA/cm², huit fois plus grand qu'avec 100% de h-ITIC.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

Mélange	Structure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:0,5]	Inversée	0,88	6,3	46,3	2,49 (2,42 ± 0,05)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1]	Inversée	0,84	11,2	64,9	6,13 (5,6 ± 0,4)
	Directe	0,82	8,9	54,0	3,83 (3,58 ± 0,2)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1,5]	Inversée	0,79	12,3	71,2	6,90 (6,5 ± 0,4)
	Directe	0,80	9,9	65,2	5,15 (4,80 ± 0,4)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0:1,5]	Inversée	0,75	15,0	74,4	8,40 (8,0 ± 0,3)

Tableau 3.3 : paramètres photovoltaïques des mélanges ternaires PF2:h-ITIC:PC₇₁BM avec le mélange de référence (100% PC₇₁BM). La valeur entre parenthèses est l'efficacité de conversion photovoltaïque moyenne d'environ 8 cellules.

Cependant, ces résultats restent faibles comparés avec ceux obtenus avec le mélange binaire à 100% de PC₇₁BM. Ce dernier présente lui-même un rendement plus faible (8,4%) que précédemment publié (PCE maximal supérieur à 10%). La variation des résultats peut être liée à plusieurs paramètres. Dans cette étude nous avons utilisé un lot de PF2 de M_n égale à 48 kg/mol et les propriétés des CSOs peuvent changer d'un lot à un autre. Olzhas *et al.* ont comparé différents lots de PF2 de différentes M_n en mélange avec le PC₇₁BM et ils ont obtenu des rendements de 9,8% et 10,2% avec M_n de respectivement 35 kg/mol et 45 kg/mol [29]. Un autre lot de PF2 avec M_n de 35 kg/mol a donné un rendement de 10,5% [244]. D'autres paramètres peuvent aussi expliquer la variation de rendement observée. Nous avons choisi dans notre étude de déposer le ZnO comme couche transporteuse d'électrons à la place de PEIE. Ainsi, comparer nos résultats obtenus sur le mélange à 100% de PC₇₁BM avec la littérature a ses limites car les conditions de réalisation ne sont pas parfaitement identiques.

Dans tout ce qui suit, nous nous concentrons sur les mélanges binaires plus les ternaires avec les meilleures performances en structure inversée ([1:0,5:1] et [1:0,5:1,5]).

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

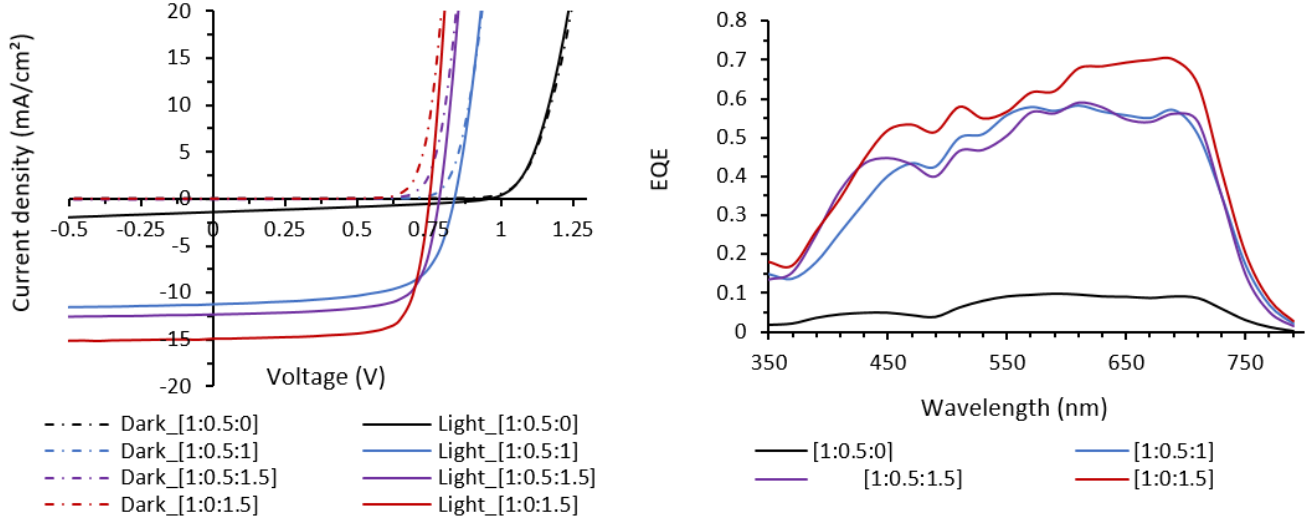


Figure 3.5 : (gauche) caractéristiques J-V des mélanges binaires et ternaires sous obscurité et sous illumination ; (droite) efficacité quantique externe.

Selon les Tableaux 3.1 et 3.2, le traitement thermique des OFET améliore la mobilité de charges. C'est pourquoi nous avons fait un recuit à 100°C pendant 10 minutes de la couche active avec 100% de h-ITIC et nous avons constaté une amélioration du FF ($\approx 40\%$). Cependant, les autres paramètres photovoltaïques n'ont pas significativement augmenté. Dans les mêmes conditions, la couche active de PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1] a été aussi recuite et une baisse du rendement a été enregistrée. En conclusion, le recuit thermique améliore la mobilité de charges mais il n'améliore pas et même dégrade les propriétés photovoltaïques. Pour cette raison, nous n'avons pas procédé de recuit pendant l'optimisation des CSOs.

Dans le but d'estimer la quantité de photons convertis en charges collectées, nous avons mesuré l'EQE (Figure 3.5-droite). Le mélange avec 100% de h-ITIC a un très faible EQE (autour de 10%) comparé avec les mélanges à base de PC₇₁BM. Le mélange avec 100% de PC₇₁BM possède l'EQE le plus élevé. Cette observation est cohérente avec le J_{sc} plus important mesuré avec 100% de PC₇₁BM. Un EQE faible peut être lié au manque d'efficacité d'une ou de plusieurs étapes de la conversion photovoltaïque.

Pour examiner plus en détail l'impact de la stratégie ternaire sur les performances des CSOs, la densité de courant photogénéré (J_{ph}) en fonction de la tension effective (J_{ph} - V_{eff}) a été étudiée et est présentée dans la Figure 3.6. Le Tableau 3.4 regroupe les valeurs de la densité de courant photogénéré dans les conditions de court-circuit (J_{ph-SC}), de la puissance maximale (J_{ph-Pm}) et pour V_{eff} très élevée (J_{sat}), ainsi que l'efficacité de dissociation des excitons (η_{diss}) et de collecte de charges libres (η_{coll}). J_{ph} et V_{eff} sont définis par les relations (3.1) et (3.2) [254] :

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

$$J_{ph} = J_L - J_D \quad (3.1)$$

où J_L et J_D sont les densités de courant sous illumination et sous obscurité.

$$V_{eff} = V_0 - V \quad (3.2)$$

où V est la tension appliquée et V_0 est la tension à laquelle J_{ph} est nul.

La Figure 3.6 montre une augmentation linéaire de J_{ph} à des tensions $V_{eff} < 0,1$ V qui tend à saturer pour des $V_{eff} > 1$ V (à l'exception du mélange binaire PF2:h-ITIC [1:0,5]). J_{sat} est donc déterminé à partir des courbes J_{ph} - V_{eff} . Les efficacités η_{diss} et η_{coll} , sont définies respectivement par les rapports J_{ph-sc}/J_{sat} et J_{ph-pm}/J_{sat} [255]. En effet, la tendance non-saturée de PF2:h-ITIC [1:0,5] est cohérente avec la faible résistance parallèle mesurée. Cela empêche la détermination de J_{sat} et par conséquent des efficacités η_{diss} et η_{coll} . Néanmoins, l'étude de la complémentarité d'absorption et de l'atténuation de la fluorescence abordée au début de ce chapitre a en quelque sorte montré l'efficacité de la photo-génération et la dissociation des excitons dans le mélange PF2:h-ITIC.

Le Tableau 3.4 montre une augmentation significative de J_{sat} avec la proportion de PC₇₁BM introduite. Cela indique l'amélioration de la récolte des photons assurée par le PC₇₁BM notamment dans les faibles longueurs d'onde [254]. L'ajout de PC₇₁BM augmente progressivement η_{diss} et η_{coll} , ce qui est un signe d'optimisation de la séparation de phases dans la couche active à base de PC₇₁BM [256]. L'optimisation de la dissociation des excitons et de la collecte des charges libres peut expliquer l'amélioration de J_{sc} et de FF ainsi que de l'EQE dans les mélanges ternaires PF2:h-ITIC:PC₇₁BM. Le mélange à 100% de PC₇₁BM possède les efficacités η_{diss} et η_{coll} les plus élevées de respectivement 97,4% et 81,0%. Cela est cohérent avec les meilleures performances enregistrées sur ce mélange.

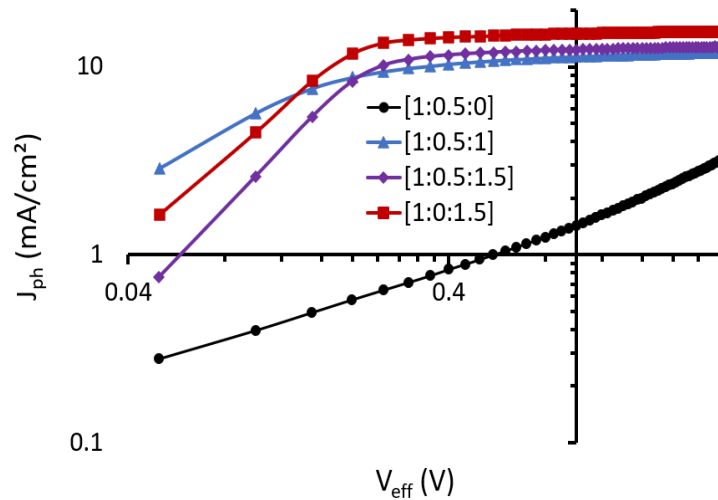


Figure 3.6 : courbes J_{ph} - V_{eff} en échelle double-logarithmique des mélanges binaires et ternaires.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

Mélange	J_{ph-SC} (mA/cm ²)	J_{ph-Pm} (mA/cm ²)	J_{sat} (mA/cm ²)	η_{diss} (%)	η_{coll} (%)
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:0]	1,4	0,8	-	-	-
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1]	11,2	9,4	11,8	95	80
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1,5]	12,3	10,4	12,8	96	81
PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0:1,5]	15,0	12,4	15,3	97	81

Tableau 3.4 : densité de courant photogénéré obtenue dans les conditions de court-circuit (J_{ph-SC}), de puissance maximale (J_{ph-Pm}) et pour la tension effective maximale (J_{sat}) ; les efficacités calculées de dissociation des excitons (η_{diss}) et de collecte de charges libres (η_{diss}) des mélanges binaires et ternaires.

Pour évaluer le transport et l'extraction de charges en particulier dans le mélange à 100% de h-ITIC, une étude du mécanisme de recombinaison et de la morphologie sera menée par la suite. Les résultats obtenus ont montré que le h-ITIC a un effet négatif sur les propriétés photovoltaïques. Mais, une étude du vieillissement est nécessaire pour vérifier s'il apporte de la stabilité aux CSOs.

3.4 Photo-stabilité des CSOs et mécanisme de recombinaison :

3.4.1 Etude de la photo-stabilité des CSOs :

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, notre objectif n'est pas seulement d'avoir un rendement élevé, mais aussi une bonne stabilité. Pour cela, nous avons exposé en continu dans le temps les CSOs à une lampe blanche délivrant 100 mW/cm² dans une atmosphère contrôlée (dans la boîte à gants) et en mesurant à chaque intervalle de temps les paramètres photovoltaïques. Rappelons que la puissance délivrée par notre lampe de photo-dégradation est beaucoup élevée (d'environ un facteur 2 à 3) dans la gamme d'absorption de la couche active que la puissance reçue en conditions AM1.5G (voir la section 2.4.2). L'effet de la photo-dégradation est donc beaucoup plus marqué avec notre dispositif de la photo-dégradation qu'avec un éclairage standardisé et les durées de vie observées sont donc considérablement sous estimées.

La Figure 3.6 montre que le V_{oc} du mélange binaire à 100% de h-ITIC (courbe noire) est affecté par la photo-dégradation. Il se dégrade de 25% de sa valeur initiale après 10 heures d'exposition à la lumière, en comparant avec les autres mélanges à base de PC₇₁BM qui montrent un V_{oc} quasi photo-stable. Dans les mélanges contenant du PC₇₁BM, la chute de PCE est liée à la chute des autres paramètres photovoltaïques (J_{sc} et FF). Ceci est souvent observé dans les mélanges du PC₇₁BM avec

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

un polymère cristallin où le V_{oc} n'est pas affecté par la photo-dégradation et la forte perte en rendement est corrélée à la diminution de J_{sc} et FF [257]. C'est également ce que nous constatons dans les mélanges étudiés ici à base de PC₇₁BM et de polymère semi-cristallin (PF2).

Le PCE du mélange binaire à 100% de PC₇₁BM subit une dégradation de type « burn-in » jusqu'à 33% du PCE initial après 200 min d'exposition à la lumière pour ensuite se stabiliser. Au contraire, les mélanges à base de h-ITIC montrent une dégradation continue du PCE au cours du temps. Cette baisse peut atteindre 80 % après 10 heures pour le mélange contenant 100 % de h-ITIC en tant qu'accepteur. Les mélanges à base de h-ITIC sont donc instables sous illumination.

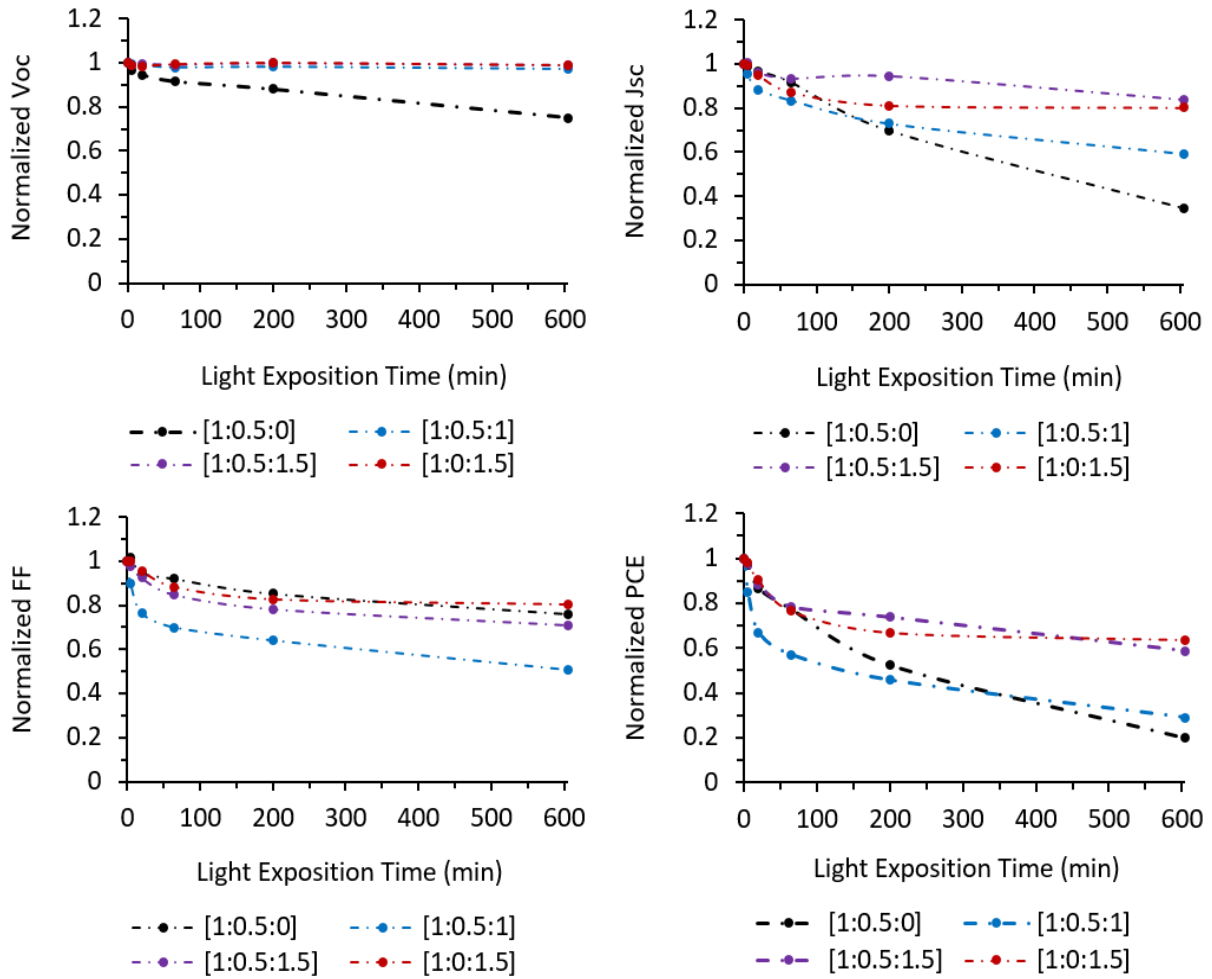


Figure 3.6 : variation des paramètres photovoltaïques des CSOs à base de PF2:h-ITIC:PC₇₁BM en fonction du temps d'exposition à la lumière.

Nous avons étudié l'impact sur les paramètres photovoltaïques de l'exposition des CSOs à la lumière de la LED blanche pendant 10 h, en se basant sur les caractéristiques J_{ph} - V_{eff} (Figure 3.7) ainsi que les paramètres déduits J_{sat} , η_{diss} et η_{coll} (Tableau 3.5). Après photo-dégradation, les courbes des

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

mélanges avec une teneur en h-ITIC élevée ([1:0,5:0] et [1:0,5:1]) ne saturent pas et montrent des pertes en densités de courant photogénéré J_{ph-SC} et J_{ph-Pm} qui dépassent 40%. Cela est cohérent avec la photo-dégradation drastique des performances de ces mélanges.

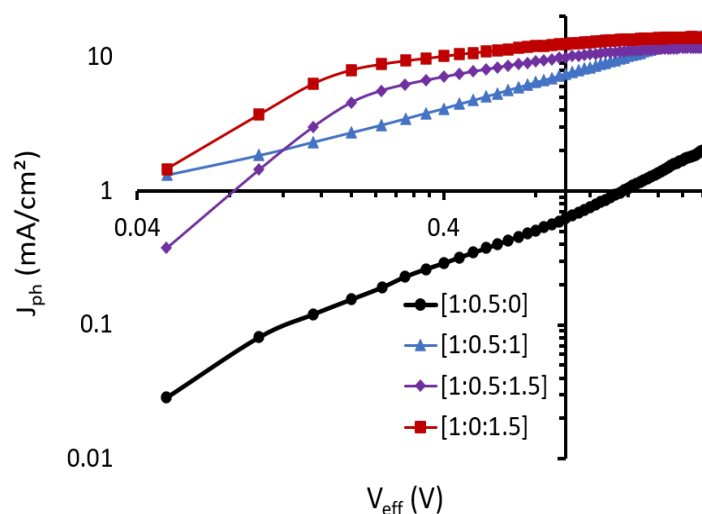


Figure 3.7 : courbes J_{ph} - V_{eff} en échelle double-logarithmique des mélanges binaires et ternaires photo-dégradés.

Les efficacités (η_{diss} et η_{coll}) dans le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1,5] diminuent d'environ respectivement 12,5% et 30%. La dégradation intense de l'efficacité de collecte de charges libres explique les pertes de 30% en FF. Le mélange à 100% de PC₇₁BM montre une diminution de 10% en η_{diss} . La diminution de η_{coll} de seulement 17% est cohérente avec le FF plus photo-stable en comparant avec le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1,5].

Mélange_photo-dégradé	J_{ph-SC} (mA/cm ²)	J_{ph-Pm} (mA/cm ²)	J_{sat} (mA/cm ²)	η_{diss} (%)	η_{coll} (%)
PF2:h-ITIC:PC ₇₁ BM [1:0,5:0]	0,5	0,3	-	-	-
PF2:h-ITIC:PC ₇₁ BM [1:0,5:1]	6,7	3,8	-	-	-
PF2:h-ITIC:PC ₇₁ BM [1:0,5:1,5]	9,8	6,7	11,7	84	57
PF2:h-ITIC:PC ₇₁ BM [1:0:1,5]	12,3	9,4	13,9	88	67

Tableau 3.5 : densité de courant photogénéré obtenue dans les conditions de court-circuit (J_{ph-SC}), de puissance maximale (J_{ph-Pm}) et pour la tension effective maximale (J_{sat}) ; les efficacités calculées de dissociation des excitons (η_{diss}) et de collecte de charges libres (η_{coll}) des mélanges binaires et ternaires photo-dégradés.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

3.4.2 Etude du mécanisme de recombinaison :

Le transport de charges efficace vers les électrodes respectives sans pertes est l'un des facteurs clés qui influe sur les performances des CSOs. Pendant ce processus, deux types de recombinaison peuvent se produire et réduisent l'efficacité de la conversion photovoltaïque. La recombinaison bimoléculaire de second ordre se produit entre un électron et un trou dans le matériau. La recombinaison monomoléculaire du premier ordre inclut soit la recombinaison assistée par pièges qui introduisent des états localisés dans la bande interdite (recombinaison de type Shockley – Read – Hall) soit la recombinaison géminée [258].

Ainsi, identifier le mécanisme principal de recombinaison qui limite l'extraction de charges photo-générés aux électrodes est important pour une meilleure compréhension des facteurs limitant l'efficacité photovoltaïque. La raison des changements des paramètres photovoltaïques au cours de la photo-dégradation des mélanges binaires et ternaires reste inconnue et peut dépendre du mécanisme de recombinaison des porteurs de charges. Pour cela, les courbes J-V à différentes intensités lumineuses ont été mesurées sur les CSOs fraîches comme sur celles photo-dégradées. La dépendance de J_{sc} et de V_{oc} à la puissance lumineuse incidente (P_{in}) est illustrée dans la Figure 3.8.

En conditions de court-circuit, Nous pouvons déterminer le type de recombinaison dominant à partir de la dépendance de J_{sc} à P_{in} , soit $J_{sc} \propto P_{in}^\alpha$, où l'exposant α fait référence au mécanisme de recombinaison dominant dans les CSOs. Si α dévie de l'unité, la recombinaison bimoléculaire de second ordre est le mécanisme dominant [259,260]. En revanche, si la dépendance de J_{sc} à P_{in} est linéaire avec α proche de 1, cela signifie que la recombinaison bimoléculaire est faible et la recombinaison des porteurs de charges est dominée par le processus de recombinaison monomoléculaire [261]. La valeur de α peut être également interprétée comme le résultat d'une compétition entre la recombinaison des porteurs de charge et l'extraction avant recombinaison. Si l'extraction des porteurs de charge est plus rapide que la recombinaison, le processus de recombinaison monomoléculaire domine (α proche de 1) et si les deux mécanismes sont comparables, la recombinaison bimoléculaire se produit (α dévie de 1) [262].

Un α proche de 0,9 a été mesuré avant photo-dégradation pour les différentes CSOs indiquant des pertes par recombinaison bimoléculaire non négligeables. Après photo-dégradation (Figure 3.8-b)), il n'y avait pas de changements marqués. On conclut que dans les conditions de court-circuit, une éventuelle variation de mécanisme de recombinaison dominant n'est pas mesurable.

Dans les conditions de circuit ouvert, la dépendance de V_{oc} à la puissance lumineuse est donnée par la relation (3.1) [258] :

$$V_{oc} = n \frac{KT}{q} \ln (P_{in}) + C \quad (3.1)$$

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

où K est la constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), T est la température (298 K), q est la charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C), C est une constante, et n est le facteur d'idéalité. Le facteur d'idéalité permet d'identifier le type de recombinaison dominant dans le mélange, si n est proche de 1 nous avons plutôt une recombinaison bimoléculaire. Cependant si $1 < n < 2$, la recombinaison assistée par pièges est dominante [263].

Avant photo-dégradation (Figure 3.8-a)), les CSOs à base de PC₇₁BM ont un facteur d'idéalité n proche de 1. Une pente un peu supérieure à KT/q a été mesurée dans le mélange avec 100% de PC₇₁BM, néanmoins, le trait vert continu représentant un facteur d'idéalité de 1 exactement passe par la majorité des points avec une déviation pour les très faibles intensités lumineuses où l'incertitude de mesure sur V_{oc} est la plus grande. Ainsi, ces mélanges ont une recombinaison de type bimoléculaire dominante. Le mélange à 100% de h-ITIC a, au contraire, une pente très élevée et un $n > 2$, cela peut être lié soit à la résistance parallèle faible comme le montre la caractéristique J-V sous illumination de la Figure 3.4, ou à une forte recombinaison assistée par pièges ce qui est compatible avec l'hypothèse de problème d'extraction de charges qui a causé le faible EQE que présente la Figure 3.5-droite.

Après photo-dégradation (Figure 3.8-b)), les mélanges PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:0] et PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1] qui ont subi une sévère dégradation sous illumination, montrent cette fois une augmentation des pentes ($> 2KT/q$), traduisant une résistance parallèle plus faible ou une augmentation de la densité de pièges. Pratiquement, pour le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1], il y a un changement dans le mécanisme principal de recombinaison des porteurs de charge de « bimoléculaire » à « assisté par pièges » dans des conditions de circuit ouvert, ce qui est cohérent avec la photo-dégradation rapide des performances. Les mélanges en teneur élevée en PC₇₁BM ne changent pas le type de recombinaison de charges après photo-dégradation, et sont les plus photo-stables.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

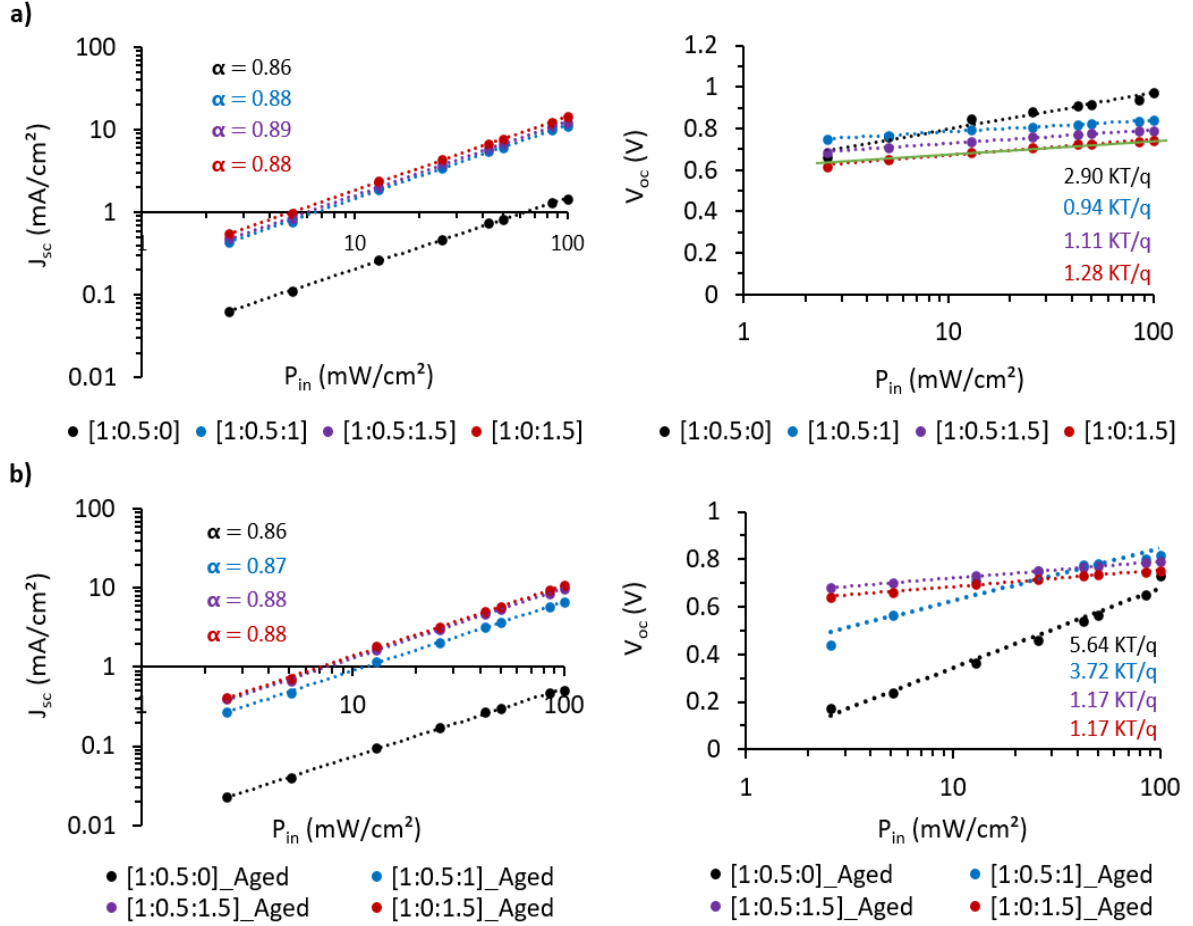


Figure 3.8 : dépendance de J_{sc} (en échelle double-log) et de V_{oc} (en échelle semi-log) à l'intensité lumineuse des CSOs à base de PF2:h-ITIC:PC₇₁BM : a) avant photo-dégradation; b) après photo-dégradation.

3.5 Etude de la morphologie par AFM :

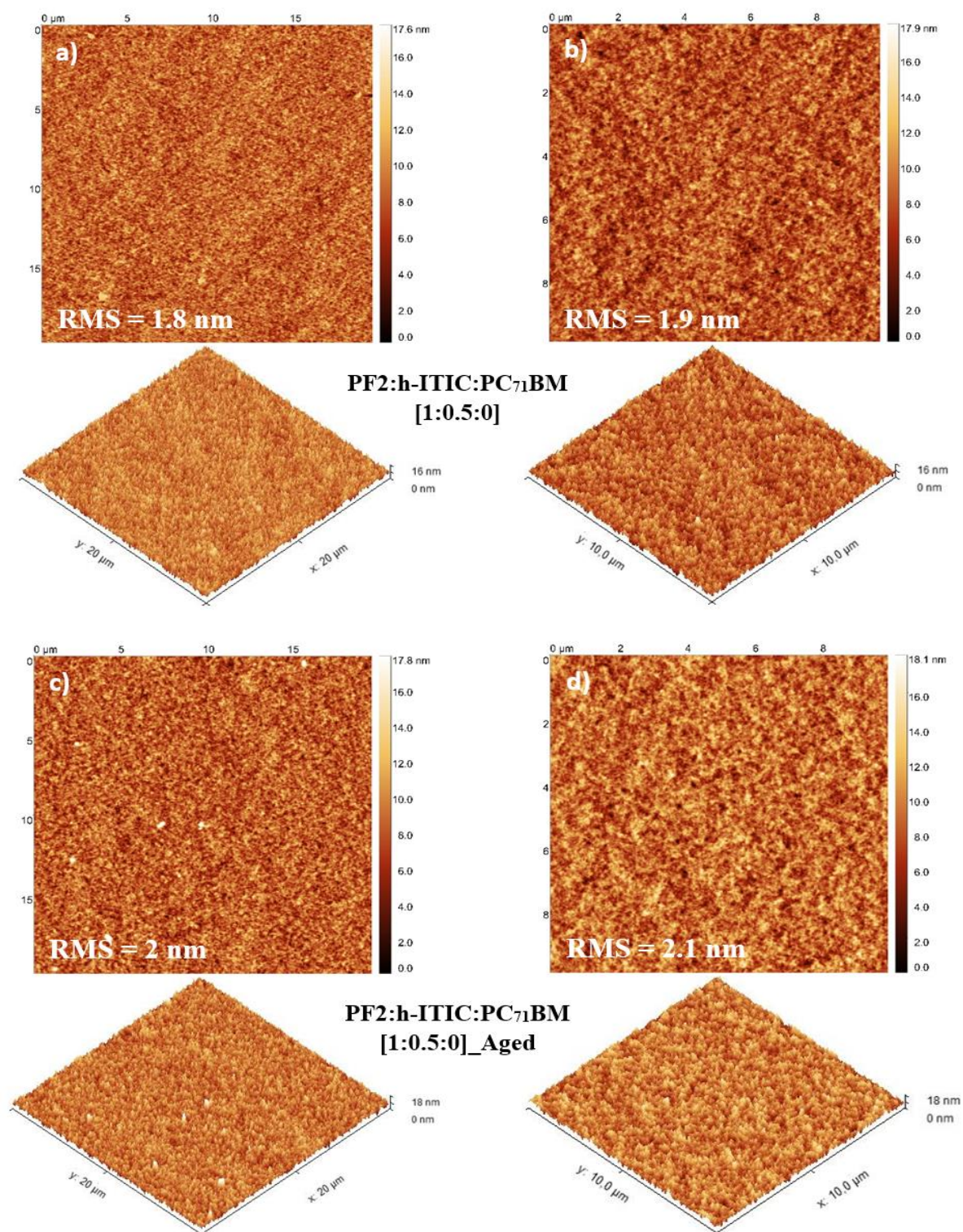
Afin de mieux comprendre la dégradation observée des propriétés photovoltaïques, la microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée à proximité de l'électrode supérieure des échantillons non-photo-dégradés et ceux exposés à la LED blanche pendant environ 7 heures. La Figure 3.9 illustre des images de topographie AFM sur les CSOs à base de mélanges binaires et ternaires. Nous présentons deux échelles différentes ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) pour chaque mélange et chaque condition (cellule fraîche ou photo-dégradée), pour vérifier la reproductibilité de la rugosité du film.

Avant photo-dégradation, le mélange à 100% de h-ITIC (Figure 3.9-a), b)) montre une faible rugosité de 1,8-1,9 nm. Après photo-dégradation (Figure 3.9-c), d)), aucun vrai changement marqué de la rugosité ni de la taille des domaines n'est observé. Le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1] montre, en comparant avec le mélange sans PC₇₁BM, une augmentation significative de la rugosité avec un élargissement apparent de la taille des domaines et une surface non homogène (la rugosité change avec l'échelle de mesure) avant photo-dégradation (Figure 3.9-e), f)). Après photo-

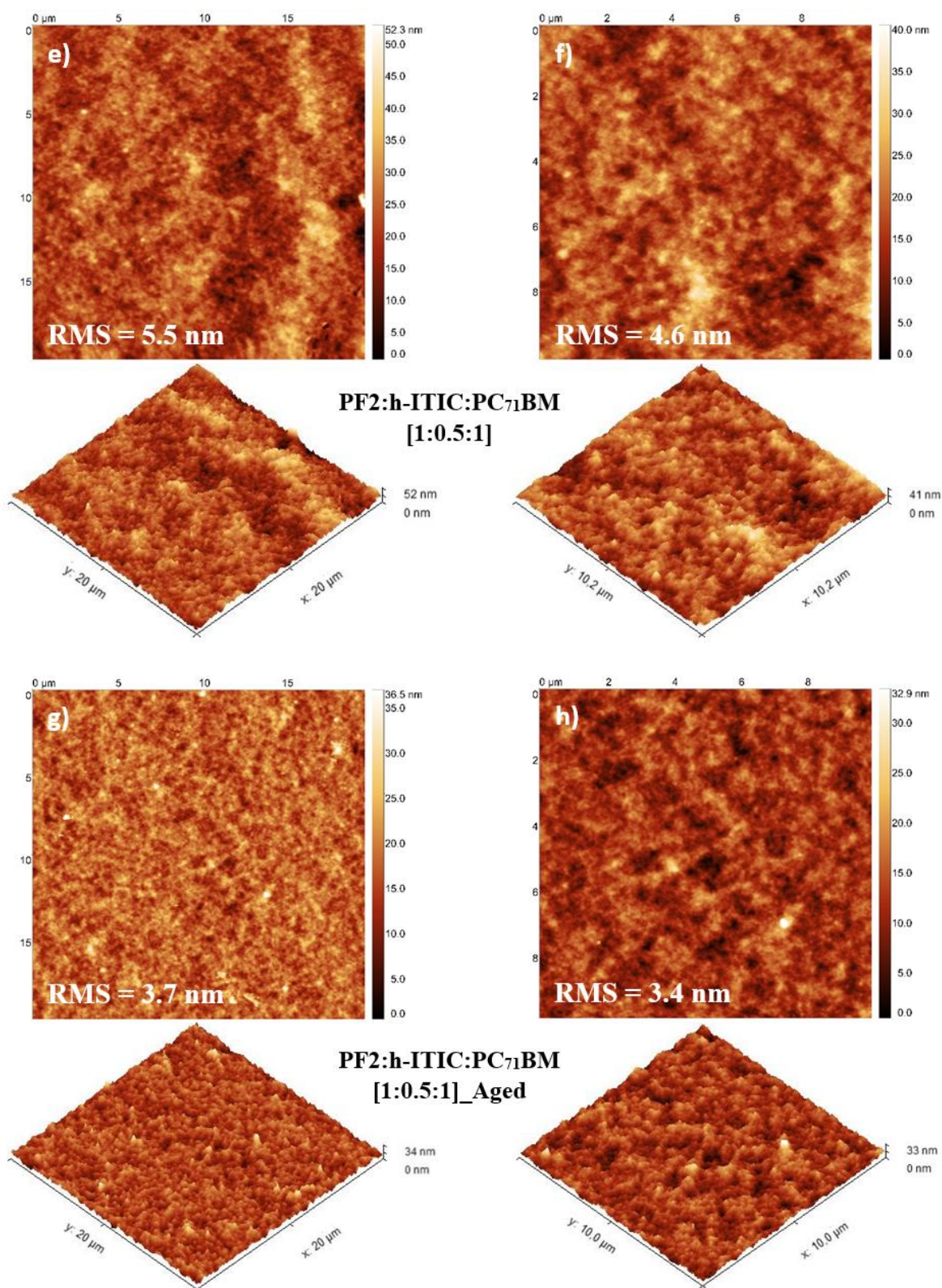
Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

dégradation (Figure 3.9-j), h)), la rugosité du film diminue de plus de 1 nm. Ce changement morphologique inattendue ne correspond pas au caractère non-photo-stable de ce mélange. Les mélanges à 75% et 100 % PC₇₁BM retrouvent la faible rugosité (Figure 3.9-i, j) et m), n)). Cependant, les films semblent devenir un peu fibrillaires. Le PC₇₁BM est connu pour présenter des rugosités faibles en mélanges binaires et ternaires [246,264]. Aucun changement de la rugosité des films n'est constaté après photo-dégradation (Figure 3.9-k, l) et o), p)). Pour conclure sur les images AFM, la dégradation observée dans les CSOs peut être considérée comme n'étant pas principalement due à des changements morphologiques mesurables par cette technique.

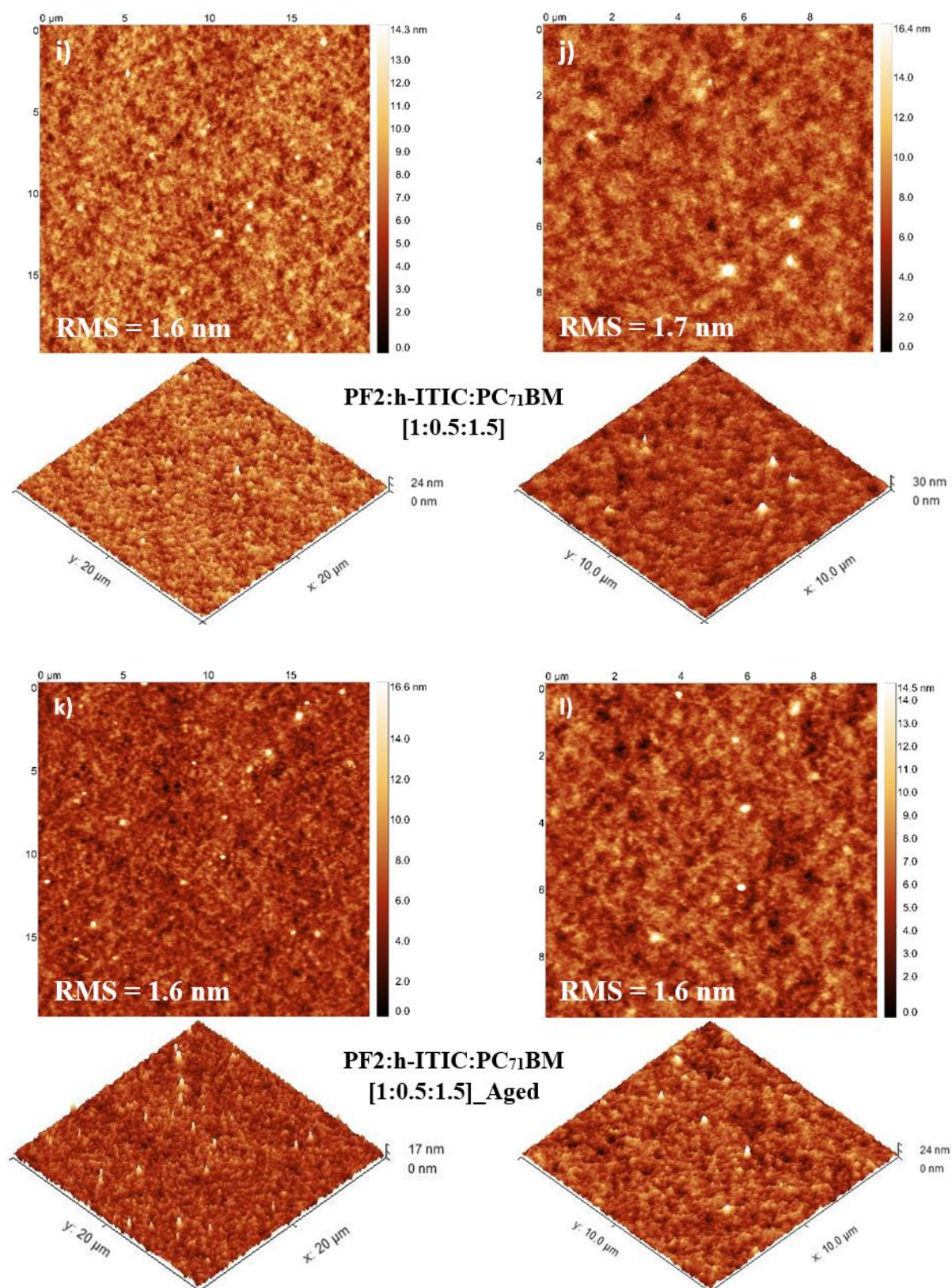
Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.



Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.



Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.



Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

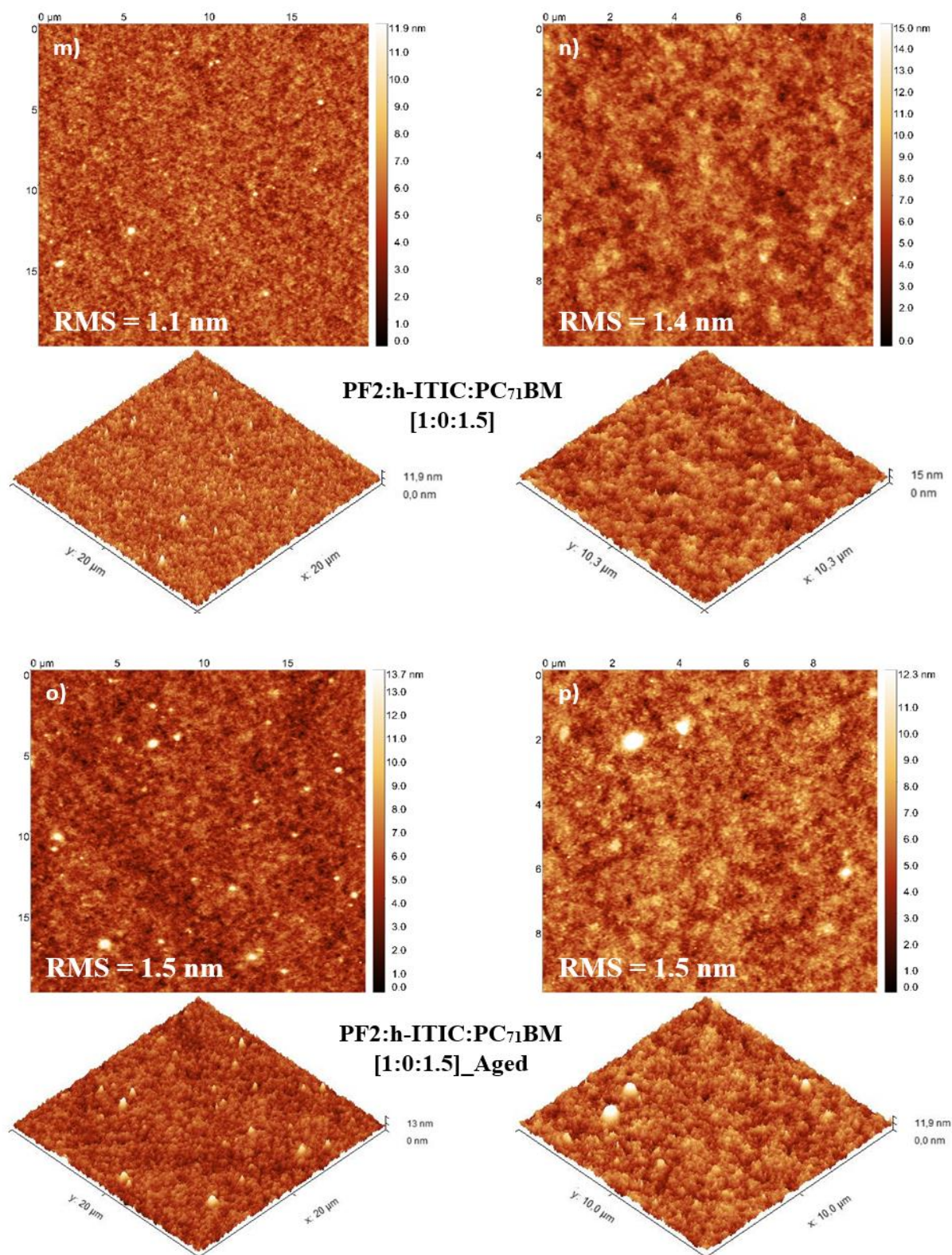


Figure 3.9 : images de topographie en 2D et 3D par microscopie à force atomique (AFM) (20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ et 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) avant photo-dégradation (a,b ; e,f ; i,j et m,n) et après illumination continue par la LED blanche pendant environ 7 heures (c,d ; j,h ; k,l et o,p) des mélanges binaires et ternaires PF2:h-ITIC:PC₇₁BM. RMS (pour : Root Mean Square rugosity) est la racine de la moyenne quadratique de la rugosité du film.

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

3.6 Conclusion :

L'objectif de la présente étude était de fabriquer des CSOs efficaces et stables à base d'un nouveau NFA, appelé h-ITIC et de copolymère fluoré donneur d'électrons (PF2). La bonne complémentarité des spectres d'absorption ainsi que les niveaux d'énergie frontières adaptés ont montré la convenance potentielle du mélange de h-ITIC avec le PF2 pour le photovoltaïque organique. Cependant, l'étude de la mobilité de charges en matériau pur et en mélange a révélé un problème de transport de charges avec des mobilités d'électrons hors-plan faibles, de l'ordre de 10^{-5} cm²/Vs. Bien que la LUMO élevée de h-ITIC a augmenté le V_{oc} avec des valeurs proches de 1V, un très faible PCE (0,54%) et un EQE qui ne dépasse pas 10% ont été obtenus. Contrairement à nos attentes, le h-ITIC n'est pas le bon accepteur pour atteindre des efficacités élevées. Néanmoins, nous avons continué notre étude dessus en espérant obtenir des résultats encourageants sur la stabilité comme dans le cas de nombreux NFAs.

Afin de compenser la mobilité d'électrons et gagner en absorption dans les faibles longueurs d'onde, la stratégie ternaire (D:A₁:A₂) a été adoptée en introduisant l'accepteur dérivé de fullerène (PC₇₁BM) en tant que TC dans le mélange binaire hôte PF2:h-ITIC. Le mélange ternaire a montré une amélioration de plus d'un ordre de grandeur dans la mobilité d'électrons. De plus, l'étude de la caractéristique J_{ph} - V_{eff} a montré que l'ajout de PC₇₁BM améliore le J_{sat} , indiquant une amélioration de l'absorption de la lumière. Une augmentation des efficacités de dissociation des excitons (η_{diss}) et de collecte de charges libres (η_{coll}) avec la quantité de PC₇₁BM ajoutée, explique l'optimisation en J_{sc} , FF et EQE enregistrée sur les mélanges ternaires. L'atténuation de fluorescence dans le mélange hôte (à 100 % de h-ITIC) a montré une dissociation des excitons efficace. Cependant, la non-saturation de la caractéristique J_{ph} - V_{eff} a empêché d'établir une conclusion sur la qualité de collecte de charges libres. Ainsi, grâce à l'optimisation de la proportion du TC à 75% de la concentration d'accepteur, l'efficacité du mélange ternaire est améliorée à environ 7%. Les mélanges ternaires ont des performances meilleures que le mélange hôte mais, ils n'arrivent pas à dépasser le mélange à 100% PC₇₁BM étudié comme référence.

L'évaluation du mécanisme de recombinaison a montré que l'ajout de PC₇₁BM permet de réduire les pertes en recombinaison de charges. Nous avons réussi à développer des CSOs à base de mélange ternaire avec une efficacité mais aussi une stabilité améliorées par rapport au mélange binaire hôte PF2:h-ITIC. L'étude de la photo-stabilité des CSOs élaborées a révélé que le mélange ternaire (à 75% de PC₇₁BM) conserve 60% de la valeur initiale de PCE après 10h d'illumination continue contre seulement 20% pour le mélange hôte. D'autre part, h-ITIC est moins efficace et photo-stable que PC₇₁BM lorsqu'il est mélangé avec le PF2. Après photo-dégradation, la densité de pièges dans le mélange hôte ainsi que dans le mélange ternaire PF2:h-ITIC:PC₇₁BM [1:0,5:1] augmente largement. Cependant, la photo-dégradation ne change pas le processus de recombinaison dans les mélanges à 75% et 100% de PC₇₁BM. Cela montre que la recombinaison assistée par piège peut être une des

Chapitre 3 : Mélanges binaires et ternaires à base de h-ITIC.

raisons de la photo-dégradation observée. Par ailleurs, l'étude de la topographie AFM des dispositifs non-photo-dégradés ainsi que ceux photo-dégradés a exclu l'impact des changements morphologiques sur la photo-stabilité des CSOs étudiées. Ces résultats importants permettent d'un côté, d'évaluer le rôle des NFA (h-ITIC) et FA (PC₇₁BM) dans le mécanisme de photo-dégradation des CSOs et d'un autre côté, de reconsidérer l'hypothèse selon laquelle les NFAs sont plus photo-stables que les FAs, ce qui n'est pas tout à fait vrai dans notre cas.

Enfin, cette étude montre que la conception et le choix des nouveaux matériaux organiques ne devraient pas se baser uniquement sur l'absorption complémentaire et les niveaux d'énergie bien alignés, et que les notions de l'efficacité et de la stabilité sont plus compliquées que l'on suppose. Ce travail suggère également qu'une meilleure compréhension de la stratégie ternaire pourrait ouvrir la voie à des CSOs plus efficaces et photo-stables et par conséquent à la commercialisation des dispositifs.

***Chapitre 4 : Mélanges binaires et ternaires à
base de EH-IDTBR.***

4 Mélanges binaires et ternaires à base de EH-IDTBR.

4.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un NFA commercial, appelé EH-IDTBR, comme alternative à h-ITIC. EH-IDTBR a été synthétisé et étudié en premier avec le P3HT par Holliday et ses collaborateurs [265]. Revenons un peu en arrière, le même groupe a synthétisé un NFA, connu sous le nom FBR ayant une structure *push-pull* de type a-d-a avec un cœur central à base de fluorène. FBR a donné un rendement de 4,1% en mélange avec le P3HT. Cependant, FBR ne forme pas de domaines cristallins purs, ce qui a limité la formation de chemins de percolation des charges vers l'électrode appropriée. Ainsi, le mélange P3HT:FBR a souffert de pertes par recombinaisons liées aux phases donneur et accepteur hautement mélangées. De plus, FBR n'absorbe pas dans les grandes longueurs d'onde, ce qui a réduit la capacité de l'hétérojonction à récolter la lumière du spectre solaire. Tous ces facteurs ont limité la valeur de J_{sc} .

Dans le but de surmonter les limites de FBR, Holliday et ses collaborateurs ont remplacé l'unité fluorène par l'IDT pour obtenir EH-IDTBR (EH se réfère aux chaînes alkyles ramifiées de types ethylhexyle). Cette modification structurelle a conduit à rendre la molécule plus plane, ce qui a décalé considérablement le spectre d'absorption vers le rouge par rapport à FBR. De plus, EH-IDTBR a tendance à cristalliser ce qui a permis d'augmenter la pureté des domaines. Par conséquent, un J_{sc} supérieur à 12 mA/cm² et un PCE de 6 % ont été obtenus pour le mélange P3HT:EH-IDTBR. De plus, EH-IDTBR améliore la cristallinité des domaines et réduit le désordre énergétique dans les mélanges ternaires PTB7-TH:F8IC:EH-IDTBR conduisant à un PCE élevé de 12,3 % [266]. EH-IDTBR a été étudié également en mélange avec le polymère donneur d'électrons PffBT4T-2OD à base de benzothiadiazol (BT) par Cha *et al* [267]. Le niveau LUMO élevé de EH-IDTBR a permis d'atteindre un V_{oc} de $(1,08 \pm 0,01)$ V en mélange avec ce donneur. Le mélange PffBT4T-2OD:EH-IDTBR en structure inversée a permis d'obtenir un PCE de $(9,5 \pm 0,2)$ %. En plus des bonnes performances, les CSOs à base de EH-IDTBR ont démontré une bonne stabilité dans le temps. L'étude de la photo-dégradation des mélanges à base de PC₇₁BM et de EH-IDTBR a révélé que le mélange PffBT4T-2OD:EH-IDTBR présente des pertes d'efficacité négligeables, tandis que le mélange PffBT4T-2OD:PC₇₁BM montre des pertes d'efficacité significatives (burn-in) liées à la recombinaison assistée par pièges accrue. De plus, le mélange à base de EH-IDTBR a montré une bonne stabilité à une température élevée de 85°C et à l'air, comparé avec le mélange à base de PC₇₁BM.

Dans ce contexte, nous avons étudié EH-IDTBR en mélanges binaires et ternaires avec PF2 et PC₇₁BM (en plus du mélange PF2:PC₇₁BM déjà examiné dans le **Chapitre 3**), afin d'atteindre le meilleur compromis efficacité/stabilité. La Figure 4.1 illustre la structure chimique de EH-IDTBR. Cette étude multidisciplinaire comprend : (i) les propriétés photovoltaïques des CSOs fabriquées et le

Chapitre 4 : Mélanges binaires et ternaires à base de EH-IDTBR.

transport de charges, (ii) le processus photovoltaïque gouvernant le mélange ternaire, et (iii) la photo-dégradation, le mécanisme de recombinaison ainsi que la morphologie des dispositifs. Ce travail a été soumis à nouveau pour publication dans le journal « Organic Electronics » après un premier retour favorable. Nous présentons par la suite un résumé du travail réalisé. L'article ainsi que les informations supplémentaires sont entièrement inclus dans la section 4.3.

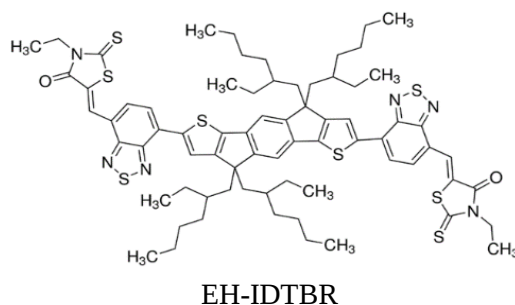


Figure 4.1 : structure chimique de EH-IDTBR.

4.2 Résumé du travail intitulé « Photo-degradation in bulk heterojunction organic solar cells using a fullerene or a non-fullerene derivative electron acceptor » :

Dans ce travail nous avons commencé par étudier le mélange binaire PF2:EH-IDTBR en le comparant au mélange PF2:PC₇₁BM afin d'élucider l'apport de chaque accepteur à son mélange respectif en termes d'efficacité et de photo-stabilité. Le ratio [D:A] a été fixé pour cette étude à [1:1,5]. En effet, les spectres d'absorption de PF2 et EH-IDTBR ne présentent pas de complémentarité et EH-IDTBR est choisi dans cette étude comme accepteur d'électrons plutôt pour sa bonne stabilité. Les dispositifs PF2:EH-IDTBR encapsulés ont montré des pertes d'efficacité inférieures à 10% après 300 h d'illumination continue (AM1.5G) [268]. D'abord, l'étude de l'orientation moléculaire par GIWAXS sur les mélanges PF2:Accepteur a démontré la conservation de l'orientation préférentielle « face-on » quel que soit l'accepteur (PC₇₁BM ou EH-IDTBR). Cependant, le mélange PF2:EH-IDTBR a conduit à une efficacité plus faible approchant 6% (contre 8,4% obtenue sur le mélange PF2:PC₇₁BM). L'étude du transport des électrons dans la direction perpendiculaire au plan de substrat a démontré une mobilité dans le mélange PF2:EH-IDTBR plus d'un ordre de grandeur plus faible ($(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) que dans le mélange PF2:PC₇₁BM ($(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). En revanche, cette même mobilité d'électrons hors-plan dans le mélange PF2:EH-IDTBR est plus importante que celle rapportée dans la littérature ($3-6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pour le mélange P3HT:EH-IDTBR [265].

Nous avons étudié la photo-dégradation accélérée sur les CSOs non encapsulées dans la boîte à gants, en utilisant une LED blanche ayant une puissance de 1000 W/m² dans la gamme de longueurs d'onde (400 – 700 nm). Après plus de trois heures d'illumination, le mélange binaire à base de EH-IDTBR ne présentait pas de photo-dégradation alors que le mélange PF2:PC₇₁BM avait perdu 20% de

Chapitre 4 : Mélanges binaires et ternaires à base de EH-IDTBR.

son efficacité initiale au bout des premiers 40 min d'exposition à la lumière. Afin d'atteindre le meilleur compromis efficacité/stabilité, nous avons étudié les mélanges ternaires PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR (D:A1:A2), en conservant un ratio total donneur/accepteurs constant. En augmentant la proportion de EH-IDTBR, nous avons constaté une diminution de la mobilité d'électrons hors-plan accompagnée de la diminution de l'efficacité. Une étude du processus photovoltaïque gouvernant le mélange ternaire [123] a été réalisée, et nous en avons extrait trois données essentielles : (i) le spectre d'émission de PF2 et le spectre d'absorption de EH-IDTBR se chevauchent indiquant un éventuel transfert d'énergie par résonance Förster (FRET) entre les deux matériaux [129], (ii) A partir des paramètres de solubilité de Hansen (δ_D , δ_P , δ_H) [269] nous concluons que les trois matériaux PF2, PC₇₁BM et EH-IDTBR sont très miscibles entre eux, ce qui exclut le mécanisme parallèle et (iii) le V_{oc} suivant une tendance linéaire avec la proportion de EH-IDTBR exclut le mécanisme de transfert de charges. En effet, selon les résultats de la miscibilité, nous pensons que EH-IDTBR est plutôt intégré dans PF2, ce qui est censé améliorer le J_{sc} si tant est que les spectres d'absorption du PF2 et de EH-IDTBR soient complémentaires ce qui n'est pas le cas ici.

D'autre part, l'étude de la photo-dégradation sur les mélanges ternaires a montré une stabilité améliorée en augmentant la quantité de EH-IDTBR. Pour identifier les changements qui accompagnent le processus de la photo-dégradation, nous avons étudié le mécanisme de recombinaison de charges. Pour cela, nous avons mesuré la dépendance de J_{sc} et V_{oc} à l'intensité lumineuse incidente sur les échantillons frais et photo-dégradés. Avant photo-dégradation, le mécanisme de recombinaison bimoléculaire domine quelle que soit la proportion des deux accepteurs dans le mélange ternaire PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR. Après photo-dégradation, la densité de pièges augmente légèrement dans le mélange à teneur élevée en PC₇₁BM. Après photo-dégradation, le mélange à teneur élevée en EH-IDTBR change de mécanisme de recombinaison dominant qui devient plutôt assisté par les pièges. Ce changement de mécanisme de recombinaison dominant ne se ressent pas dans les résultats de la photo-dégradation. Ainsi, la photo-dégradation n'est probablement pas liée au mécanisme de recombinaison dominant. Nous avons étudié ensuite la morphologie par AFM des mélanges ternaires frais et photo-dégradés, afin de corréler l'évolution de la morphologie avec la dégradation des performances. Après photo-dégradation, le mélange PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR [1:0,1:1,4] a montré une diminution de la rugosité (sans élargissement des domaines) accompagnée d'une augmentation de la mobilité d'électrons hors-plan. Par ailleurs, la rugosité et la taille des domaines augmentent et la mobilité d'électrons hors-plan diminue d'un facteur de 2 dans le mélange PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR [1:1,4:0,1]. Ainsi, la stabilité pourrait être liée à la nano-morphologie des mélanges.

Enfin, nous concluons que la stratégie ternaire n'est pas bénéfique dans notre cas. La Figure 4.2 présente les caractéristiques J-V sous illumination des mélanges binaires (à 100% de PC₇₁BM et 100% de EH-IDTBR) et du mélange ternaire à 50% de EH-IDTBR, avant et après photo-dégradation. Les

Chapitre 4 : Mélanges binaires et ternaires à base de EH-IDTBR.

courbes du mélange à 100% de EH-IDTBR, frais et photo-dégradé, sont presque superposées avec une efficacité quasi-stable (proche de 6 %). A l'inverse, les courbes, avant et après photo-dégradation, des mélanges binaires et ternaires à base de PC₇₁BM s'écartent. En d'autres termes, la perte en performances est de plus en plus significative à mesure que la proportion de PC₇₁BM augmente. Ainsi, le meilleur compromis efficacité/stabilité semble être lors de l'utilisation de EH-IDTBR comme le seul accepteur d'électrons.

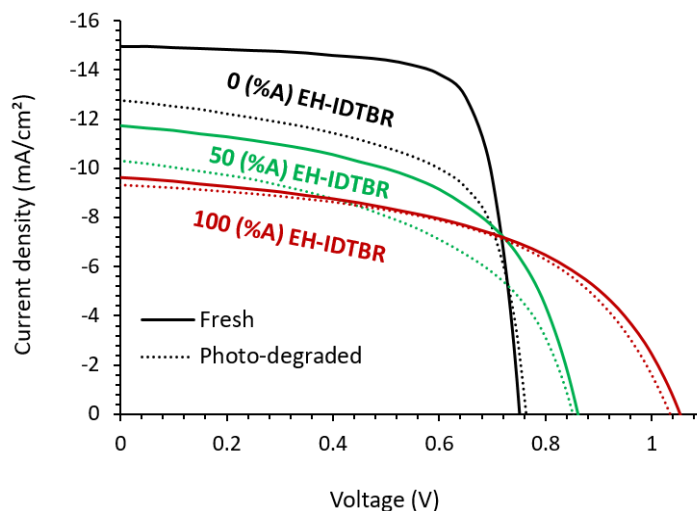


Figure 4.2 : caractéristiques (J-V) sous illumination standard des mélanges PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR mesurées sur une surface de 12 mm² avant et après photo-dégradation.

4.3 Article : « Photo-degradation in bulk heterojunction organic solar cells using a fullerene or a non-fullerene derivative electron acceptor » :



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Photo-degradation in bulk heterojunction organic solar cells using a fullerene or a non-fullerene derivative electron acceptor

Amina Labiod ^a, Olzhas A. Ibraikulov ^a, Sylvie Dabos-Seignon ^b, Stéphanie Ferry ^c,
Benoît Heinrich ^d, Stéphane Méry ^d, Sadiara Fall ^a, Hervé J. Tchognia Nkuissi ^a, Thomas Heiser ^a, Clément Cabanetos ^b, Nicolas Leclerc ^c, et Patrick L  veque ^{a,*}

^a Laboratoire des Sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie (ICube), Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France ^b Université d'Angers, CNRS, MOLTECH-ANJOU, SFR MATRIX, 49000, Angers, France

^c Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, Cedex 02, France ^d Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, 67034, Strasbourg, Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Organic photovoltaics
Photo-degradation
Ternary blend

ABSTRACT

The use of Non-Fullerene Acceptors (NFAs) in the active layer of organic solar cells (OSCs) has made it possible to exceed 18% conversion efficiency. However, OSCs still present stability issues under operational conditions that need to be surpassed for their industrialization. In this work, we investigated binary and ternary blends to examine their efficiency and their stability as active layers of OSCs. We used a fluorinated polymer (PF2) as an electron donor and two different electron acceptors, a fullerene derivative (PC₇₁BM) and a NFA (EH-IDTBR). We demonstrated that using EH-IDTBR instead of PC₇₁BM leads to a decrease in efficiency attributed to the low out-of-plane electron mobility measured in the blend. However, using EH-IDTBR as single electron-acceptor significantly enhanced the OSCs stability under continuous illumination. Ternary blends were tested to reach simultaneously a high efficiency and a long-term stability. The best efficiency/stability compromise appeared to be when using EH-IDTBR only as electron-acceptor. We identified changes in the main charge-carrier recombination mechanism in photo-degraded devices from bimolecular in low EH-IDTBR content blends to trap-assisted in high EH-IDTBR ones. Finally, the blend morphology at a nanometer scale appeared as stable in high EH-IDTBR content blends while photo-degradation impacted significantly the morphology of the low EH-IDTBR content blend.

1. Introduction

Organic solar cells (OSCs) have received a lot of attention in the photovoltaic field due to their interesting properties compared to their inorganic counterparts such as flexibility, lightweight, semi-transparency, low cost and large-scale manufacturing in roll-to-roll processes. Starting from the bulk heterojunction (BHJ) concept discovery [1], the Power Conversion Efficiency (PCE) of OSCs has increased from roughly 1% up to more than 18% nowadays [2]. In the BHJ configuration, the electron donor (D) and the electron acceptor (A) materials are intimately intermixed, forming nano-scaled continuous interpenetrating networks. This BHJ configuration enhances the free charge carriers' generation and transport. Fullerene derivatives have been widely used as electron acceptors in OSCs [3–5],

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106549>

thanks to their large electron affinity and high electron mobility with an isotropic charge transport. However, fullerene derivatives suffer from a weak absorption in the visible spectrum and from energy levels that are difficult to adjust. A strong bottleneck to reach PCEs higher than 10% with OSCs has long been the availability of alternative electron acceptors.

Researchers have made great efforts to design novel π -conjugated small molecules with adjusted frontier energy levels, high electron mobility and broad light absorption range. In the last two years, progress was made in non-fullerene acceptors (NFAs) design in order to overcome the 10% PCE barrier. Yuan et al. introduced DAD fused core in the push-pull structure of Y5 (BTP) [6]. Its fluorinated version (BTP-4F), also known as Y6, has emerged as a promising NFA giving a certified PCE approaching 15% in binary blends [7]. In order to promote the BHJ supramolecular organization to enhance the exciton dissociation and charge carriers transport and reduce the nonradiative energy

* Corresponding author.

E-mail address: patrick.leveque@unistra.fr (P. L  veque).

losses, researchers adopted the ternary strategy by adding a third component to the main D/A binary blend [8,9]. The third component can be either a donor [10–12] or an acceptor [13–15], a polymer, a small molecule, or even a nanoparticle [16] and is selected according to its compatibility with the D and/or A of the main blend [17,18]. Recently, Sun et al. have made chemical structure adjustments on Y6 by modifying the branched alkyl chain [19], leading to a high efficiency in single junctions, around 18.60% (certified at 18.20%) in both binary [2] and ternary [20] blends. With the increasing interest in the ternary blends very recently, the F-BTA3 NFA has been added as the third component to the PBQx-TF: eC9-2Cl binary blend, which improved the photovoltaic performances and led to the record PCE of 19% in single-junction OSCs [21]. Moreover, tandem OSCs using NFAs have reached PCEs exceeding 20% [22].

A high PCE is not the only important property when considering a photovoltaic system. PV systems must operate effectively for long periods and in different environmental conditions. The Levelized Cost Of Energy (LCOE) [23,24] is defined as the total lifetime cost divided by the energy produced by the PV system. The LCOE is then strongly affected by the operating stability, which represents today a major challenge for OSCs. During their entire life, PV systems do not operate with the same efficiency. Jordan et al. [25] called the “degradation process” the progressive deterioration of the appearance, the photovoltaic performances and the safety of PV systems. It induces a decrease in efficiency over the years, owing to stress sources as thermal cycling, humidity, irradiation and mechanical shocks. Therefore, the investigation of PV system degradation has gained more interest, encouraging researchers of the National Renewable Energy Laboratory (NREL) [26] to analyze more than 11,000 degradation rates. They found a median degradation rate of 0.5–0.6%/year and a mean of 0.8–0.9%/year for crystalline silicon high-quality technologies. However, this rate could get higher in a hot and humid environment. The classical PV systems lifetime (T_{80}) warranted by the manufacturers is about 20–25 years. That means in 25 years the efficiency decreases down to 80% of its initial value.

The standard qualification tests (ex: IEC 61215-crystalline silicon), developed initially by the Jet Propulsion Laboratory (JPL) in the early 1980s [27] are used under stress sources for a long duration to predict the PV system lifetime. However, the data obtained using these tests are not sufficient to deduce the PV system lifetime. Nevertheless, an accelerated test could predict the lifetime by artificially speeding up stress factors until the PV system failure. For instance, the empirical temperature-humidity acceleration model of Desombre [28] was used later in the JPL corrosion model [29]. The accelerated high temperature could damage the materials of the PV system. Further, the UV irradiation containing high energy photons could lead to degradation which does not realistically represent the solar irradiation.

Although the organic semiconductors are more sensitive to environmental conditions than their inorganic counterparts, there is no well-defined standard test for OSC lifetime. During the first three international summits on organic photovoltaic stability (ISOS), test protocols under stress have been established to increase the amount of stability data [30]. The OSC lifetime was investigated, for most cases, under continuous standard illumination of 100 mW/cm² and long operational lifetimes (T_{80}) have been demonstrated from hundreds of hours [31] to thousands of hours [32]. Du et al. found a predicted lifetime approaching ten years [33]. Very recently, a predicted lifetime as high as 30 years has even been published for a Non-Fullerene Acceptor (NFA) based OSC [34]. The OSC degradation phenomena, and the factors causing it, were highlighted in the dark and continuous simulated AM 1.5 irradiation, under either air exposure or controlled environment. Degradation can be due to the device structure. For instance, Kawano et al. concluded that the degradation of the OSC is related to the water diffusion into PEDOT:PSS layer resulting in the series resistance increase [35]. The OSC performance deterioration could also be related to chemical modification of the active layer. The PC₇₁BM-based OSC exposed to a sun-equivalent white light source for 120 h and under inert conditions showed the induced fullerene dimerization [36]. The exposure of PC₆₁BM-based OSC to natural outdoor conditions in the Negev-desert also induced the fullerene

dimerization [37]. Accelerated tests have also been used for studying the OSC stability/degradation. Exposing OSCs to high light-intensity, so-called « photo-degradation » could accelerate their degradation process until the failure and enable an estimation of the lifetime [38].

In this work, we used a low bandgap fluorinated copolymer (PF2) [12,39] as an electron donor and ([6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester) (PC₇₁BM) as an electron acceptor. PF2 is known to self-organize in crystalline lamellas with face-on preferential orientation. That results in high hole mobility and the formation of pure domains in [PF2:PC₇₁BM] BHJ, leading to the efficient transport of charge carriers with limited trap-assisted recombination. In addition, PF2 showed good light-absorption complementarity with PC₇₁BM. On the one hand, due to the promising characteristics of the [PF2:PC₇₁BM] blend, an efficiency of above 10% has already been reported by our team [40]. On the other hand, encapsulated devices showed a relatively low stability with devices stored in the dark losing almost 40% of their initial PCE in 200 h. In the present work, we also used EH-IDTBR [41] as an alternative electron-acceptor with PF2. EH-IDTBR is one of the most reported small-molecule NFA, owing to its high electron affinity contributing to the high open-circuit voltage (V_{oc}) [42]. Moreover, EH-IDTBR has improved the domain crystallinity in ternary blends [PTB7-TH:F8IC: EH-IDTBR] reducing the energetic disorder and leading to a high PCE of 12.3% [43]. The stability of blends using EH-IDTBR as electron-acceptor is its most interesting property. It was shown that OSCs based on EH-IDTBR in blend with a low-bandgap donor polymer (PffBT4T-2DT) under continuous white light illumination had more than 90% of their initial PCE after 4000h [44]. Preliminary stability tests were also conducted on [PF2:EH-IDTBR] devices under continuous AM 1.5 illumination. These devices had a lower PCE around 6%. Encapsulated [PF2:EH-IDTBR] devices showed a relative loss in efficiency lower than 10% after 300 h continuous illumination [45].

In the present work, we decided to explore the properties of PF2/PCBM/EH-IDTBR ternary blends with the goal to identify the best compromise in terms of the high PCE obtained on [PF2:PC₇₁BM] devices and the promising stability observed on [PF2:EH-IDTBR] devices. The stability was estimated using accelerated photo-degradation on non-encapsulated devices in an inert atmosphere. Several binary ([PF2: PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR]) and ternary [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends were tested. The photovoltaic performances as a function of degradation time were measured. Fresh and aged samples were studied as a function of light-intensity to highlight the main charge-carrier recombination mechanism in each case. Finally, the fresh and aged samples' morphology were investigated by atomic force microscopy (AFM) to correlate the morphology evolution with the performance degradation.

2. Experimental details

2.1 UV-visible absorption spectra

UV-Vis absorption spectra were measured in the solid-state in the 350–800 nm wavelength range. Indium tin oxide (ITO) glass substrates (purchased from Luminescence Technology (LumTech)) were pre-cleaned in an ultrasonic bath with sequentially hellmanex, deionized water, acetone and isopropanol at 45 °C for 15 min. Then, substrates were dried with nitrogen and treated in an ultraviolet-ozone chamber (Novascan Digital UV Ozone System_PSD Series) for 30 min. ZnO nanoparticles (2.5 wt% in 2-propanol) from Avantama were filtered through a 0.45 µm polyvinylidene difluoride (PVDF) membrane filter and spin-coated at 5000 rpm for 60 s onto the pre-cleaned glass:ITO substrates. Subsequently, the ZnO thin film was annealed at 110 °C for 10 min in air, and the thickness was about 20 nm. The electron-donor polymer PF2 (M_n = 47 kg/mol, M_w = 164 kg/mol and $\bar{D}$ = 3.4) was synthesized and characterized according to the already published procedure [39]. The electron-acceptors, PC₇₁BM (from SOLENNE B.V, 99%) and the small molecule EH-IDTBR (from 1-Material) were used as received. A PF2 and EH-IDTBR solutions in o-DCB with a concentration of 4.5 mg/ml and 10 mg/ml,

respectively, were stirred at least 24 h at 80 °C before spin-coating. The PF2 solution was deposited at high temperature (103 °C) onto ZnO-coated substrates heated at the same temperature, using the following three-step program: 600 rpm/200 rpm s⁻¹/20s, 800 rpm/800 rpm s⁻¹/60s, 2000 rpm/2000 rpm s⁻¹/60s. On the other hand, the EH-IDTBR solution was spin-coated onto ZnO-coated substrates at room temperature at 2000 rpm for 60s. The films were left to dry overnight at a pressure around 10⁻⁷ mbar.

The absorbance measurements were carried out using a Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR spectrophotometer in two-beams mode. ZnO-coated ITO glass substrates were taken first as references to extract the active layer absorbance.

2.2 Fabrication and characterization of OPV devices

OPVs were fabricated using different active layers in the inverted structure. PF2 was used as electron-donor material and PC₇₁BM and/or EH-IDTBR as electron-acceptor material. The best [donor:acceptor] mass ratio appeared to be [1:1.5] for all blends (see below). The solutions were prepared as follows: a polymer concentration of 4.5 mg/ml in *o*-DCB was chosen and the PC₇₁BM and/or EH-IDTBR were added to the PF2 in different proportions from 0% to 100% of the total acceptor weight. Then, the solutions were stirred at least 24 h at 80 °C then they were spin-coated at high temperature onto hot ZnO-coated substrates (prepared as described previously).

The active layer film thickness ranged from 100 nm to 150 nm as measured by profilometry. Finally, the top electrode consisting of a Molybdenum oxide (MoO₃: 7 nm)/Ag (120 nm) bilayer was thermally evaporated through a shadow mask under vacuum (less than 5 × 10⁻⁶ mbar). The active layer and top contact deposition as well as the OPVs characterizations were done in a nitrogen atmosphere in the glove box.

The (J-V) curves were measured using a Keithley 2400 source meter and an ABET TECHNOLOGIES Sun 3000 solar simulator. The light intensity was calibrated to obtain 1 sun (AM 1.5 G, 100 mW/cm²) using a silicon calibration cell. The exposed device area (12 mm²) was defined by a mask.

The device spectral response was measured inside the glove-box using a home-made setup using an Oriel 150 W solar simulator, a Jobin Yvon microHR monochromator (5 nm resolution) and a calibrated Si photodiode fitted after a beam-splitter to measure the incident light power for each wavelength band.

The OPV photostability was tested using a home-made white LED lamp setup allowing an illumination of 100 mW/cm² in the (400–700 nm) wavelength range. A fan fitted below the white LED lamp prevent the sample temperature to exceed 45 °C during the photostability experiments. The photovoltaic parameters were measured using our calibrated solar simulator after photo-degradation under the white LED in a controlled atmosphere (N₂ filled glove-box).

2.3 Charge carrier mobility measurements

Bottom contact bottom gate organic field effect transistor (OFET) structures were fabricated using commercially available silicon substrates. Lithographically defined Au (30 nm)/ITO (10 nm) bilayers were used as source and drain electrodes and 230 nm thick SiO₂ layer as a gate dielectric. Channel length and width were L = 20 μm and W = 10 mm, respectively. The substrates were cleaned sequentially under sonication with hellmanex, acetone, isopropanol at 45 °C for 15 min each step followed by nitrogen drying and UV-ozone treatment for 15 min.

In the glove box, the surface of SiO₂ was treated with hexamethyldisilazane (HMDS, ALFA AESAR, 99+%) spin-coated then annealed at 135 °C for 10 min. Finally, PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR blends were spin-coated at high temperature on hot substrates (≈100 °C). A total concentration of 5 mg/ml in *o*-DCB was used for each solution. Before characterization, OFET devices were dried overnight under a vacuum of 10⁻⁷ mbar. Afterwards, the output and transfer characteristics were carried out using a Keithley 4200 semiconductor

characterization system. Hole mobilities were extracted in saturation regime using a standard device model.

The out-of-plane electron mobility was also extracted using space charge limited current (SCLC) devices. Electron-only devices were fabricated in the same way as solar cells, according to the following structures: Glass/ITO/ZnO/active layer/Ca(20 nm)/Al(120 nm). I-V curves were measured using a Keithley 4200 semiconductor characterization system. The mobilities were extracted by fitting the current density-voltage curves using the Mott-Gurney relationship.

2.4 Morphology and structural orientation measurements

GIWAXS were performed at two synchrotron beamlines. GIWAXS measurements of pure materials films were conducted at PLS-II 9A U-SAXS beamline of Pohang Accelerator Laboratory (PAL) in Korea. The X-rays coming from the vacuum undulator (IVU) were monochromated using Si(111) double crystals and focused on the detector using K-B type mirrors. Patterns were recorded with a 2D CCD detector (Rayonix SX165). The sample-to-detector distance was about 225 mm for energy of 11.015 keV (wavelength: 1.1256 Å). The GIWAXS on binary blend films were conducted on the SIRIUS beamline at the French National Synchrotron Radiation facility SOLEIL in Saint-Aubin, France. An X-ray energy of 10 keV (wavelength: 1.24 Å) was selected with a Si(111) double crystal monochromator. 2D X-ray scattering data were collected on a DECTRIS PILATUS3 1 M 2D detector positioned 472 mm downstream of the sample. In both cases, patterns were calibrated with standards, displayed and analyzed by using home-developed software.

Atomic Force Microscopy (AFM) measurements were carried out using the NanoObserver microscope from CS Instruments. The acquisition of the images was done on different locations of the sample and performed in tapping mode with a resolution of 512 × 512 px; images were processed with the Gwyddion free SPM data analysis software. The probes are supplied by AppNano and typically made of silicon.

3. Results and discussion

The frontier energy levels for the different materials in the active layer have been determined as follow: the HOMO_{CV} was measured by cyclic voltammetry but the LUMO_{opt} was calculated by adding to HOMO_{CV} the optical band-gap as determined by the absorption onset in solid-state (Fig. 1).

On the one hand, the frontier energy levels are adapted to use PF2 as electron-donor (D) and both EH-IDTBR and PC₇₁BM as electron-acceptors (A) in an OSC. On the other hand, the absorption range is roughly the same for the electron donor (PF2) and the non-fullerene acceptor (EH-IDTBR) (Fig. 1a)). Both blends were tested as the active layer of an organic solar cell in an inverted structure in standard illumination conditions. After optimization, the best relative [D:A] mass ratio appeared to be [1:1.5] for all electron-acceptors. The main photovoltaic parameters are reported in Table 1 while the current-density (J) versus voltage (V) curves can be found in Fig. 2.

It should be first noted that the photovoltaic results obtained with [PF2:PC₇₁BM] are slightly lower than the one already published with this blend [32]. This can be due either to batch to batch variation often observed in polymer-based OSCs or to the device structure used in the present work. Indeed, we used ZnO instead of PEIE (polyethylenimine ethoxylated) in our inverted structure. This choice was made to avoid the sample-to-sample variation often observed when using PEIE. The open-circuit voltage is larger for the [PF2:EH-IDTBR] OSC reaching almost 1.1 V compared to 0.75 V for the [PF2:PC₇₁BM] blend. This was anticipated as V_{oc} increases linearly with the energy difference between the HOMO of the electron-donor and the LUMO of the electron-acceptor (Fig. 1b)) [46]. Nevertheless, the V_{oc} difference between the two blends is 0.35 V while the measured LUMO offset for the two acceptors is only 0.2 eV. This discrepancy could be due to the uncertainty in the LUMO level determination relying on the HOMO measured by CV and the optical gap or to different energy-losses in the blends. On the

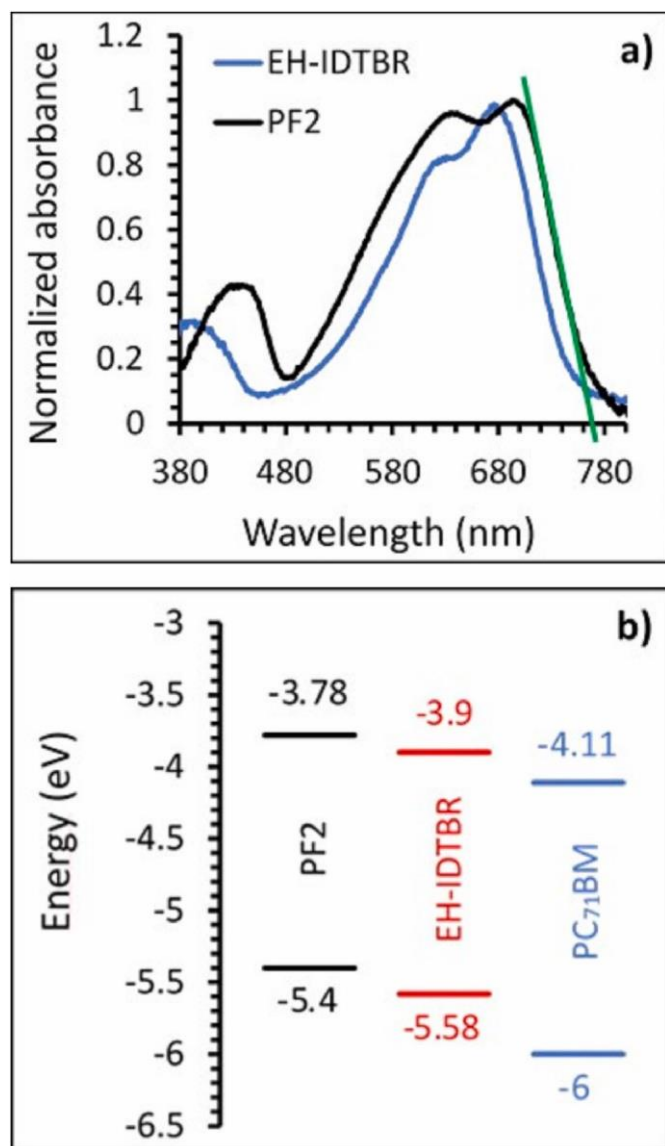


Fig. 1. a) Normalized absorbance spectra in thin film for PF2 (black line) and EH-IDTBR (blue line). b) Frontier energy levels for the active-layer materials.

Table 1

Photovoltaic parameters of the [PF2:PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR] ([1:1.5]) OSC devices, measured on 12 mm² photodiode area in the inverted structure and under the standard illumination (AM 1.5 G, 100 mW/cm²). The PCE value between parentheses is the average efficiency measured on at least eight different photodiodes and the standard deviation.

Blend	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
[PF2:PC ₇₁ BM]	0.75	15.0	74.4	8.4 (8.0 ± 0.3)
[PF2:EH-IDTBR]	1.07	10.1	54.4	5.9 (5.6 ± 0.2)

contrary, both the short-circuit current density (J_{sc}) and the fill factor (FF) are significantly smaller for the [PF2:EH-IDTBR] OSC despite device intensive optimization. As seen in Fig. 1, PF2 and EH-IDTBR are absorbing in the same wavelength-range but the blend was chosen according to interesting preliminary results regarding the device stability (a relative loss in PCE lower than 10% after 300 h continuous illumination for encapsulated devices [43]).

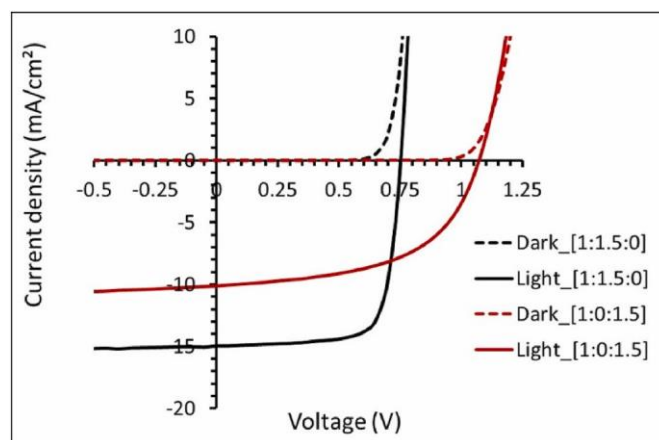


Fig. 2. (J–V) characteristics of the [PF2:PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR] photovoltaic devices measured on 12 mm² photodiode area in the inverted structure and under the standard AM 1.5 G (100 mW/cm²) illumination.

Nevertheless, the almost one third relative decrease observed for J_{sc} and FF when using the NFA can not only be explained by non-complementary absorption spectra.

The usually high PCE observed with PF2 as electron donor material, naturally arises from the mainly face-on orientation of PF2 backbones [39]. The thin film morphologies of the [PF2:PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR] blends have been analyzed by GIWAXS. As seen in Fig. 3, both blends displayed equivalent structure and morphology of PF2 domains than neat polymer ones. In particular, a lamellar periodicity of 22–23 Å associated to an around 10 nm correlation length and a mixed face-on/edge-on morphology with a high proportion of face-on (orange and blue labels respectively) is observed for every blend. Patterns moreover contained the characteristic scattering signatures of the domains of the acceptor, consisting in a broad scattering maximum around 4.7 Å for PC₇₁BM and a sharp reflection at ca. 17.4 Å for EH-IDTBR. Therefore, no major change in morphology is observed when EH-IDTBR is used as electron-acceptor instead of PC₇₁BM.

To further investigate the blend electronic properties, we measured the blend electron mobility both in the substrate plane (using organic field effect transistors or OFETs) and in the direction perpendicular to the substrate plane (using space charge limited current or SCLC diodes). The electron mobility calculated from the electrical characteristics on [1:1.5] [D:A] blends can be found in Table 2. While the in-plane electron mobility is rather high for every blend, the out-of-plane electron mobility is significantly lower when using the NFA. This low electron mobility (around 1×10^{-4} cm²/Vs) in [PF2:EH-IDTBR] blends in the direction of interest for the photovoltaic performances is in-line with the low J_{sc} and low FF measured when using the NFA. Such a low electron mobility perpendicular to the electrodes obviously points at a charge extraction limitation issue with these NFA-based OSCs.

In order to test device stability, we used a white-light LED allowing a light intensity of 100 mW/cm². The OSC were continuously illuminated using this LED inside the glove-box in a N₂ atmosphere. Then (J–V) curves under standard illumination conditions (AM 1.5G 100 mW/cm²) are measured to extract the photovoltaic parameters. Fig. 4 shows the light spectrum of both light-sources used for accelerated photo- degradation (LED) and the standard AM1.5G photovoltaic characterization. As seen in Fig. 4, even if the integrated light power is the same (100 mW/cm²), the LED source is much more intense in the active layer wavelength absorption range. We expected therefore to observe a photo- degradation in a reasonable time-scale using the LED source.

The normalized power conversion efficiency for both blends is plotted in Fig. 5 versus the LED continuous illumination time.

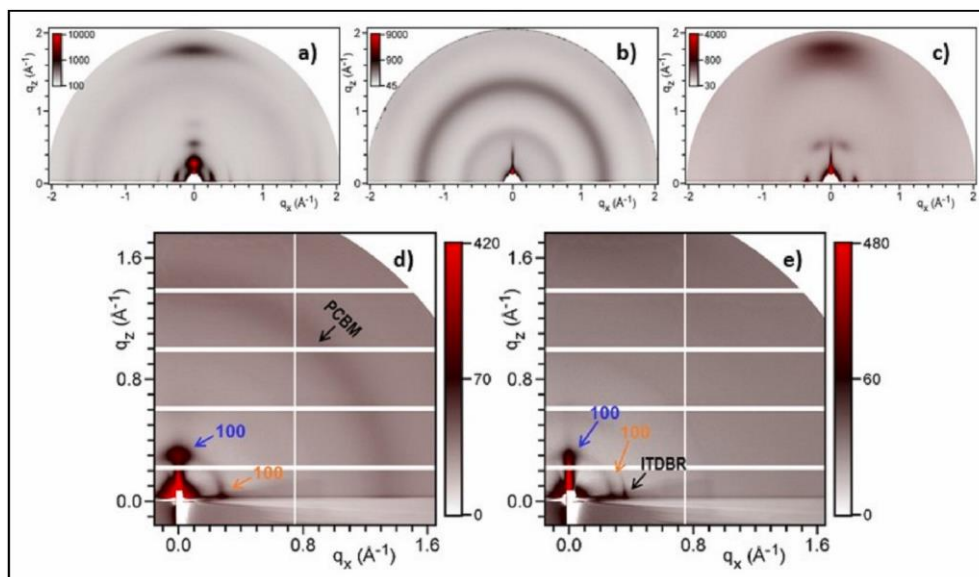


Fig. 3. GIWAXS patterns for pure materials (top) and binary blends (bottom). Top line: a) PF2, b) PC₇₁BM and c) EH-IDTBR. Bottom line: d) [PF2:PC₇₁BM] [1:1.5] and e) [PF2:EH-IDTBR] [1:1.5].

Table 2

Electron mobility in the substrate plane (OFET) and in the direction perpendicular to the substrate (SCLC) for [PF2:PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR] blends.

Blend	$\mu_{\text{e OFET}}$ (cm ² /Vs)	$\mu_{\text{e SCLC}}$ (cm ² /Vs)
[PF2:PC ₇₁ BM]	$(9.5 \pm 2.0) \times 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
[PF2:EH-IDTBR]	$(6.0 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$

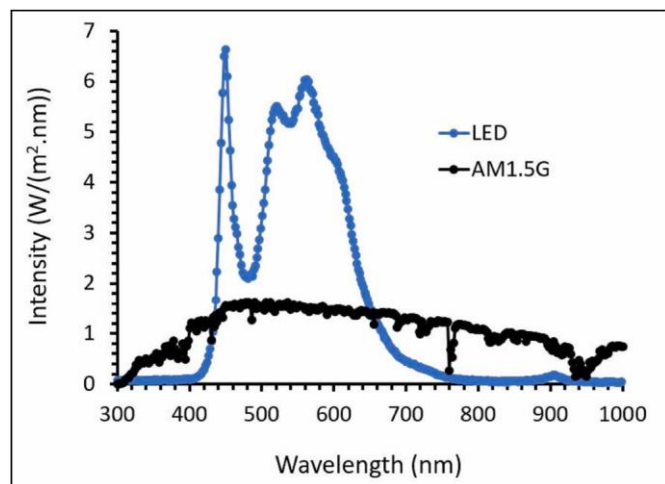


Fig. 4. White LED light source spectrum (blue line) versus standard solar spectrum AM1.5 G (100 mW/cm²) (black line).

Under continuous LED illumination, the OSCs behaved very differently. For the [PF2:PC₇₁BM] blend, a marked and continuous photo degradation is observed. 80% of the initial PCE is reached in only 40 min using accelerated photo-degradation on [PF2:PC₇₁BM] OSCs. On the contrary, after an initial small decrease in PCE during the first 40 min, the [PF2:EH-IDTBR] shows no measurable photo degradation, even after more than 3 h of continuous LED illumination.

In an attempt to obtain higher efficiencies and a measurable increased stability, we further tried to use ternary blends, either with a very small proportion of PC₇₁BM or of NFA or with the same proportion of PC₇₁BM and

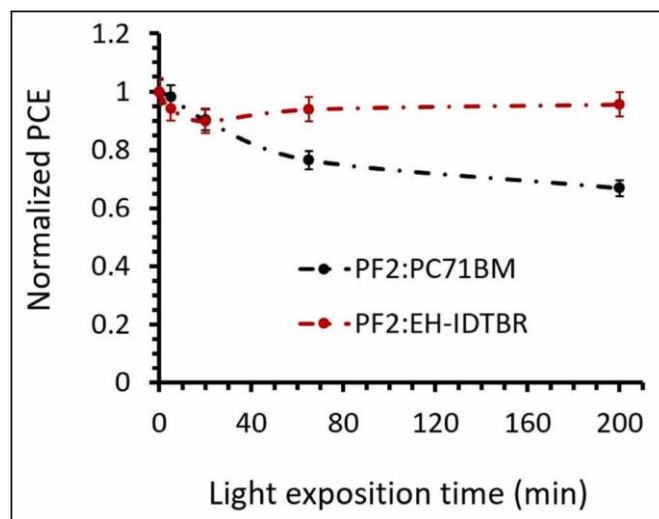


Fig. 5. Normalized value of the power conversion efficiency under accelerated continuous illumination of the [PF2:PC₇₁BM] and [PF2:EH-IDTBR] OSC devices using the white light LED source.

NFA but keeping in each case the [D:A] mass ratio constant. The variation of the photovoltaic parameters as a function of the added proportion of the EH-IDTBR to the binary blend [PF2: PC₇₁BM] is represented in Fig. 6 (Fig. S1 and Table S1 in the supporting information). Fig. 6a) shows a linear increasing tendency of V_{oc} with the increase of EH-IDTBR content and the V_{oc} values of the ternary blends are between those of the two binary blends. Devices exhibited a decreasing J_{sc} , FF, and PCE in the ternary blends followed then by their increase in [PF2:EH-IDTBR] blend (Fig. 6b,c,d)). This tendency is also observed when probing the electron mobility by SCLC as a function of the EH-IDTBR content (Table S3). Indeed, $\mu_{\text{e SCLC}}$ decreases in [PF2: PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends when the EH-IDTBR content increases from 3×10^{-3} cm²/Vs for [1:1.5:0] down to 3.2×10^{-5} cm²/Vs for [1:0.1:1.4] and it increases back for the [1:0:1.5] ratio reaching 1.1×10^{-4} cm²/Vs. The highest PCE using [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends was obtained with the [1:1.4:0.1] mass ratio (PCE of 6.8%). Then the V_{oc} is slightly higher than with [PF2:PC₇₁BM] (0.86 V compared to 0.75 V) but the J_{sc} and the FF decrease substantially (from 15.0

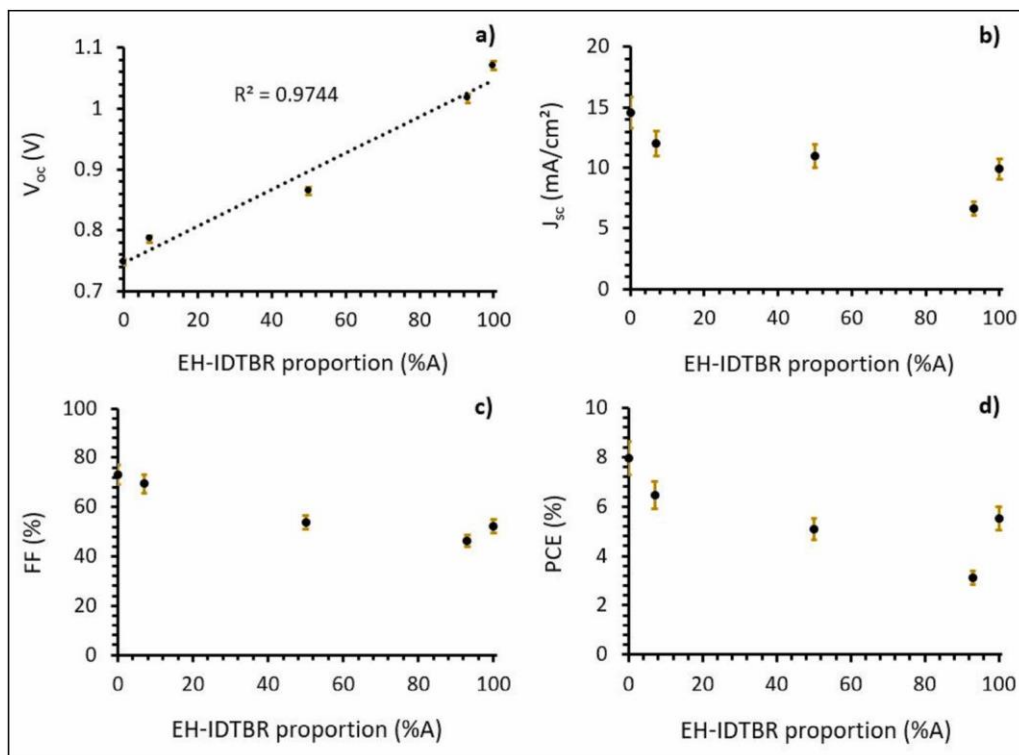


Fig. 6. Photovoltaic parameters variation as a function of the EH-IDTBR content (for the electron acceptor part) in [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] devices.

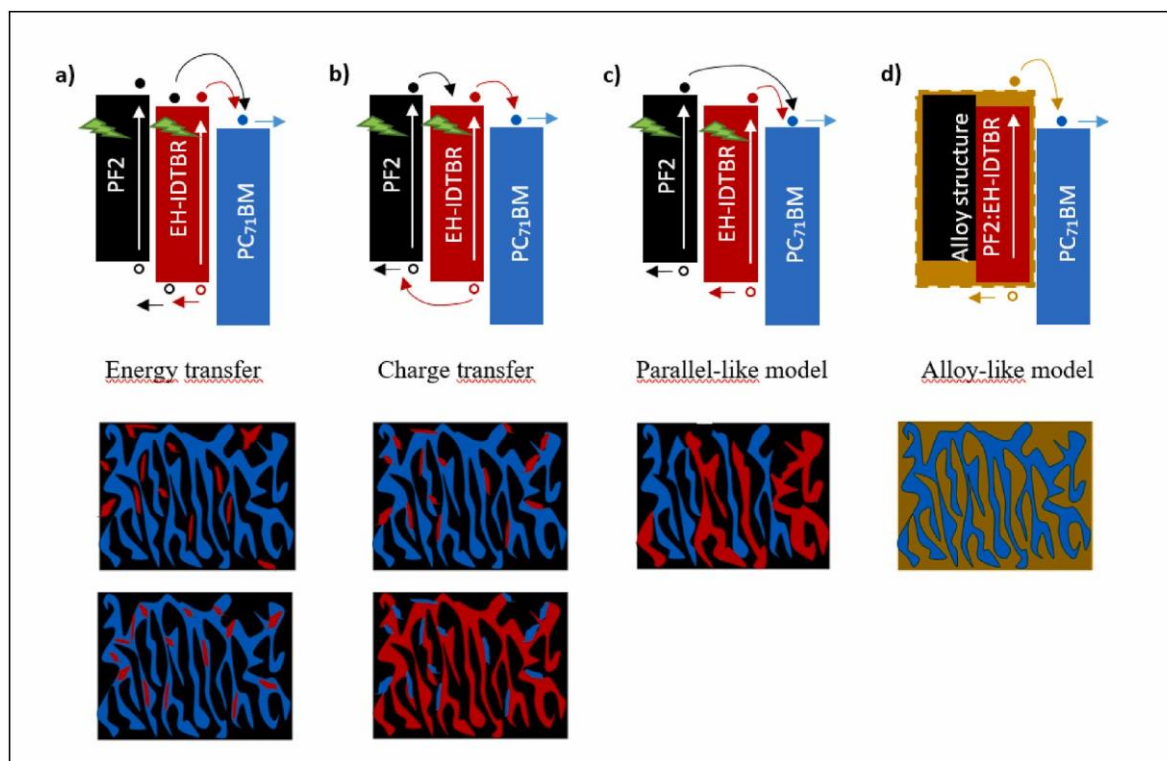


Fig. 7. Working mechanisms of the ternary BHJ blend (top) and the corresponding schematic morphology (bottom). a) represents the energy transfer mechanism, where it was assumed that PF2 and EH-IDTBR absorbed light to generate excitons. The energy can be transferred from PF2 to EH-IDTBR. The third component (EH-IDTBR) could be embedded in PF2 or PC₇₁BM. b) represents the charge transfer mechanism, where it was assumed that PF2 and EH-IDTBR absorbed light to generate excitons. The exciton-dissociation could take place at the PF2:EH-IDTBR or at the EH-IDTBR:PC₇₁BM interface. The third component is located at the interface between the PF2 and PC₇₁BM for low EH-IDTBR content ternary blends or at the interface between PF2 and EH-IDTBR for high EH-IDTBR content ternary blend. c) represents the parallel-like model where the miscibility between the three components is low. d) represents the alloy-like model where it was assumed that PF2 and EH-IDTBR formed an alloy.

to 12.3 mA/cm² and from more than 74 to less than 71%) when using the low EH-IDTBR content ternary blend.

The photovoltaic process in the ternary blend is governed by one of the four fundamental mechanisms, as shown in Fig. 7 [8,47,48]. The working mechanism is mainly related to the location of the third component against the host donor and acceptor and it could: (a) be fully embedded in the host donor or acceptor phase, (b) be at the interface between the host donor and acceptor phases, (c) forms a separated phase, and (d) forms an alloy phase with either the donor or acceptor. In addition, varying the content of the third component can have an influence on the active-layer optical index and consequently on the distribution of the photogenerated excitons [49]. In the case (a), two possibilities are represented for low EH-IDTBR content, depending on if it is fully embedded in the donor (PF2) or acceptor (PC₇₁BM) phase. The high EH-IDTBR content will be schematically obtained by changing the red phase into the blue one and vice-versa. In case a), we assumed that PF2 and EH-IDTBR are the main light-absorbing materials and that an energy transfer that can occur between PF2 and EH-IDTBR.

The energy is transferred from the energy donor to the energy acceptor through the Dexter or Forster resonance energy transfer (FRET) mechanism [50], which requires the overlap between the emission of the energy donor and the absorption of the energy acceptor. This overlap is partially obtained in our case as shown in the supporting informations (Fig. S4). The energy transfer mechanism should be characterized by a continuous and almost linear increase of V_{oc} as a function of the EH-IDTBR content as observed here (Fig. 6a)). Further, J_{sc} should increase as a function of the EH-IDTBR content if this mechanism dominates but only if the light-absorption ranges of the two main absorbing materials are complementary [51]. This is not the case in the present study (Fig. 1a)) and the observed decrease of J_{sc} (Fig. 6 b)) when the EH-IDTBR content increase is still compatible with the energy-transfer case.

The case b) is the charge transfer mechanism where the third component is located at the interface of the host matrix. Two extreme cases are represented for the schematic morphology depending if EH-IDTBR is the third low-content component in a PF2:PC₇₁BM matrix or if PC₇₁BM is the third low-content component in a PF2:EH-IDTBR matrix. In both cases, V_{oc} will be pinned to the lowest value measured in binary blends (here PF2:PC₇₁BM). Indeed, the electrons and holes are likely transferred to the material with the lowest LUMO and the highest HOMO, respectively, before the charge recombination. The V_{oc} , which is determined by the difference between these two energy levels [46], is expected to be pinned to the smallest value between those of the binary blends [52]. According to Fig. 6a), this is obviously not the case in the present study and the charge-transfer mechanism is probably not the dominant one.

When the three components are not miscible and form their own domains in the ternary blend, the parallel-like mechanism (Fig. 7c)) could dominate. The ability of one material to dissolve another can be predicted based on their Hansen solubility parameters (HSPs) (dispersive solubility parameter (δ_D), the polar solubility parameter (δ_P), and the H-bonding solubility parameter (δ_H)) [48,53]. The relative energy difference (RED) between two materials allows determining their tendency to dissolve each other [54]. The related results as well as the relations used in the calculation are mentioned in Table S4. A RED <1 was obtained for PF2 with both PC₇₁BM and EH-IDTBR which indicates that PF2 has a high affinity for the two acceptors. In order to evaluate the miscibility between the three materials, the Flory–Huggins interaction parameter (χ) was estimated from the Hansen solubility parameters [48, 55] (see Table S5). The miscibility is expected to be good when $\chi < 0.3$ [56]. Here, good miscibility between the three materials was obtained with χ of 0.11, 0.03, and 0.10 for PF2:PC₇₁BM, PF2:EH-IDTBR, and PC₇₁BM:EH-IDTBR, respectively. The parallel-like configuration (Fig. 7c)) is therefore not expected in our case.

Otherwise, an alloy-like morphology formation between two miscible acceptors (or donors) in D:A₁:A₂ (or D₁:D₂:A) ternary blend was reported, showing a linear evolving of V_{oc} with the third component proportion and an enhanced J_{sc} and FF [57–59]. In Fig. 7d), we assumed the alloy formation between PF2 and EH-IDTBR according to the lowest Flory-Huggins parameter

for the PF2:EH-IDTBR blend. When the EH-IDTBR content is high, such alloy formation is in-line with the experimental data even though J_{sc} and FF are decreasing in our case (Fig. 6 b) and d)) when the proportion of EH-IDTBR increases.

In general, no mechanism really dominates in ternary blends and a mixture of the different mechanism takes place [48,60,61]. We can just rule out the charge-transfer mechanism and the parallel-like mechanism in our case. Further, according to solubility parameters, EH-IDTBR is most likely embedded in PF2.

The device stability is slightly improved for the low-EH-IDTBR content ternary blend as shown in Fig. 8 (blue discontinuous line) representing the evolution of the PCE as a function of the LED illumination time for the different blends. Therefore, the lower PCE in [1:0.1:1.4] [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blend (Fig. 6d)) is not compensated by a substantially increased device stability (discontinuous line in purple) and a small proportion of EH-IDTBR is not the best compromise. From this study, it appears that the best blend to obtain a good stability with a reasonable efficiency is the [PF2:EH-IDTBR] with a PCE in the 6% range and a limited photo-degradation, even in harsh conditions.

To investigate the charge carriers' recombination processes, the dependence of J_{sc} and V_{oc} of [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends with the mass ratio of [1:1.4:0.1] and [1:0.1:1.4] at various incident light intensities (P_{in}) were studied before and after photo-degradation (Fig. 9). At the short circuit conditions, the J_{sc} follows the power-law dependence with the light intensity in the log-log scale represented by $J_{sc} \propto (P_{in})^\alpha$. Where the power (α) refers to the dominant recombination mechanism in the solar cells. The deviation of α from unity indicates that J_{sc} is no more linearly depending on the light intensity [62]. In this case, the second-order bimolecular recombination is the dominant mechanism [63–66]. Whereas, if the dependence of J_{sc} on the light intensity (P_{in}) is linear with $\alpha \approx 1$, the bimolecular recombination is weak, leading to a quick charge carriers extraction in short-circuit conditions. Then, the recombination of charge carriers' is dominated by the first-order monomolecular recombination processes, including either Shockley-Read-Hall (SRH) recombination or geminate recombination [67]. Here, the fitting of the data yields $\alpha \approx 0.9$ in both [1:1.4:0.1] and [1:0.1:1.4] mass ratios of [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blend, before photo-degradation (Fig. 9a), indicating non-negligible bimolecular recombination losses, which is moreover not strongly affected by the photo-degradation process (Fig. 9c). Furthermore, in the open-circuit conditions, the light intensity dependence of V_{oc} in semi-log scale is represented with the following relation [68]:

$$V_{oc}(P_{in}) = n(KT/q) \ln(P_{in}) + C$$

Where K is the Boltzmann constant, T is the temperature, q is the elementary charge, C is a constant, and n is the ideality factor. Indeed, n is an indication of the main recombination mechanisms present in a solar cell. The ideality

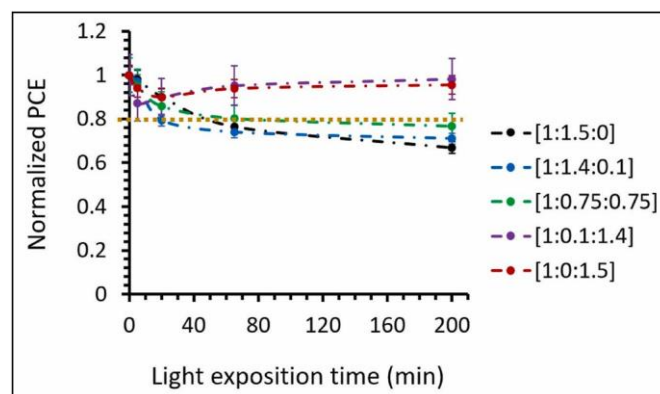


Fig. 8. Normalized power conversion efficiency (PCE) versus the LED exposition time for the different [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends investigated.

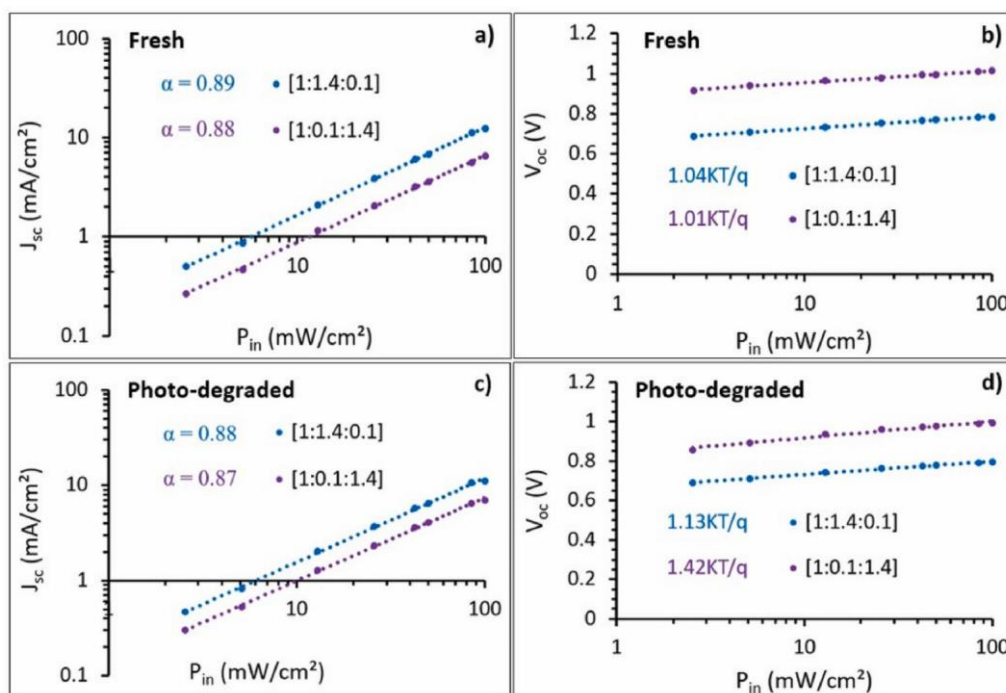


Fig. 9. Light intensity (P_{in}) dependence of short-circuit current (J_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}), respectively, a) and b) before photo-degradation, c) and d) after photo-degradation. Measurements were performed on 12 mm² photodiode area in the inverted structure.

factor (n) is close to 1 if the bimolecular recombination mechanism dominates, while $1 < n < 2$ is observed when charge carriers' losses are dominated by the trap-assisted recombination mechanism [69]. Before photo-degradation, ideality factors (n) of 1.04 and 1.01 were obtained for [1:1.4:0.1] and [1:0.1:1.4] mass ratios of [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blend, respectively. That refers to a dominating bimolecular recombination process in open-circuit conditions. However, n deviates from unity after photo-degradation, where [PF2: PC₇₁BM:EH-IDTBR] [1:1.4:0.1] blend shows a moderate increase of n reaching 1.13, which reveals the increases of trap-assisted recombination losses. The photo-degradation increases substantially the ideality factor in the high EH-IDTBR content ternary blend up to 1.42. Practically, for this blend, there is a change in the main charge-carrier recombination mechanism from bimolecular to trap-assisted in open-circuit conditions. Nevertheless, this high EH-IDTBR content ternary blend presents a much better photo-stability of the PCE. We could intuitively anticipate that the apparition of a large quantity of charge-carriers traps after photo-degradation could lead to a PCE degradation but it is obviously not the case in our system.

In order to better understand the observed degradation, atomic force microscopy (AFM) was performed close to the top electrode of fresh and LED illuminated samples for 3 h. Fig. 10 represents typical AFM topography images on ternary blends with a very small amount of one of the electron-acceptors. For fresh devices, the RMS is similar for both compositions and there is no marked difference in the domain sizes. After continuous LED illumination, PCBM rich devices shows a significant roughness increase with an apparent increase in domain size. EH-IDTBR-rich devices show the opposite behavior with a roughness reduction as well as a slight diminution in domain-size. This unexpected trend for EH-IDTBR-rich devices has been confirmed on several different samples and is reproducible. There seems to be a correlation between an observable morphology change toward larger domains and a higher roughness and the degradation of photovoltaic performances in PCBM rich samples while the roughness diminution and no appearance of large domains appears in similar time and temperature range

in EH-IDTBR rich samples. We should however keep in mind that AFM measurements were performed close to the top electrodes and that surface morphology changes could be different below the top electrode. Electron mobility in the direction perpendicular to the substrate has been measured on fresh and photo-degraded electron-only diodes with the [1:1.4:0.1] and [1:0.1:1.4] [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends. Ageing conditions were the same as for the AFM measurements. The PC₇₁BM rich blend shows an electron mobility measured by SCLC divided by a factor of two after ageing. On the contrary, $\mu_{e, SCLC}$ is multiplied by roughly two after ageing in EH-IDTBR rich diodes (Table S3) but stays lower than in [1:1.4:0.1] fresh or aged diodes.

4. Conclusion

Our study highlights the impact of electron acceptor on the efficiency and stability of their respective solar cells when blended with a fluorinated electron-donor polymer called PF2. Using the fullerene derivative (PC₇₁BM) as electron acceptor, the power conversion is high but the device stability in harsh illumination conditions is significantly reduced. Using a NFA (EH-IDTBR), the power conversion efficiency is lowered but the device stability in the same conditions is highly improved. We have demonstrated, on the one hand, that using EH-IDTBR instead of PC₇₁BM did not change the preferred face-on orientation of PF2 that was responsible for the high out-of-plane hole mobility and efficiency for [PF2:PC₇₁BM] blends. On the other hand, we measured a lower out-of-plane electron mobility in [PF2:EH-IDTBR] blends in-line with the lower efficiency.

In order to achieve the best high efficiency/stability compromise, we tried to use ternary [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends. In our case, this approach did not lead to better results than the [PF2:EH-IDTBR] binary blends. Experimentally, we observed a lowering of the power conversion efficiency when adding EH-IDTBR in the blends. For high EH-IDTBR contents (more than 90% of the relative acceptor proportion), the stability is highly improved and accompanied by a change in the main charge-carrier recombination mechanism from bimolecular before photo-degradation to trap-assisted after photo-degradation. For the same samples, we observed after photo-

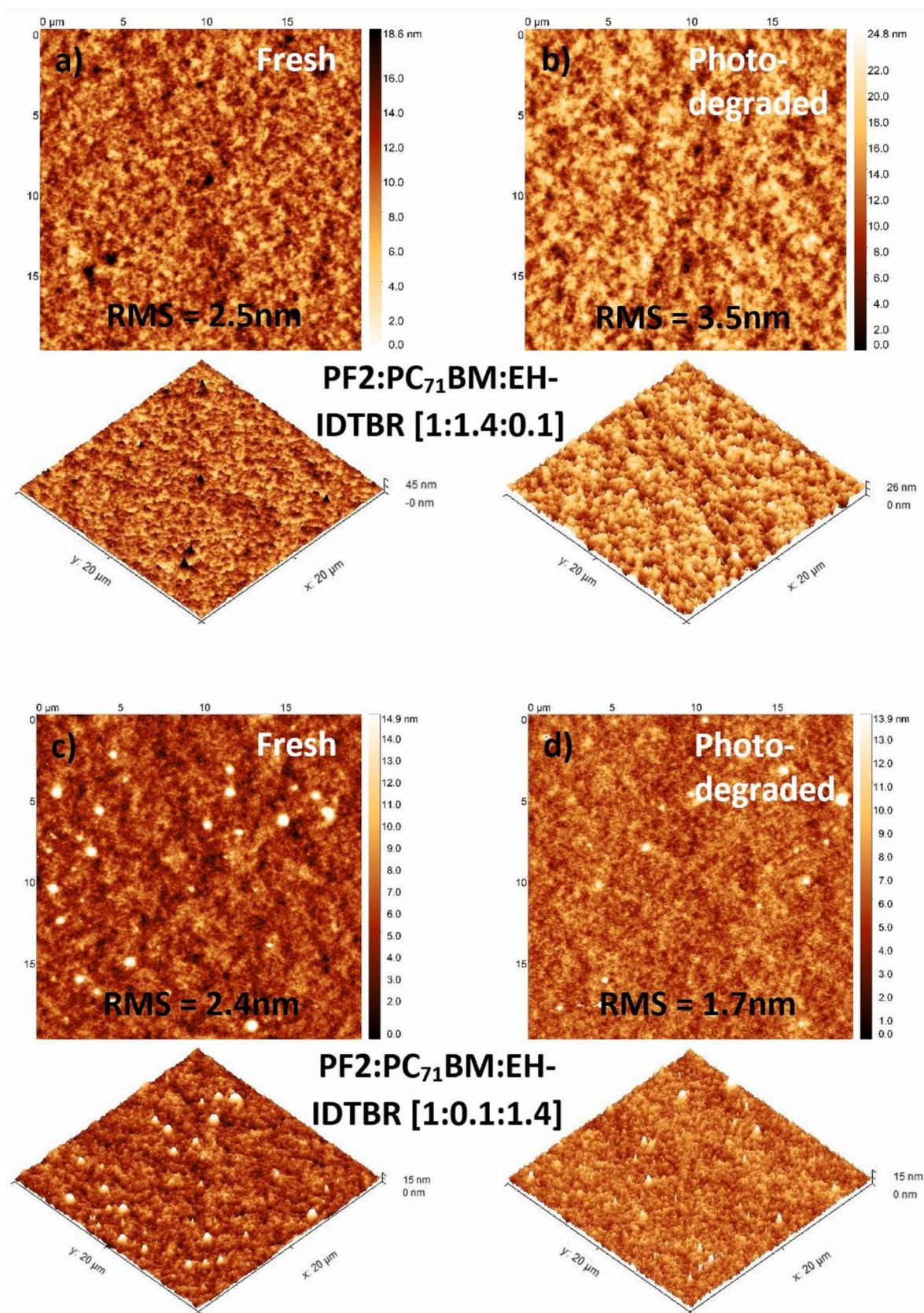


Fig. 10. Atomic force microscopy (AFM) topography images (20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) before degradation a) and c) and after LED continuous illumination for 3 h b) and d) for [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] devices with [1:1.4:0.1] and [1:0.1:1.4] mass ratio, respectively. RMS stands for Root Mean Square rugosity.

degradation a diminution of the roughness without any extension of the domains size and an increase of the electron mobility perpendicular to the substrate. For all other samples (with a relative EH-IDTBR content lower than 90% of the acceptor content) the main charge-carrier recombination mechanism is unchanged but the roughness and the domain-size is increased. It seems therefore that the main charge-carrier mechanism has a limited impact on the device stability. Thus, the stability could be linked to the device nano-morphology that impacts the electron mobility in the direction of interest for photovoltaic applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Pohang Accelerator Laboratory (PAL) for giving us the opportunity to perform a part of the GIWAXS measurements, MEST and POSTECH for supporting these experiments, Dr Hyungju Ahn for adjustments and help, and other colleagues from the 9A USAXS beamline for assistance. We thank SOLEIL synchrotron for giving us the opportunity to perform the other GIWAXS measurements, Dr. Arnaud Hemmerle for adjustments and help, N. Aubert and other colleagues from SIRIUS beamline and SOLEIL for assistance.

The authors thank Dr. U. Vongsaysy from the company Armor and Dr. G. Wantz from the laboratory IMS for fruitful discussions.

The authors also thank the MATRIX SFR of the University of Angers and specifically the CARMA platform for the availability of the AFM.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106549>.

References

- [1] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, et al., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature* 376 (1995) 498–500, <https://doi.org/10.1038/376498a0>.
- [2] J. Song, L. Zhu, C. Li, J. Xu, H. Wu, X. Zhang, et al., High-efficiency organic solar cells with low voltage loss induced by solvent additive strategy, *Matter* 4 (2021) 2542–2552, <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.06.010>.
- [3] Y. Liu, C.-C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. (Michael) Yang, H. Zhou, et al., Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3356, <https://doi.org/10.1038/srep03356>.
- [4] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, et al., Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5293, <https://doi.org/10.1038/ncomms6293>.
- [5] Z. Zheng, S. Zhang, J. Zhang, Y. Qin, W. Li, R. Yu, et al., Over 11% efficiency in tandem polymer solar cells featured by a low-band-gap polymer with fine-tuned properties, *Adv. Mater.* 28 (2016) 5133–5138, <https://doi.org/10.1002/adma.201600373>.
- [6] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, C. Zhang, T. Lau, G. Zhang, et al., Fused benzothiadiazole: a building block for n-type organic acceptor to achieve high-performance organic solar cells, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1807577, <https://doi.org/10.1002/adma.201807577>.
- [7] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, et al., Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule* 3 (2019) 1140–1151, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>.
- [8] L. Lu, M. Kelly, W. You, L. Yu, Status and prospects for ternary organic photovoltaics, *Nat. Photonics* 9 (2015) 491–500, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.128>.
- [9] R. Yu, H. Yao, Y. Cui, L. Hong, C. He, J. Hou, Improved charge transport and reduced nonradiative energy loss enable over 16% efficiency in ternary polymer solar cells, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1902302, <https://doi.org/10.1002/adma.201902302>.
- [10] S. Dai, S. Chandrabose, J. Xin, T. Li, K. Chen, P. Xue, et al., High-performance organic solar cells based on polymer donor/small molecule donor/nonfullerene acceptor ternary blends, *J. Mater. Chem.* 7 (2019) 2268–2274, <https://doi.org/10.1039/C8TA11637G>.
- [11] S. Chen, T. Yan, B. Fanady, W. Song, J. Ge, Q. Wei, et al., High efficiency ternary organic solar cells enabled by compatible dual-donor strategy with planar conjugated structures, *Sci. China Chem.* 63 (2020) 917–923, <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9736-6>.
- [12] X. Ma, Q. An, O.A. Ibraikulov, P. L'evêque, T. Heiser, N. Leclerc, et al., Efficient ternary organic photovoltaics with two polymer donors by minimizing energy loss, *J. Mater. Chem.* 8 (2020) 1265–1272, <https://doi.org/10.1039/C9TA12025D>.
- [13] M.-A. Pan, T.-K. Lau, Y. Tang, Y.-C. Wu, T. Liu, K. Li, et al., 16.7%-efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and phase purity, *J. Mater. Chem.* 7 (2019) 20713–20722, <https://doi.org/10.1039/C9TA06929A>.
- [14] C. Zhang, P. Jiang, X. Zhou, S. Feng, Z. Bi, X. Xu, et al., Efficient ternary organic solar cells with a new electron acceptor based on 3,4-(2,2-dihexylpropylenedioxy) thiophene, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 40590–40598, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11128>.
- [15] J. Zhu, G. Cai, P. Xue, B. Jia, C. Zhang, X. Lu, et al., Effects of side chains in third components on the performance of fused-ring electron-acceptor-based ternary organic solar cells, *Energy Fuels* (2021), <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02113>.
- [16] P. Cheng, X. Zhan, Versatile third components for efficient and stable organic solar cells, *Mater. Horiz.* 2 (2015) 462–485, <https://doi.org/10.1039/C5MH00090D>.
- [17] Xu, W., Ma, X., Son, J. H., Jeong, S. Y., Niu, L., Xu, C., et al. Smart Ternary Strategy in Promoting the Performance of Polymer Solar Cells Based on Bulk-Heterojunction or Layer-By-Layer Structure. *Small* n/a, 2104215 <https://doi.org/10.1002/sml.202104215>.
- [18] Y. Wang, F. Wang, J. Gao, Y. Yan, X. Wang, X. Wang, et al., Organic photovoltaics with 300 nm thick ternary active layers exhibiting 15.6% efficiency, *J. Mater. Chem.* C 9 (2021) 9892–9898, <https://doi.org/10.1039/D1TC02748D>.
- [19] C. Li, J. Zhou, J. Song, J. Xu, H. Zhang, X. Zhang, et al., Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells, *Nat. Energy* 6 (2021) 605–613, <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00820-x>.
- [20] Cai, Y., Li, Y., Wang, R., Wu, H., Chen, Z., Zhang, J., et al. A Well-Mixed Phase Formed by Two Compatible Non-Fullerene Acceptors Enables Ternary Organic Solar Cells with Efficiency over 18.6%. *Adv. Mater.* n/a, 2101733 <https://doi.org/10.1002/adma.202101733>.
- [21] Cui, Y., Xu, Y., Yao, H., Bi, P., Hong, L., Zhang, J., et al. Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency. *Adv. Mater.* n/a, 2102420 <https://doi.org/10.1002/adma.202102420>.
- [22] Z. Zheng, J. Wang, P. Bi, J. Ren, Y. Wang, Y. Yang, et al., Tandem organic solar cell with 20.2% efficiency, *Joule* 6 (2022) 171–184, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.017>.
- [23] J. Aldersey-Williams, T. Rubert, Levelised cost of energy – a theoretical justification and critical assessment, *Energy Pol.* 124 (2019) 169–179, <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.10.004>.
- [24] Levelised costs of new generation resources in the annual energy outlook 2021. 25 (2021). https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/electricity_generation.pdf.
- [25] D.C. Jordan, T.J. Silverman, J.H. Wohlgemuth, S.R. Kurtz, K.T. VanSant, Photovoltaic failure and degradation modes, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 25 (2017) 318–326, <https://doi.org/10.1002/pip.2866>.
- [26] Compendium of Photovoltaic Degradation Rates - Jordan - 2016 - Progress in Photovoltaics: Research and Applications - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.2744>.
- [27] C.R. Osterwald, T.J. McMahon, History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: a literature review, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 17 (2009) 11–33, <https://doi.org/10.1002/pip.861>.
- [28] A. Desombre, Methodology for a reliability study on photovoltaic modules, in: W. Palz (Ed.), *Photovoltaic Solar Energy Conference*, Springer Netherlands, 1981, pp. 741–745, https://doi.org/10.1007/978-94-009-8423-3_117.
- [29] G. Mon, *Predicting Electrochemical Breakdown in Terrestrial Photovoltaic Modules*, Undefined, 1984.
- [30] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, et al., Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1253–1267, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>.
- [31] J. Lee, J.-H. Lee, H. Yao, H. Cha, S. Hong, S. Lee, et al., Efficient and photostable ternary organic solar cells with a narrow band gap non-fullerene acceptor and fullerene additive, *J. Mater. Chem.* 8 (2020) 6682–6691, <https://doi.org/10.1039/C9TA14216A>.

- [32] J. Xiao, M. Ren, G. Zhang, J. Wang, D. Zhang, L. Liu, et al., An operando study on the photostability of nonfullerene organic solar cells, *Sol. RRL* 3 (2019) 1900077, <https://doi.org/10.1002/solr.201900077>.
- [33] X. Du, T. Heumüller, W. Gruber, A. Classen, T. Unruh, N. Li, et al., Efficient polymer solar cells based on non-fullerene acceptors with potential device lifetime approaching 10 years, *Joule* 3 (2019) 215–226, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.09.001>.
- [34] Y. Li, X. Huang, K. Ding, H.K.M. Sherif, L. Ye, H. Liu, et al., Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5419, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25718-w>.
- [35] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, Degradation of organic solar cells due to air exposure, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 3520–3530, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.041>.
- [36] T. Heumüller, W.R. Mateker, A. Distler, U.F. Fritze, R. Cheacharoen, W. H. Nguyen, et al., Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 247–256, <https://doi.org/10.1039/C5EE02912K>.
- [37] L.N. Inasaridze, A.I. Shames, I.V. Martynov, B. Li, A.V. Mumyatov, D.K. Susarova, et al., Light-induced generation of free radicals by fullerene derivatives: an important degradation pathway in organic photovoltaics? *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 8044–8050, <https://doi.org/10.1039/C7TA00175D>.
- [38] Q. Burlingame, X. Huang, X. Liu, C. Jeong, C. Coburn, S.R. Forrest, Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination, *Nature* 573 (2019) 394–397, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1544-1>.
- [39] O.A. Ibraikulov, C. Ngov, P. Chavez, I. Bulut, B. Heinrich, O. Boyron, et al., Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances, *J. Mater. Chem.* 6 (2018) 12038–12045, <https://doi.org/10.1039/C8TA04127J>.
- [40] Olzhas A. Ibraikulov, J. Wang, N. Kamatham, B. Heinrich, S. Mery, M. Kohlstedt, et al., ITO-free organic photovoltaic modules based on fluorinated polymers deposited from non-halogenated solution: a major step toward large-scale module production, *Sol. RRL* (2019) 1900273, <https://doi.org/10.1002/solr.201900273>.
- [41] S. Holliday, R.S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S.A. Yousaf, C.B. Nielsen, et al., High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11585, <https://doi.org/10.1038/ncomms11585>.
- [42] H. Cha, J. Wu, A. Wadsworth, J. Nagitta, S. Limbu, S. Pont, et al., An efficient, “burn in” free organic solar cell employing a nonfullerene electron acceptor, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701156, <https://doi.org/10.1002/adma.201701156>.
- [43] J. Lv, Y. Feng, J. Fu, J. Gao, R. Singh, M. Kumar, et al., Energetic disorder and activation energy in efficient ternary organic solar cells with nonfullerene acceptor Eh-IDTBR as the third component, *Sol. RRL* 4 (2020) 1900403, <https://doi.org/10.1002/solr.201900403>.
- [44] A. Wadsworth, R.S. Ashraf, M. Abdelsamie, S. Pont, M. Little, M. Moser, et al., Highly efficient and reproducible nonfullerene solar cells from hydrocarbon solvents, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1494–1500, <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00390>.
- [45] U. Vongsaysy. ARMOR Group. (Personal Communication).
- [46] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, et al., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10 % energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789–794, <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>.
- [47] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, B. Hu, Versatile ternary organic solar cells: a critical review, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 281–322, <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>.
- [48] X. Xu, Y. Li, Q. Peng, Recent advances in morphology optimizations towards highly efficient ternary organic solar cells, *Nano Sel* 1 (2020) 30–58, <https://doi.org/10.1002/nano.202000012>.
- [49] X. Ma, J. Wang, Q. An, J. Gao, Z. Hu, C. Xu, et al., Highly efficient quaternary organic photovoltaics by optimizing photogenerated exciton distribution and active layer morphology, *Nano Energy* 70 (2020) 104496, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104496>.
- [50] J.-S. Ito, T. Goh, X. Li, M.Y. Sfeir, E.A. Bielinski, S. Tomasulo, et al., Polymer bulk heterojunction solar cells employing Forster resonance energy transfer, *Nat. Photonics* 7 (2013) 479–485, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.82>.
- [51] A.A. Mohapatra, V. Tiwari, S. Patil, Energy transfer in ternary blend organic solar cells: recent insights and future directions, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 302–319, <https://doi.org/10.1039/D0EE03170D>.
- [52] T. Ameri, J. Min, N. Li, F. Machui, D. Baran, M. Forster, et al., Performance Enhancement of the P3HT/PCBM solar cells through NIR sensitization using a small-bandgap polymer, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1198–1202, <https://doi.org/10.1002/aenm.201200219>.
- [53] C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook, second ed., CRC Press, 2007 <https://doi.org/10.1201/9781420006834>.
- [54] B. Walker, A. Tamayo, D.T. Duong, X.-D. Dang, C. Kim, J. Granstrom, et al., A systematic approach to solvent selection based on cohesive energy densities in a molecular bulk heterojunction system, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 221–229, <https://doi.org/10.1002/aenm.201000054>.
- [55] D. Leman, M.A. Kelly, S. Ness, S. Engmann, A. Herzing, C. Snyder, et al., In situ characterization of polymer–fullerene bilayer stability, *Macromolecules* 48 (2015) 383–392, <https://doi.org/10.1021/ma5021227>.
- [56] E. Langer, K. Bortel, S. Waskiewicz, M. Lenartowicz-Klik, 3 - Essential quality parameters of plasticizers, in: E. Langer, K. Bortel, S. Waskiewicz, M. Lenartowicz-Klik (Eds.), *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET*, William Andrew Publishing, 2020, pp. 45–100, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46200-6.00003-9>.
- [57] P.P. Khlyabich, B. Burkhart, B.C. Thompson, Efficient ternary blend bulk heterojunction solar cells with tunable open-circuit voltage, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14534–14537, <https://doi.org/10.1021/ja205977z>.
- [58] P.P. Khlyabich, B. Burkhart, B.C. Thompson, Compositional dependence of the open-circuit voltage in ternary blend bulk heterojunction solar cells based on two donor polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9074–9077, <https://doi.org/10.1021/ja302935n>.
- [59] H. Kang, K.-H. Kim, T.E. Kang, C.-H. Cho, S. Park, S.C. Yoon, et al., Effect of fullerene tris-adducts on the photovoltaic performance of P3HT:fullerene ternary blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4401–4408, <https://doi.org/10.1021/am400695e>.
- [60] W. Lee, J.-H. Kim, T. Kim, S. Kim, C. Lee, J.-S. Kim, et al., Mechanically robust and high-performance ternary solar cells combining the merits of all-polymer and fullerene blends, *J. Mater. Chem.* 6 (2018) 4494–4503, <https://doi.org/10.1039/C7TA11382J>.
- [61] K.-N. Zhang, X.-Y. Yang, M.-S. Niu, Z.-C. Wen, Z.-H. Chen, L. Feng, et al., Modulating the morphology and molecular arrangement via the well-compatible polymer donor in multiple working mechanisms intertwined ternary organic solar cells, *Org. Electron.* 66 (2019) 13–23, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.006>.
- [62] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, J.C. Hummelen, Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 38–44, <https://doi.org/10.1002/adfm.200304399>.

Supporting information:

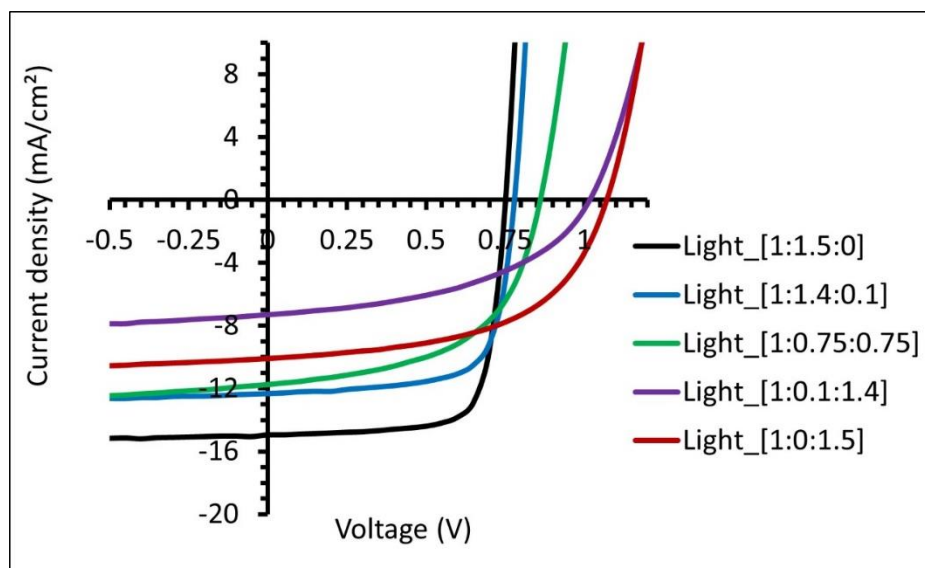


Fig. S1. (J-V) characteristics of the [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] photovoltaic devices measured on 12 mm² photodiode area in the inverted structure and under the standard AM 1.5 G (100 mW/cm²) illumination.

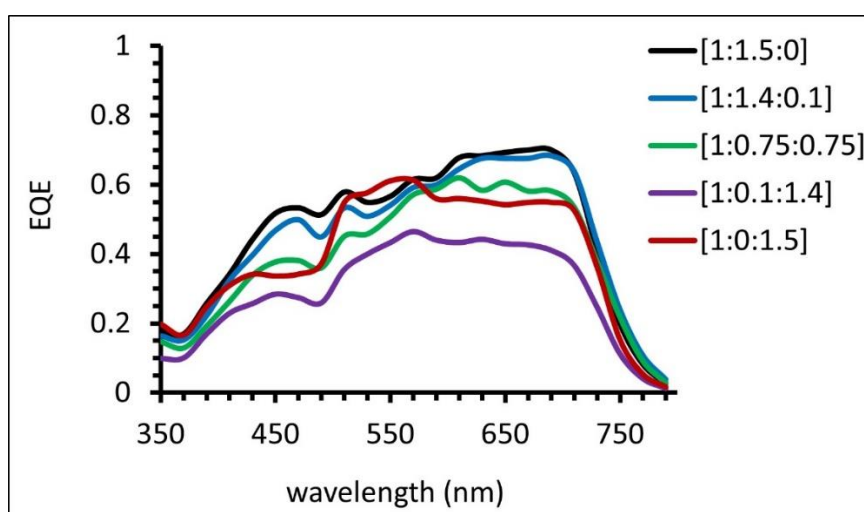


Fig. S2. External quantum efficiency (EQE) spectra for [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] photovoltaic devices in the inverted structure.

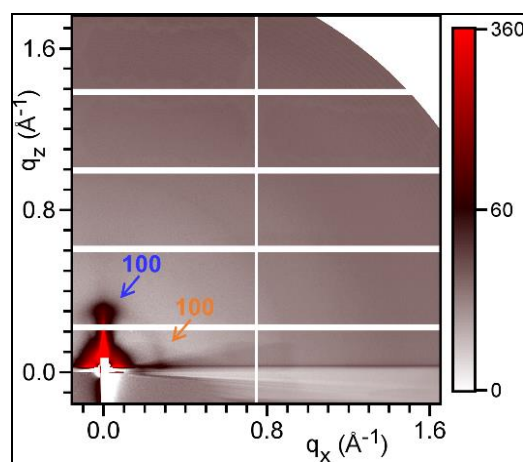


Fig. S3. GIWAXS patterns for PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR [1:0.75:0.75].

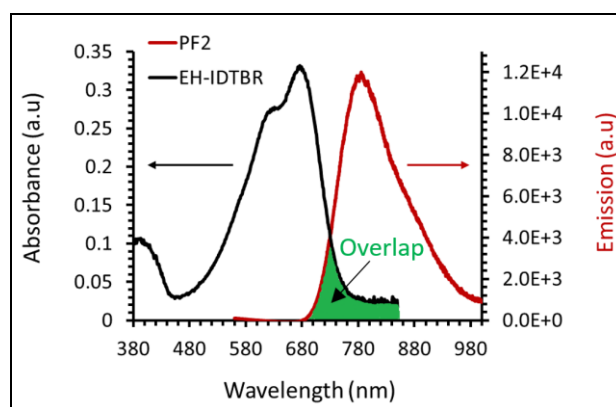


Fig. S4. The overlap between the emission of PF2 and the absorption of EH-IDTBR in the solid state.

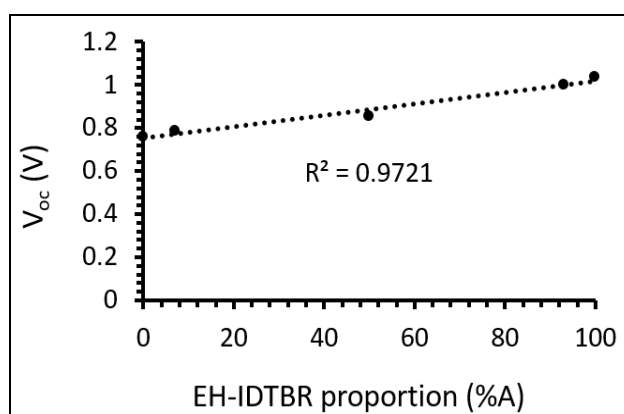


Fig. S5. Open circuit voltage (V_{oc}) variation as a function of the EH-IDTBR content (for the electron acceptor part) in the photo-degraded [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] devices.

[PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blend	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
[1:1.5:0]	0.75	15.0	74.4	8.4 (8.0±0.3)
[1:1.4:0.1]	0.78	12.3	70.9	6.8 (6.5±0.2)
[1:0.75:0.75]	0.86	11.7	54.9	5.6 (5.1±0.4)
[1:0.1:1.4]	1.02	7.3	46.9	3.5 (3.1±0.3)
[1:0:1.5]	1.07	10.1	54.4	5.9 (5.6±0.2)

Table S1: Photovoltaic parameters of the [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] OSC devices, measured on 12 mm² photodiode area in the inverted structure and under the standard illumination (AM 1.5 G, 100 mW/cm²). The PCE value between parentheses is the average efficiency measured on at least eight different photodiodes and the standard deviation.

[PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] Blend	μ_e OFET (cm²/Vs)	μ_e SCLC (cm²/Vs)
[1:1.5:0]	(9.5 ± 2.0) × 10 ⁻⁴	(3.0 ± 0.5) × 10 ⁻³
[1:0.75:0.75]	(3.3 ± 1.6) × 10 ⁻⁵	(7.6 ± 0.9) × 10 ⁻⁵
[1:0:1.5]	(6.0 ± 1.2) × 10 ⁻⁴	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁴

Table S2: Electron mobility in the substrate plane (OFET) and in the direction perpendicular to the substrate (SCLC) for [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends.

[PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] Blend	μ_e SCLC (cm²/Vs) fresh	μ_e SCLC (cm²/Vs) aged
[1:1.5:0]	(3.0 ± 0.5) × 10 ⁻³	-
[1:1.4:0.1]	(1.8 ± 0.6) × 10 ⁻³	(1.0 ± 0.3) × 10 ⁻³
[1:0.75:0.75]	(7.6 ± 0.9) × 10 ⁻⁵	-
[1:0.1:1.4]	(3.2 ± 0.4) × 10 ⁻⁵	(5.0 ± 0.8) × 10 ⁻⁵
[1:0:1.5]	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁴	-

Table S3: Electron mobility in the direction perpendicular to the substrate for fresh and aged [PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR] blends.

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	R_0 (MPa ^{1/2})	R_a (MPa ^{1/2}) with PF2	RED with PF2
PF2	19.15	3.87	2.83	4.0	0	0
PC₇₁BM	20.2	5.4	4.5	7.0	3.09	0.77
EH-IDTBR	18.8	4.4	4.3	6.1	1.71	0.43

Table S4: The three Hansen solubility parameters (HSPs) which define the Hansen space [269] (dispersive solubility parameter (δ_D), polar solubility parameter (δ_P), and H-bonding solubility parameter (δ_H)) and the solubility radius (R_0) of PF2 [160], PC₇₁BM [270] and EH-IDTBR (obtained by Jing WANG from ICube). The radius of interaction (R_a) which represents the distance of PC₇₁BM and EH-IDTBR coordinates (δ_D , δ_P and δ_H) in Hansen space, from the center of the PF2 sphere. R_a was calculated using the relation: $R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ [271]. The calculated relative energy difference (RED) between two molecules defined as the tendency for two molecules to dissolve each other. RED is obtained by dividing R_a on R_0 .

	[PF2:PC ₇₁ BM]	[PF2:EH-IDTBR]	[PC ₇₁ BM:EH-IDTBR]
χ_{12}	0.11	0.03	0.10

Table S5: The Flory–Huggins parameter χ to evaluate the miscibility of PF2 with PC₇₁BM, PF2 with EH-IDTBR and between the two acceptors PC₇₁BM and EH-IDTBR. χ was estimated from HSPs by the relation [123,272]: $\chi_{12} = (v/4RT) [4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2]$, where: v is the molar volume of the solvent (112.6 cm³/mol for o-DCB), R is the gas constant (8.314 cm³MPa/K/mol) and T is the ambient temperature (298K).

***Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de
fullerènes à base de BODIPY.***

5 Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

5.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudions une série de petites molécules acceptrices d'électron appelées BTT, conçues à base de BODIPY (pour BOron-DIPYrromethene) introduit comme cœur central électrodéficient. Contrairement à EH-IDTBR, ces nouvelles petites molécules sont originales et non commerciales. Les matériaux BTT ont été synthétisés à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) par Dr. Fabien CEUGNIET. Le BODIPY est connu par la structure plane et le caractère électroattracteur fort lié au groupement BF_2 déficient en électrons. La présence de huit sites réactifs dans sa structure permet le développement d'un grand nombre de dérivés fonctionnalisés ayant des propriétés électrochimiques et optoélectroniques intéressantes et stables. Cela a permis l'utilisation des BODIPYs dans divers domaines. Ils sont très utilisés dans les recherches biologiques en tant que colorant fluorescent et marqueur stable dans les conditions physiologiques. De plus, l'absorption élevée et ajustable dans l'UV, le visible et le proche infrarouge fait du BODIPY un capteur potentiel.

Les matériaux à base de BODIPY ont été étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique en tant que donneur d'électrons [273–277]. Liu *et al.* [277] ont remplacé le bloc accepteur d'électrons dans le PBDB-T par le motif BODIPY pour concevoir un nouveau polymère donneur d'électrons (PMBBDT) comme le montre la Figure 5.1-a). PMBBDT ayant un fort coefficient d'absorption avec une large bande d'absorption étendue vers le proche infrarouge a été étudié avec deux NFAs, ITIC-2Cl (Famille ITIC) et BTP-2Cl (Famille Y) (Figure 5.1-b, c)). Le mélange PMBBDT:BTP-2Cl a démontré un haut J_{sc} de 21,44 mA/cm^2 et des pertes en énergie (liées aux recombinaisons non-radiatives) faibles. Cependant, le FF est un peu limité ($\approx 60\%$) principalement à cause du déséquilibre entre la mobilité d'électrons et de trous, ce qui mène à un PCE modeste de 9,86%.

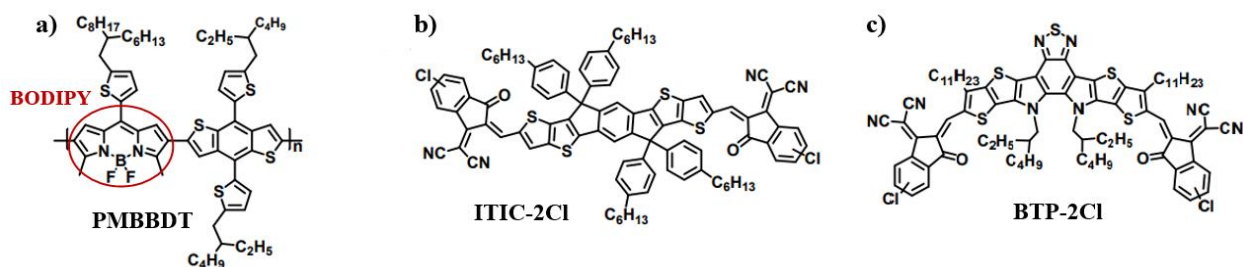


Figure 5.1 : structure chimique de a) polymère donneur d'électron à base de BODIPY (PMBBDT) ; b) et c) deux petites molécules acceptrices d'électrons [277].

Cependant, très peu d'études ont été réalisées sur des accepteurs d'électrons à base de BODIPY. Poe *et al.* [278] étaient parmi les premiers à étudier les matériaux accepteurs d'électrons à base de

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

BODIPY. Ils ont introduit l'unité BODIPY en groupement terminal dans les petites molécules acceptrices d'électron de type « a-d-a » représentées dans la Figure 5.2. Les nouveaux NFA à base de BODIPY ont été étudiés en mélange avec le polymère donneur d'électrons courant (P3HT) et un PCE faible de 1,5% a été obtenu pour le mélange P3HT:BDP-CPDT. La faible efficacité s'explique par le J_{sc} faible ($\approx 3,9 \text{ mA/cm}^2$), dû à la mobilité d'électrons insuffisante de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dans le BDP-CPDT.

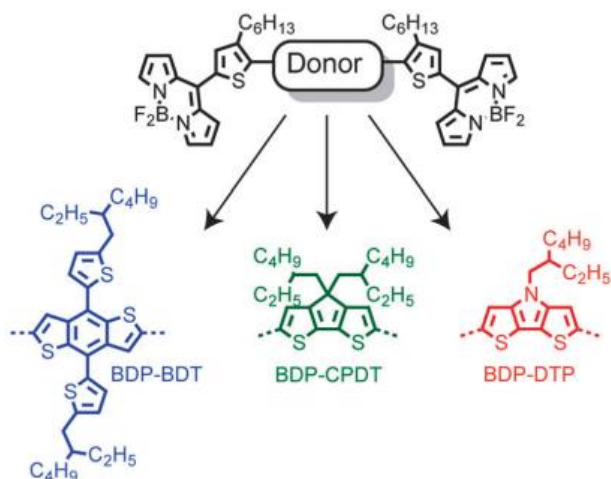


Figure 5.2 : structure chimique des petites molécules acceptrices d'électrons à base de BODIPY, où trois types différents du cœur central riche en électrons sont introduits [278].

Récemment, deux nouveaux NFA en forme d'étoile à base de BODIPY, appelés TBT-1 (3a) et TBT-2 (3b) (Figure 5.3), ont été synthétisés et appliqués en CSOs donnant des rendements intéressants, respectivement de 13,4% et 11,7% [279].

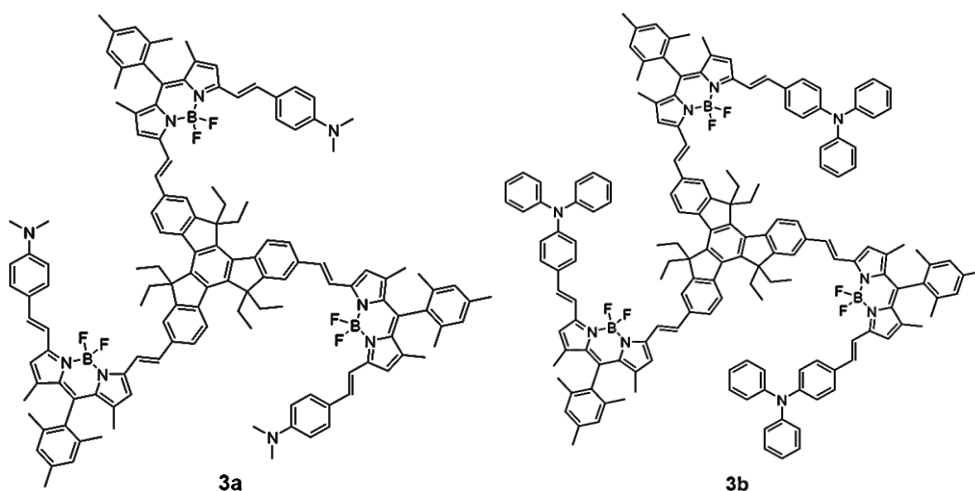


Figure 5.3 : structure chimique en étoile des NFAs à base de BODIPY, TBT-1 (3a) et TBT-2 (3b) [279].

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

La structure chimique des matériaux BTT que montre la Figure 5.4 est inspirée de celle de Y5 (BTP) [280] et ses dérivés halogénées, Y6 (BTP-4F) [20] et Y7 (BTP-4Cl) [281], permettant d'atteindre des efficacités supérieures à 18%, en remplaçant les chaînes solubilisantes linéaires sur le cœur central fusionné de Y6 par des chaînes plus encombrées [208]. En général, les petites molécules de la famille Y ont une structure push-pull de type a-da'd-a, qui a démontré une planéité et un transport de charges intramoléculaire intéressants grâce au cœur central fusionné et plan [282]. La notation « a' » pour le motif accepteur d'électron central indique la nature différente de ce dernier par rapport aux groupements accepteurs terminaux, désignés par « a ». D'abord, nous définissons les motifs identiques entre les petites molécules de la famille Y et de la famille BTT. Dans les deux familles, le groupement terminal attracteur d'électrons « a » est le bloc DCI, très appliqué dans les NFAs les plus performants. Le bloc DCI est connu pour favoriser le transport de charges intermoléculaire π - π . D'autre part, le motif donneur d'électron « d » dans les deux familles de NFA est un thiénothiophène (TT) utilisé pour augmenter la conjugaison du système π . Quant à la chaîne alkyle greffée dessus, elle est là pour améliorer la solubilité de la petite molécule dans les solvants communs.

Le but d'introduire un motif attracteur d'électrons au milieu du cœur central est de créer une région déficiente en charge permettant de moduler l'affinité électronique de la molécule. Le motif « a' » dans la famille Y est le BT couramment utilisé dans la construction des copolymères conjugués à faible bande interdite [29]. Cependant, du fait de ses propriétés optoélectroniques prometteuses, le BODIPY remplace le cœur central (BT) dans la structure des BTTs.

Rappelons qu'en général pour fabriquer des CSOs efficaces, le choix des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons est basé sur des critères : (i) des mobilités de charges élevées, (ii) des spectres d'absorption complémentaires dans la gamme du Vis-NIR et (iii) un écart énergétique favorisant la séparation des excitons et le transfert de charges à l'interface D/A en BHJ. Ainsi, trois séries de BTT seront étudiées BTT-1, BTT-2 et BTT-4. Chacune des séries de BTT-1 et BTT-4 regroupe trois matériaux désignés par la mention «-4X» à la fin (BTT-1(4)-4X), où « X » indique la nature de l'atome introduit (H, F ou Cl) sur les groupements DCI. Les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de ces trois séries de BTT seront examinées. Nous étudierons les matériaux BTT en mélanges binaires avec trois polymères donneurs d'électrons différents, le PF2, déjà étudié avec le h-ITIC et EH-IDTBR, ainsi que le PBDB-T et PM6 (PBDB-TF) qui sont couramment utilisés avec les NFAs, notamment la famille Y [20,201,207–209,280,283]. Mais d'abord la compréhension de l'approche chimique suivie pour la conception des petites molécules BTT est nécessaire.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

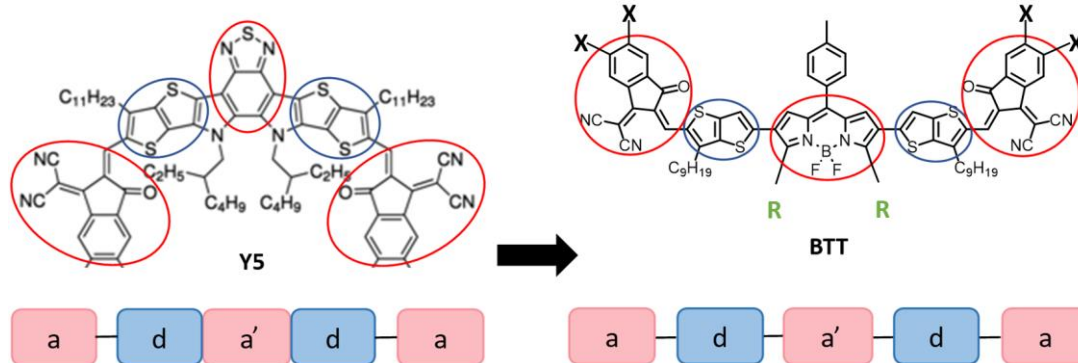


Figure 5.4 : structure chimique de la famille BTT comparée à celle de Y5 rapporté dans la littérature [280]. R représente la chaîne solubilisante et X l'atome inséré (H, F et Cl) sur le groupement DCI.

5.2 Approche chimique pour la conception de la famille BTT :

Le cœur central fusionné et plan (da'd) dans la famille Y permet d'étendre la conjugaison du système π , ce qui décale l'absorption du matériau vers le rouge en diminuant sa largeur de bande interdite [243]. Cependant, une structure fusionnée peut causer la formation de macro-cristaux dus au fort empilement des chaînes π -conjuguées. A cet égard, une nouvelle approche est adoptée pour la synthèse de la famille BTT en introduisant un cœur central non-fusionné d-a'-d, où le pont pyrrole est remplacé par une simple liaison covalente entre le BODIPY et les motifs TT en position 2 et 6.

La conjugaison et la planéité des petites molécules BTT sont assurées néanmoins par des interactions non-covalentes, notamment de types $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{F}\cdots\text{O}$, $\text{S}\cdots\text{O}$. Les chaînes (R) de type alcoxyphényl éthers, dans les séries BTT-1 et BTT-4 (Tableau 5.1), quant à eux, facilitent d'un côté l'introduction sur le BODIPY de l'oxygène pour former les interactions non-covalentes et d'un autre côté, entraînent une gêne stérique pour empêcher la macro-cristallisation. A titre d'exemple, des calculs de DFT (pour : Density Functional Theory) réalisés par Dr. Patrick LEVEQUE sur le BTT-1 ont montré que sa structure est quasi-plane avec des angles de torsion entre les motifs BODIPY (a') et TT (d) de 7° et entre les motifs TT (d) et DCI (a) de $1-2^\circ$ (Figure 5.5).

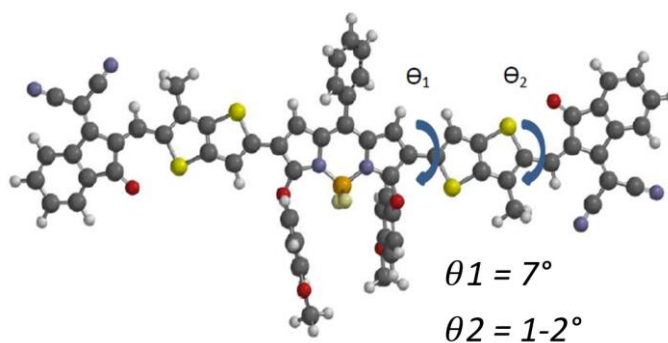


Figure 5.5 : calculs DFT sur le BTT-1 en utilisant le logiciel SPARTAN à l'aide de la fonctionnelle (B3LYP/6-311+G*) dans le vide.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

Le passage de la petite molécule BTT-1 à BTT-2 se fait en remplaçant les chaînes alcoxyphényl éther sur les positions 3 et 5 (ou position α) du motif BODIPY par des chaînes alcoxyphényl comme le montre le tableau 5.1. La Figure 5.6 montre que la suppression de l'oxygène dans la chaîne alcoxyphényl éther implique une variation négligeable des niveaux énergétiques frontières. Le niveau LUMO_{CV} augmente de 0,02 eV et le niveau HOMO_{CV} baisse de 0,04 eV. Par ailleurs, le BTT-4 est obtenu en remplaçant les chaînes alkyles linéaires (C₆H₁₃) dans le BTT-1 par des chaînes alkyles ramifiées (C₄H₉-C₂H₅). Ce changement structurel décale légèrement vers le haut les niveaux LUMO_{CV} et HOMO_{CV}, respectivement de 0,06 eV et 0,02 eV (Figure 5.6). Le même effet sur la HOMO_{CV} de Y6 a été rapporté dans la littérature [207], où le fait de remplacer les chaînes alkyles linéaires par des chaînes ramifiées, sur la position β du thiophène dans le cœur central fusionné, augmente légèrement le niveau HOMO_{CV} de 0,03-0,07 eV. Cependant, l'effet est beaucoup plus marqué sur le niveau LUMO_{CV}, qui a été décalé vers le haut de 0,16-0,17 eV [207]. Ainsi, selon la position des chaînes alkyles sur le cœur central, nous pouvons observer des comportements différents des niveaux d'énergie. Dans notre cas et du point de vue énergétique, le type des chaînes alkyles n'entraîne pas des changements trop prononcés.

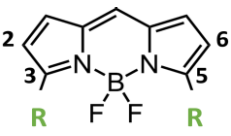
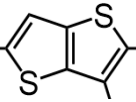
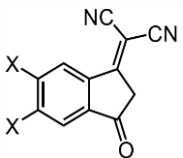
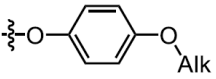
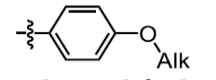
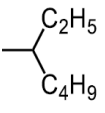
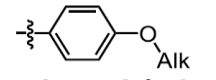
Matériau BTT	BODIPY (a')	TT (d)	DCI (a)	R	Alk	X
BTT-1				 <i>Alcoxyphényl ether</i>	C ₆ H ₁₃	H
BTT-1-4F						F
BTT-1-4Cl						Cl
BTT-4				 <i>Alcoxyphényl</i>		H
BTT-4-4F						F
BTT-4-4Cl						Cl
BTT-2				 <i>Alcoxyphényl</i>	C ₆ H ₁₃	H

Tableau 5.1 : structures chimiques des différents blocs donneurs et accepteurs d'électrons ainsi que les chaînes solubilisantes constituants des matériaux BTT.

A titre de comparaison, la fluoration des groupements DCI dans la petite molécule Y5, a diminué les niveaux d'énergie LUMO_{CV} et HOMO_{CV} de la nouvelle petite molécule Y6 qui en résulte, respectivement de -3,87 eV à -4,02 eV et de -5,55 eV à -5,65 eV. En outre, la chloration des DCI dans Y5 avait le même effet sur les niveaux LUMO_{CV} et HOMO_{CV}, qui ont été abaissés dans Y7, respectivement de -3,87 eV à -4,12 eV et de -5,55 eV à -5,68 eV. L'halogénéation des DCI permet

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

également de moduler les niveaux d'énergies des matériaux BTT. Ainsi, suite à l'halogénéation des groupements DCI une baisse des niveaux énergétiques est également observée pour les BTT-1 et BTT-4 (Figure 5.6). Les niveaux LUMO_{CV} et HOMO_{CV} sont diminués, respectivement de 0,04-0,06 eV et 0,04 eV après fluoration. L'effet de la chloration est plus marqué avec une baisse de 0,07-0,09 eV de la LUMO_{CV} et de 0,05-0,06 eV de la HOMO_{CV}. Cependant, l'effet de l'halogénéation dans le cas des petites molécules BTT reste très faible en comparaison du même effet sur la petite molécule Y5.

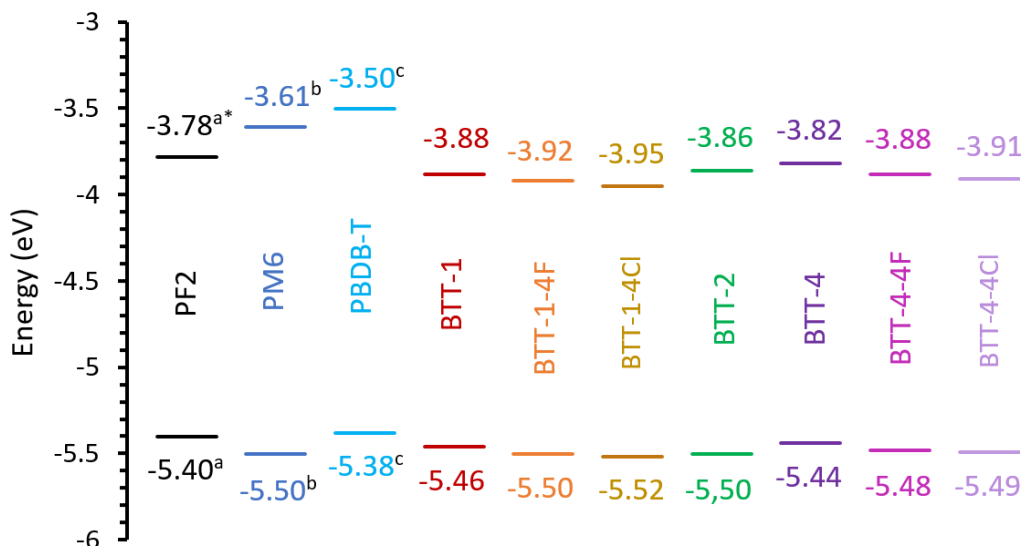


Figure 5.6 : niveaux d'énergie des polymères donneurs d'électrons et des BTT. ^a HOMO de PF2 mesuré par CV [29] ; ^{a*} LUMO de PF2 déduit à partir du gap optique ; ^b HOMO et LUMO de PM6 mesurés par CV [202] ; ^c HOMO et LUMO de PBDB-T mesurés par CV [280]. ; les niveaux d'énergie LUMO et HOMO des BTT sont mesurés par CV.

Afin de justifier le choix des polymères donneurs d'électrons, nous comparons leurs niveaux d'énergie avec ceux des petites molécules BTT. Le PF2 présente clairement des niveaux d'énergie adaptés avec ceux des matériaux BTT. Le niveau LUMO (-3,78 eV) présenté dans la Figure 5.6 est celui déduit du gap optique (comme discuté précédemment dans le **Chapitre 3**). De ce fait, le niveau LUMO mesuré par CV serait plus haut comparé à celui des matériaux BTT. Le niveau HOMO_{CV} de PM6 semble à première vue poser un problème car il se trouve très proche (voir plus bas) que ceux des matériaux BTT, ce qui peut théoriquement empêcher le transfert efficace des trous générés au sein du BTT vers le PM6. Néanmoins, les valeurs des niveaux d'énergie rapportées dans la littérature pour le PM6 sont très dispersées. On peut citer différentes valeurs pour la HOMO_{CV} du PM6 : -5,45 eV [281], -5,5 eV [202], -5,54 eV [201], -5,56 eV [20]. Il est alors difficile de préciser la valeur de l'écart Δ HOMO entre les HOMOs des BTT et du PM6 et d'établir une conclusion sur son efficacité a priori. De plus, les mesures du niveau HOMO ont été faites en solution alors que l'efficacité de la séparation et le transfert de charges est jugée en film. En effet, Dr. Fabien CEUGNIET a évoqué dans sa thèse

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

que les mesures de la HOMO de PM6 par PESA (pour Photoelectron Spectroscopy in Atmosphere) ont montré un niveau plus haut de 0,27 eV qu'en CV. Par ailleurs, le niveau HOMO des matériaux BTT mesuré par PESA est d'au moins 0,15 eV plus bas par rapport à celui obtenu par CV. En se fixant sur la PESA, un Δ HOMO d'au moins 0,43 eV existe entre le PM6 et les matériaux BTT. Dans ce cas, l'utilisation de PM6 comme donneur d'électrons avec les petites molécules BTT comme accepteurs d'électrons est sensée.

La version non-fluorée de PM6 (PBDB-T) possède des niveaux d'énergie LUMO et HOMO mesurés par CV, respectivement de -3,5 eV et -5,38 eV [280], décalés vers le haut de 0,11-0,12 eV par rapport au PM6. Des écarts énergétiques Δ HOMO et Δ LUMO, respectivement d'au moins 0,06 eV et 0,32 eV existent entre le PBDB-T et les matériaux BTT. Le choix de PBDB-T comme donneur d'électrons est venu pour régler l'éventuel problème d'un trop faible écart Δ HOMO entre le PM6 et les matériaux BTT.

En plus de l'alignement des niveaux d'énergie frontières polymère/BTT, les propriétés optiques des matériaux étudiés est un autre élément à examiner. Dans ce qui suit, nous mesurons les spectres d'absorption des matériaux BTT pour souligner d'un côté l'impact des changements structuraux apporté sur les molécules et d'un autre coté la complémentarité des spectres d'absorption, une condition nécessaire pour l'absorption efficace de la lumière provenant du soleil.

5.3 Propriétés optiques à l'état solide des matériaux BTT :

Nous avons effectué des mesures de spectrophotométrie UV-Vis à l'état solide, sur les matériaux BTT purs, dans la gamme de 350 nm à 1100 nm. Les films ont été préparés à partir des solutions de petites molécules dans le CF, déposées par centrifugation sur des substrats Verre:ITO recouverts de ZnO. Le tableau ci-dessous résume les coefficients d'absorption maximaux ($\alpha_{\max}(\lambda)$) ainsi que les longueurs d'onde auxquelles l'absorption est maximale. En général, les matériaux BTT possèdent un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . Nous analysons par la suite les spectres d'absorption obtenus selon la spécification structurale de chaque molécule (la nature des chaînes solubilisantes (R) et l'halogénéation des groupements DCI).

BTT	BTT-1	BTT-1-4F	BTT-1-4Cl	BTT-2	BTT-4	BTT-4-4F	BTT-4-4Cl
$\alpha_{\max}(\lambda) (\text{cm}^{-1})$	2×10^5	$2,3 \times 10^5$	-	-	$1,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$
$\lambda_{\max} (\text{nm})$	781,5	776	810,5	781	791,5	787	805

Tableau 5.2 : coefficient d'absorption maximal ($\alpha_{\max}$) et longueur d'onde d'absorption maximale des films à base des BTT.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

5.3.1 Type des chaines en position 3 et 5 de BODIPY :

- *Chaine alcoxyphényl éther : petites molécules BTT-1 et BTT-4*

Les petites molécules BTT-1 et BTT-4 sont basées toutes les deux sur des chaines solubilisantes (R) de types alcoxyphényl éther. BTT-1 et BTT-4 montrent des spectres d'absorption similaires constitués de deux bandes distinctes bien structurées comme le montre la Figure 5.7. Le spectre de BTT-1 (courbe en rouge) présente une première bande majoritaire qui s'étale entre 600 nm et 850 nm avec un maximum d'absorption à 781,5 nm. Cette bande d'absorption représente souvent les transitions intramoléculaires. La deuxième bande d'absorption relativement plus faible centrée à 500 nm représente les transitions intermoléculaires $\pi-\pi^*$. Nous avons constaté que le passage de chaines alkyles linéaires dans le BTT-1 aux chaines alkyles ramifiées dans le BTT-4 (courbe en violet) induit le décalage du spectre d'absorption vers le rouge de 10 nm.

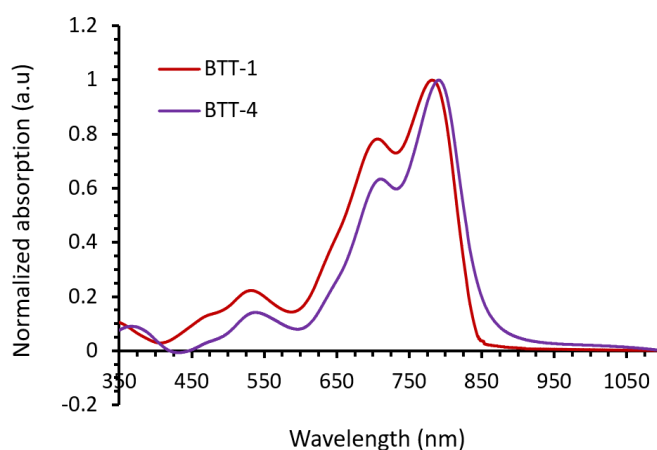


Figure 5.7 : spectres d'absorption en film des petites molécules BTT-1 et BTT-4.

- *Chaine alcoxyphényl : petite molécule BTT-2*

Le spectre d'absorption de la petite molécule BTT-2, que montre la Figure 5.8 (courbe en vert), a une allure similaire au BTT-1. Néanmoins, la première bande d'absorption majoritaire est plus large et la deuxième bande est relativement plus intense en comparant avec le BTT-1. Les interactions intramoléculaires non-covalentes sont connues pour améliorer la planéité de la molécule et augmenter l'effet de l'empilement $\pi-\pi$, ce qui décale théoriquement les spectres d'absorption vers le rouge. Cependant, le BTT-2 et le BTT-1 ont la même position du maximum d'absorption. Cela nous fait douter de la formation des interactions non-covalentes $S\cdots O$. Dr. Fabien CEUGNIET a donné dans sa thèse deux explications pour ce phénomène. La première hypothèse est que le cycle aromatique dans l'alcoxyphényl éther crée une forte gêne stérique empêchant l'interaction de l'oxygène avec le soufre dans le bloc TT. La deuxième hypothèse est que les interactions non-covalentes $S\cdots O$ sont formées dans le BTT-1 mais que la gêne stérique créée entre l'alcoxyphényl et le bloc TT dans le BTT-2 empêche la rotation de la molécule et entraîne le même effet que l'interaction non-covalente $S\cdots O$.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

induit dans le BTT-1. Nous n'avons pas de données suffisantes pour favoriser l'une ou l'autre des hypothèses.

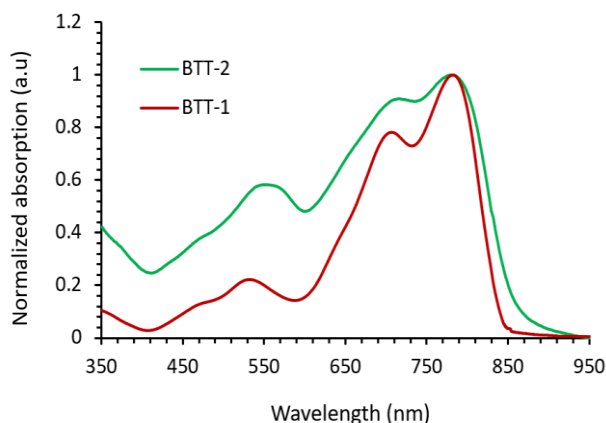


Figure 5.8 : spectres d'absorption en film des petites molécules BTT-1 et BTT-2.

5.3.2 Halogénéation des groupements DCI :

- **BTT-1 halogénés :**

La Figure 5.9 montre les spectres d'absorption de la série BTT-1. La fluoration des groupements DCI dans le BTT-1 (BTT-1-4F) induit un élargissement de la bande d'absorption à forte longueur d'onde qui s'étale entre 600 et 875 nm avec un maximum d'absorption décalé légèrement vers le bleu de 5,5 nm par rapport au spectre de BTT-1. Par ailleurs, la chloration des groupements DCI dans le BTT-1 (BTT-1-4Cl) décale le maximum d'absorption vers le rouge de 29 nm en comparant avec celui de BTT-1. La même tendance a été observée lors de la chloration des DCIs dans la famille Y. Cependant, la fluoration a montré un effet inverse par rapport à notre cas. Le spectre d'absorption de BTP-4F (Y6) se positionnait entre ceux des BTP non-halogéné (Y5) et BTP-4Cl [281,20,280]. Ce comportement particulier dans notre cas pour le BTT-1-4F reste inexpliqué.

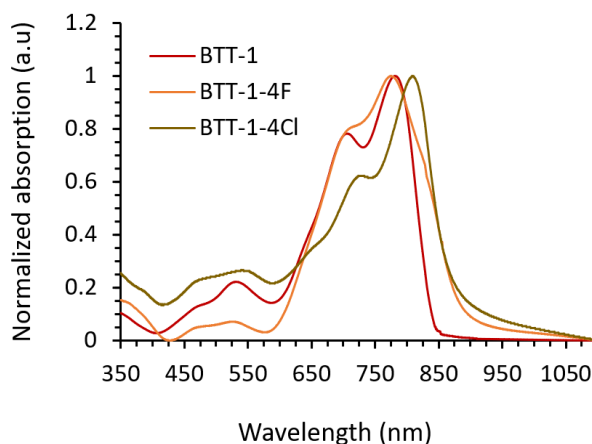


Figure 5.9 : spectres d'absorption en film de la série de BTT-1 (BTT-1, BTT-1-4F et BTT-1-4Cl).

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

- *BTT-4 halogéné :*

L'halogénéation des groupements DCI dans le BTT-4 présente un effet similaire que pour le BTT-1. La Figure 5.10 montre que la bande la plus intense de BTT-4-4F est élargie et son maximum d'absorption est décalé légèrement vers le bleu de 4,5 nm. D'un autre côté, le spectre d'absorption de BTT-4-4Cl se décale vers le rouge de 13,5 nm. Probablement, il existe une compétition dans le BTT-4 entre la gêne stérique créée par l'atome de chlore et celle des chaînes ramifiées plus encombrées. Pour cette raison, l'effet de la chloration sur le BTT-4 est moins important que sur le BTT-1.

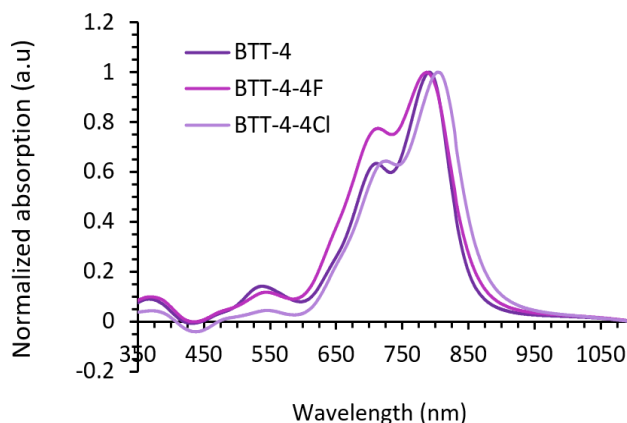


Figure 5.10 : spectres d'absorption en film de la série de BTT-4 (BTT-4, BTT-4-4F et BTT-4-4Cl).

En général, les matériaux BTT possèdent une absorption intense et étendue vers le proche infrarouge. La Figure 5.11 montre une bonne complémentarité d'absorption des polymères donneurs d'électrons principaux, PF2 et PM6 avec le BTT-1 (la même observation s'applique à toute la famille BTT) dans la région Vis-NIR. Le PBDB-T, quant à lui, possède un gap similaire au PM6 (1,88-1,89 eV), ce qui signifie qu'il doit absorber dans la même gamme que le PM6. Ainsi, une photo-excitation efficace de la couche active est attendue. Cependant, l'information sur l'efficacité de transport de charges manque et pour valider l'importance d'utiliser les BTT comme matériaux accepteurs d'électrons, la mesure de la mobilité de charges dans les BTTs est une étape primordiale.

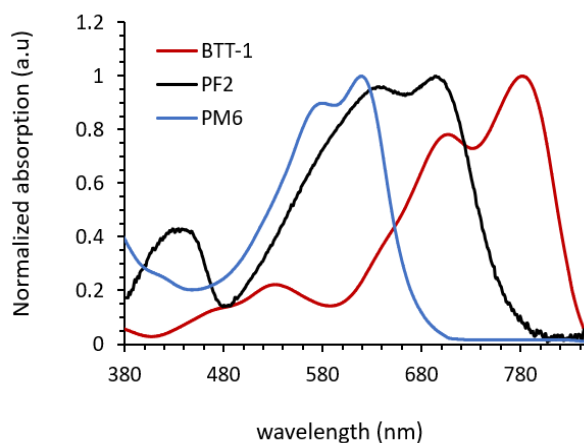


Figure 5.11 : spectres d'absorption en film de BTT-1, PF2 et PM6 purs.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

5.4 Transport de charges dans les matériaux BTT purs :

Afin d'évaluer la capacité des petites molécules BTT à transporter les charges dans le plan du substrat, nous avons mesuré la mobilité de charges en OFET. Les mobilités de charges ont été extraites en régime de saturation (elles seraient plus faibles en régime linéaire) et dans trois conditions différentes de recuit thermique (sans recuit, 100°C/10 min et 150°C/10 min). La mobilité des électrons dans la direction perpendiculaire au plan (ou hors-plan) dans laquelle s'effectue le transport de charges dans les CSOs, a été également extraite en élaborant des dispositifs SCLC à injection d'électron seulement, ayant la configuration suivante : Verre:ITO/ZnO/BTT/Ca:Al. Le Tableau 5.3 résume les résultats des mobilités de charges dans le plan tandis que les mobilités d'électron hors-plan sont présentées dans le Tableau 5.4.

5.4.1 Mobilité de charges en OFET :

De manière générale, les matériaux BTT transportent efficacement les électrons dans le plan du substrat. Le BTT-1 a démontré une bonne mobilité d'électrons de $(4,9 \pm 1,1) \times 10^{-3}$ (cm²/Vs). Après recuit à 150°C pendant 10 min, μ_{e-OFET} diminue d'un facteur $\approx 1,4$. Le caractère ambipolaire du BTT-1 apparaît après le recuit à 100°C pendant 10 min avec des mobilités de trous plus faibles (de l'ordre de 10^{-4} (cm²/Vs)) en comparant avec celles des électrons.

La fluoration des groupements DCI dans le BTT-1 diminue la mobilité d'électron d'un facteur 2. Par ailleurs, la chloration de BTT-1 augmente légèrement μ_{e-OFET} . En revanche, le recuit au-delà de 100°C pendant 10 min semble avoir un effet négatif sur la mobilité des électrons. Le caractère ambipolaire n'apparaît pas pour le BTT-1 halogéné, même à une température de recuit élevée (150°C).

Le passage de chaînes de type alcoxyphényl éther dans le BTT-1 à alcoxyphényl dans le BTT-2 entraîne une perte d'un facteur dépassant 2 dans la mobilité d'électrons avant le recuit. Cependant, une baisse dramatique de μ_{e-OFET} est enregistrée après le recuit, jusqu'à un ordre de grandeur à 150°C/10 min. Le caractère ambipolaire est néanmoins présent après le recuit des dispositifs à base de BTT-2 avec des mobilités de trous un ordre de grandeur plus faible que celle des électrons.

Le type des chaînes alkyles (linéaires dans la série de BTT-1 ou ramifiées dans la série de BTT-4) n'a pas d'influence sur la mobilité d'électrons et le caractère ambipolaire de la molécule. Pendant que la fluoration des groupements DCI de BTT-4 diminue d'un côté la mobilité d'électrons (d'un facteur 1,5) dans les dispositifs frais et d'un autre côté, fait disparaître le caractère ambipolaire de BTT-4, la chloration de BTT-4 est le seul changement structurel qui a un impact marqué sur la mobilité d'électrons. Ainsi, la chloration offre à la série de BTT-4 une mobilité d'électron de $(2,1 \pm 0,6) \times 10^{-2}$ (cm²/Vs) un ordre de grandeur plus haute en comparant avec la série de BTT-1 et BTT-2, tout en

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

conservant le caractère ambipolaire après le recuit à 150°C pendant 10 min, avec μ_{h-OFET} 20 fois plus faible que μ_{e-OFET} .

BTT	Recuit thermique	μ_{e-OFET} (cm ² /Vs)	μ_{h-OFET} (cm ² /Vs)
BTT-1	Sans recuit	$(4,9 \pm 1,1) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(5,7 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-4}$
	150 °C/10 min	$(3,7 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,6) \times 10^{-4}$
BTT-1-4F	Sans recuit	$(2,5 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(3,6 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	
	150 °C/10 min	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	
BTT-1-4Cl	Sans recuit	$(5,2 \pm 2,0) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(6,6 \pm 1,9) \times 10^{-3}$	
	150 °C/10 min	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	
BTT-2	Sans recuit	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(5,8 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(5,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
	150 °C/10 min	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,0 \pm 1,5) \times 10^{-5}$
BTT-4	Sans recuit	$(4,1 \pm 1,7) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(7,4 \pm 1,1) \times 10^{-3}$	$(5,1 \pm 0,7) \times 10^{-4}$
	150 °C/10 min	$(5,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(7,9 \pm 1,1) \times 10^{-4}$
BTT-4-4F	Sans recuit	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	-
	100 °C/10 min	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	
	150 °C/10 min	$(3,6 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	
BTT-4-4Cl	Sans recuit	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	-
	100 °C/10 min	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	
	150 °C/10 min	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(7,4 \pm 0,6) \times 10^{-4}$

Tableau 5.3 : mobilités de charges dans les matériaux BTT purs, mesurées en OFET avant et après recuit. μ_e et μ_h sont respectivement, la mobilité d'électrons et de trous.

5.4.2 Mobilité d'électrons en SCLC :

Une bonne mobilité d'électrons de $(3,2 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ (cm²/Vs) a été enregistrée sur le BTT-1. Nous constatons que l'halogénéation des groupements DCI dans le BTT-1 ainsi que le remplacement des

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

chaines de type alcoxyphényl éther par les chaines alcoxyphényl dans le BTT-2 diminue la solubilité des matériaux dans le chloroforme. Les trois matériaux (BTT-1-4F, BTT-1-4Cl et BTT-2) forment des agrégats à l'état solide à des concentrations élevées, comme le montre l'image de microscopie optique de la surface de BTT-2 dans la Figure 5.12. Cela cause la non-homogénéité des films et par conséquent une dispersion dans les mesures de l'épaisseur des films, un élément nécessaire pour estimer la mobilité en SCLC. Réduire la concentration et donc l'épaisseur n'était pas une solution car nous risquons d'extraire facilement les charges injectées dans le film au point où le régime SCLC devient non observable. Ainsi, établir une conclusion sur l'effet de l'halogénéation de la série BTT-1 et le type des chaines solubilisantes (R) sur le transport perpendiculaire d'électrons n'était malheureusement pas possible.

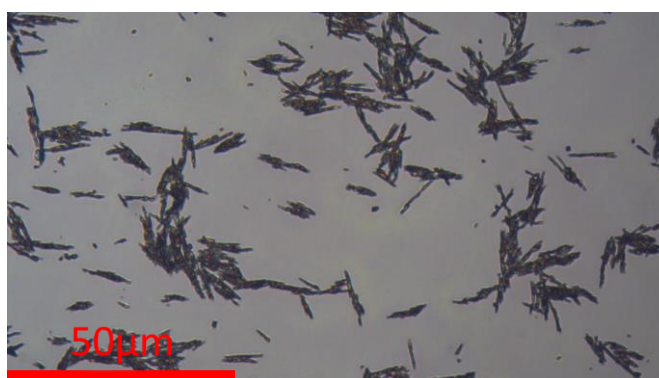


Figure 5.12 : image de microscopie optique réalisée sur la surface de film de BTT-2.

Afin de remédier à la faible solubilité de la série de BTT-1, des chaines alkyles ramifiées sont introduites dans la série de BTT-4. La solubilité correcte des matériaux BTT-4 a permis la formation des films homogènes et la mobilité d'électrons en SCLC a pu donc être extraite. Cependant, les mobilités d'électrons obtenues dans la direction perpendiculaire au plan sont un ordre de grandeur plus faible que celles dans la direction parallèle au substrat. Il faut noter que, la tension appliquée sur les diodes SCLC ne dépasse pas 3 V alors que dans le cas des OFETs, la tension atteint 100 V. Cela implique une densité de charges injectées dans le dispositif beaucoup plus élevée dans les OFETs que dans les diodes SCLC, ce qui entraîne souvent des mobilités dans la direction perpendiculaire plus faibles que dans le plan du substrat. De plus, il ne faut pas négliger l'influence de la qualité des films (la densité des pièges) et aussi du type de contact entre la couche active et l'électrode.

Une autre hypothèse est liée à l'orientation des chaines moléculaires par rapport au substrat. Dans le cas où l'orientation est de type « edge-on », les charges se transportent plus efficacement dans le plan du substrat. En revanche, si l'orientation est de type « face-on », les charges se transportent mieux dans la direction perpendiculaire. De plus, les chaines solubilisantes plus encombrées peuvent causer la perte de la planéité et des distances interchaines plus importantes. Pour avoir plus d'information sur l'orientation des chaines moléculaire et sur l'impact de cette orientation sur les propriétés de transport

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

de charges des matériaux BTT, des mesures de GIWAXS sont en cours de réalisation par Dr. Benoit Heinrich. Ainsi, ce n'est pas évident avec les données limitées dont nous disposons, de comprendre l'impact des changements structuraux sur la mobilité de charges.

Bien que les matériaux s'organisent en mélange avec le polymère d'une façon différente qu'en matériau pur, les valeurs de la mobilité d'électrons obtenues dans la direction parallèle et perpendiculaire au substrat, respectivement de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} cm^2/Vs et 10^{-4} - 10^{-3} cm^2/Vs , permettent d'envisager l'utilisation des matériaux BTT en tant qu'accepteurs d'électrons pour les CSOs.

BTT	BTT-1	BTT-1-4F	BTT-1-4Cl	BTT-2	BTT-4	BTT-4-4F	BTT-4-4Cl
$\mu_{\text{e-SCLC}}$ (cm^2/Vs)	$(3,2 \pm 0,4)$ $\times 10^{-3}$	-	-	-	$(2,2 \pm 0,5)$ $\times 10^{-4}$	$(3,4 \pm 0,2)$ $\times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2)$ $\times 10^{-4}$

Tableau 5.4 : mobilités d'électrons dans les matériaux BTT purs, mesurées en SCLC.

A ce stade, nous avons quasiment tous les éléments validant la convenance des matériaux BTT en tant qu'accepteurs d'électrons avec les polymères donneurs d'électrons sélectionnés (PF2, PM6 et PBDB-T). Cela donne le feu vert pour entamer par la suite l'étude des BTTs dans les CSOs pour extraire leurs propriétés photovoltaïques.

5.5 Cellules solaires organiques à base de petites molécules BTT :

Nous avons étudié les propriétés photovoltaïques des CSOs à base des petites molécules acceptrices d'électron (BTT) en mélanges binaires avec les trois polymères donneurs d'électrons choisis. Les CSOs sont réalisées en structure inversée (Verre:ITO/ZnO/couche active/MoO₃:Ag). La motivation du choix de PF2 et de PM6 comme donneurs d'électron est portée, comme discuté précédemment, sur les niveaux d'énergie adaptés et les spectres d'absorption complémentaires avec les matériaux BTT. Notons que le PBDB-T est utilisé uniquement avec le BTT-4-4Cl comme alternative au PM6 dans le but d'optimiser la séparation des excitons et le transfert de charges.

Les solutions à base de PF2:BTT sont préparées dans l'o-DCB avec un ratio en masse de [1:1,5] et une concentration totale de 10 mg/ml. Les solutions sont chauffées à 80°C pendant au moins 24 h, puis à $\approx 100^\circ\text{C}$ pendant 20 min en même temps que les substrats. Elles sont déposées ensuite à haute température. Les films obtenus ont une épaisseur autour de 100 nm. Par ailleurs, les mélanges binaires à base de PM6 et PBDB-T sont préparés dans le chloroforme. Trois ratios en masse [D:A] ont été étudiés : [1:1,2], [1:1,5] et [1:2] avec des concentrations totales allant de 10 à 15 mg/ml. Les solutions sont agitées pendant au moins 24 h à température ambiante (TA). Afin de compléter la solubilité de la

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

série de BTT-4, les solutions sont chauffées à 50°C pendant une heure avant le dépôt à TA. Les mélanges à base de BTT-1 sont déposés en dynamique à 3000 rpm. Cependant, avec les changements structuraux apportés sur la molécule BTT-1, un problème de non-homogénéité des films dû à la fluidité élevée des solutions est observé. Pour optimiser la qualité des films, le dépôt des autres matériaux BTT est fait en statique en conservant le même programme de dépôt (3000 rpm/ 3000 rpm.s⁻¹). Les épaisseurs des films varient entre 80 et 100 nm.

5.5.1 Série des petites molécules BTT-1 :

- **Petite molécule BTT-1 :**

Les caractéristiques J-V ainsi que les paramètres photovoltaïques des CSOs optimales à base de BTT-1 sont présentés dans la Figure 5.13 et le Tableau 5.5. Les CSOs à base de PF2:BTT-1 ont de meilleures performances après le recuit des dispositifs à 100°C pendant 10 min. Un V_{oc} élevé de 0,81 V est obtenu, ce qui est compatible avec la LUMO élevée de BTT-1 (-3,88 eV). Cependant, le J_{sc} et le FF sont faibles avec pour résultat un PCE faible, de seulement 1,7%.

En se basant sur les conditions de réalisation des CSOs à base de PM6 dans le travail rapporté dans la littérature [20], le ratio en masse de PM6:BTT-1 a été fixé à [1:1,2]. La concentration a été fixée à 10 mg/ml dans le CF. Cependant, dans ces conditions le FF est très bas (< 40%). Ensuite, l'ajout de 0,5%v de CN au solvant hôte (CF) et le traitement de la couche active à 110°C pendant 10 min améliore le FF, néanmoins il reste faible en comparant avec sa valeur dans les CSOs les plus performantes dans la littérature.

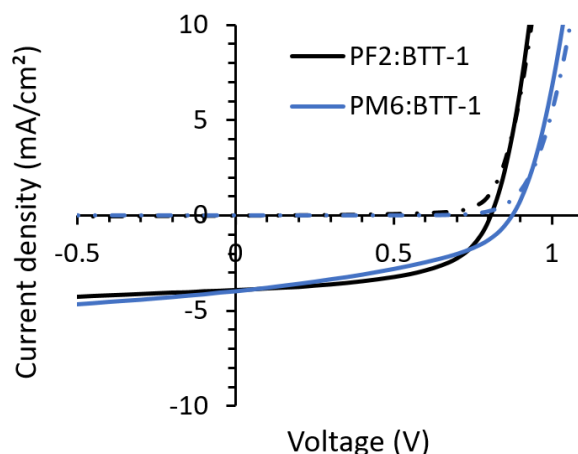


Figure 5.13 : caractéristiques J-V sous obscurité et sous illumination des mélanges PF2:BTT-1 [1:1,5] et PM6:BTT-1 [1:1,2].

Le niveau HOMO de PM6 plus profond par rapport au PF2, mène à l'augmentation de V_{oc} de 70 mV dans le mélange PM6:BTT-1 en comparant avec le mélange PF2:BTT-1. Par ailleurs, la résistance

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

parallèle faible est un signe d'une forte perte de charges dans la cellule, ce qui peut être la raison des faibles valeurs de J_{sc} et FF, résultant en un faible PCE (1,5%). De plus, l'emplacement négatif du niveau $HOMO_{CV}$ de BTT-1 par rapport à celui de PM6 peut entraîner une barrière énergétique contre le transfert efficace des trous. Evidemment, les changements structuraux effectués sur la molécule BTT-1 étaient pour résoudre ce problème.

Mélange D:BTT-1	Ratio	C_t (mg/ml)	Solvant	Recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PF2:BTT-1	[1:1,5]	10	<i>o</i> -DCB	100°C/ 10min	0,81	3,9	54,3	1,7 (1,5)
PM6:BTT-1	[1:1,2]	10	(99,5 %v CF + 0,5 %v CN)	110°C/ 10min	0,88	4,0	42,2	1,5 (1,4)

Tableau 5.5 : paramètres photovoltaïques mesurés sur une surface de 12 mm² des CSOs à base de BTT-1. La valeur entre parenthèses est la moyenne de l'efficacité calculée sur en moyenne 8 photodiodes.

• Halogénéation des groupements DCI de BTT-1 :

Les CSOs à base des nouvelles molécules qui résultent de l'halogénéation de BTT-1 ont été réalisées. Le Tableau 5.6 résume les paramètres photovoltaïques des CSOs à base de BTT-1 halogénés et la Figure 5.14 montre les caractéristiques J-V des photodiodes optimales.

Le BTT-1 fluoré (BTT-1-4F) a été étudié en mélange binaire avec le PF2 et le PM6. En mélange avec le PF2, nous conservons les conditions de réalisation des CSOs à base de BTT-1. Cependant, le ratio est optimisé de [1:1,2] à [1:1,5] dans le mélange PM6:BTT-1-4F. Le mélange PF2:BTT-1-4F montre un V_{oc} faible de 0,72 V. Bien que, le décalage de la LUMO dû à la fluoration de BTT-1 soit faible (0,04 eV), la différence entre les valeurs de V_{oc} (90 mV) est importante. En effet, en plus de l'écart énergétique entre les niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur, V_{oc} dépend aussi des pertes en énergie (E_{loss}) déterminées à partir de la relation suivante [284] :

$$E_{loss} = E_{g-opt} - qV_{oc} \quad (5.1)$$

où, E_{g-opt} est le gap optique du mélange D:A défini par l'intersection entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission de l'accepteur [285]. La Figure S5 représente les spectres d'absorption et d'émission des BTTs, tandis que le Tableaux S5 résume les E_{g-opt} des BTTs (voir l'annexe). Sachant que le BTT-1-4F a un E_{g-opt} de 1,49 eV, le V_{oc} faible obtenu pour le mélange PF2:BTT-1-4F indique des pertes en énergie fortes de 0,77 eV. En outre, une baisse de 10% en J_{sc} et de 5% en FF est enregistrée après la fluoration de BTT-1. Par conséquent, le PCE a diminué de 1,7% à 1,3%.

Le mélange PM6:BTT-1-4F [1:1,2] présente un V_{oc} plus faible (0,84 V) que dans le mélange PM6:BTT-1, ce qui est compatible avec la baisse de la LUMO de BTT-1-4F. La fluoration de BTT-1

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

semble améliorer le transfert de charges à l'interface PM6/BTT-1-4F. Un bon J_{sc} de 10,8 mA/cm² est obtenu, qui est presque trois fois plus grand que pour le mélange à base de BTT-1. De plus, le FF est amélioré de 42,2% à 48% et le rendement a été multiplié par un facteur 3. En augmentant la proportion de BTT-1-4F dans le mélange, le J_{sc} augmente légèrement. En revanche, le FF largement amélioré indiquant probablement une optimisation de la morphologie. Cela conduit à un bon rendement de 5,7%, enregistré pour le mélange PM6:BTT-1-4F [1:1,5]. A une concentration plus élevée (15 mg/ml), c'est-à-dire à une épaisseur supérieure à 100 nm ($\approx$ 150 nm), l'extraction des charges devient moins efficace. La distance parcourue par les charges vers les électrodes est augmentée et la recombinaison de charges avant extraction est susceptible de se produire, ce qui explique la baisse de J_{sc} et de FF [20]. De plus, Une baisse en V_{oc} est constatée indiquant des pertes en énergie plus importante, à une concentration plus élevée, de 0,68 eV (contre 0,64 eV pour une concentration de 10 mg/ml). Ainsi, les CSOs PM6:BTT-1-4F [1:1,5] perdent 60 % de leurs rendement lorsque la concentration est de 15 mg/ml.

Mélange D:BTT-1	Ratio	C _t (mg/ml)	Solvant	Recuit	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE _{max} (%)
PF2:BTT-1-4F	[1:1,5]	10	<i>o</i> -DCB	100°C/ 10min	0,72	3,5	51,8	1,3 (1,2)
PM6:BTT-1-4F	[1:1,2]	10	(99,5 %v CF + 0,5 %v CN)	110°C/ 10min	0,84	10,8	48,0	4,4 (3,6)
	0,85				11,3	59,1	5,7 (5,5)	
	[1:1,5]	15			0,81	6,9	40,4	2,3 (2,0)
PM6:BTT-1-4Cl		10			0,84	4,8	44,4	1,8 (1,6)

Tableau 5.6 : paramètres photovoltaïques mesurés sur une surface de 12 mm² des CSOs à base de BTT-1 halogéné. La valeur entre parenthèses est la moyenne de l'efficacité calculée sur en moyenne 8 photodiodes.

La chloration de BTT-1 résulte en une molécule (BTT-1-4Cl) moins soluble dans les solvants communs et qui se cristallise en film. Pour cette raison, l'étude du mélange PF2:BTT-1-4Cl a nécessité des ajustements. Nous avons pu réaliser des CSOs à base du mélange PM6:BTT-1-4Cl selon les conditions optimales, un ratio de [1:1,5] et une concentration totale de 10 mg/ml. La forte cristallisation en film a induit beaucoup de problèmes d'extraction de charges (résistance parallèle faible), entraînant des FF et J_{sc} faibles, respectivement de 44,4% et 4,8 mA/cm². Le V_{oc} obtenu de 0,84 V est plus faible par rapport au mélange à base de BTT-1, lié à la baisse de la LUMO de BTT-1-4Cl. En outre, les CSOs étaient moins performantes en comparant avec le mélange à base de BTT-1-4F.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

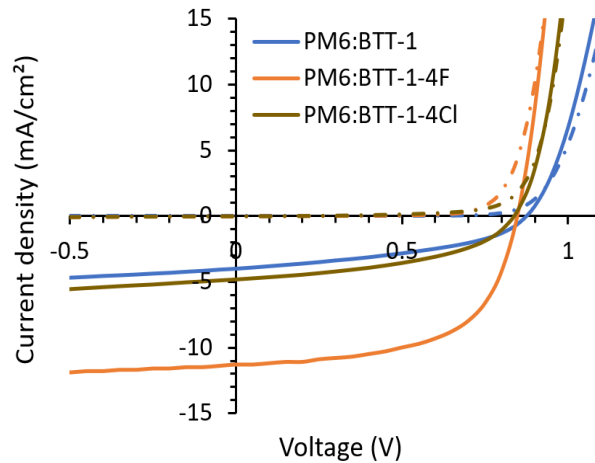


Figure 5.14 : caractéristique J-V sous obscurité et sous illumination de la série de BTT-1 en mélange avec le PM6.

Le mélange PM6:BTT-1-4F montre les meilleures performances. Néanmoins, le J_{sc} et le FF restent limités en comparant avec la littérature. Pour mieux comprendre la raison des faibles propriétés photovoltaïques, une étude du mécanisme de recombinaison des porteurs de charges a été réalisée. Nous avons mesuré la dépendance de V_{oc} à la puissance lumineuse incidente (P_{in}) présentée dans la Figure 5.15. Un facteur d'idéalité (n) proche de 2 ($n=1,77$) a été enregistré. Ainsi, la recombinaison assistée par pièges est dominante dans le mélange PM6:BTT-1-4F [1:1,5], en d'autres termes les charges libres piégées ne vont pas être collectées et cela affecte directement le J_{sc} et le FF.

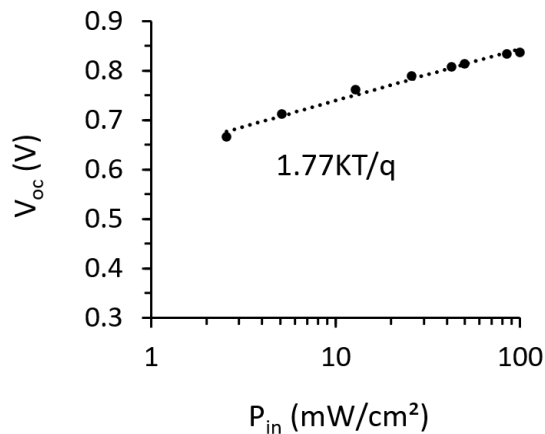


Figure 5.15 : dépendance de V_{oc} à la puissance lumineuse incidente (P_{in}) dans le mélange PM6:BTT-1-4F [1:1,5].

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

5.5.2 Petite molécule BTT-2 : des chaines de type alcoxyphényl en position 3 et 5 de BODIPY

La nouvelle petite molécule qui résulte du remplacement des chaines de type alcoxyphényl ether par des chaines alcoxyphényl, appelée BTT-2 présente comme le BTT-1-4Cl une faible solubilité, en particulier dans l'o-DCB. La petite molécule a fortement cristallisé en film et l'étude de mélange PF2:BTT-2 n'a pas abouti. En revanche, des CSOs de PM6:BTT-2 [1:1,2] ont été réalisées en structure inversée et les paramètres photovoltaïques sont présentés dans le Tableau 5.7. Pour cette étude nous n'avons pas joué sur la proportion de BTT-2 ni sur la concentration, deux paramètres qui peuvent accentuer la cristallisation de la petite molécule en film lorsqu'ils sont augmentés.

Les CSOs réalisées ont montré un haut V_{oc} grâce au niveau LUMO plus haut de 0,02 eV par rapport au BTT-1. Cependant, une différence de V_{oc} entre les mélanges PM6:BTT-1 et PM6:BTT-2 est estimée à 50 mV. Cela indique des pertes en énergie moins importantes dans le mélange à base de BTT-2. En revanche, le FF est bas en accord avec la très faible résistance parallèle observée dans la caractéristique J-V sous illumination (Figure 5.16, courbe en vert). Une amélioration dans les valeurs de J_{sc} et de PCE est enregistrée en comparant avec le mélange à base de BTT-1. Néanmoins, les performances de BTT-2 restent faibles par rapport au BTT-1-4F en mélange avec le PM6 dans des conditions de réalisation des CSOs comparables.

Mélange	C_t (mg/ml)	Solvant	Recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE _{max} (%)
PM6:BTT-2 [1:1,2]	10	(99,5 %v CF + 0,5 %v CN)	110°C/ 10min	0,93	4,9	40,4	1,8 (1,5)

Tableau 5.7 : paramètres photovoltaïques mesurés sur une surface de 12 mm² des CSOs de PM6:BTT-2. La valeur entre parenthèses est la moyenne de l'efficacité calculée sur en moyenne 8 photodiodes.

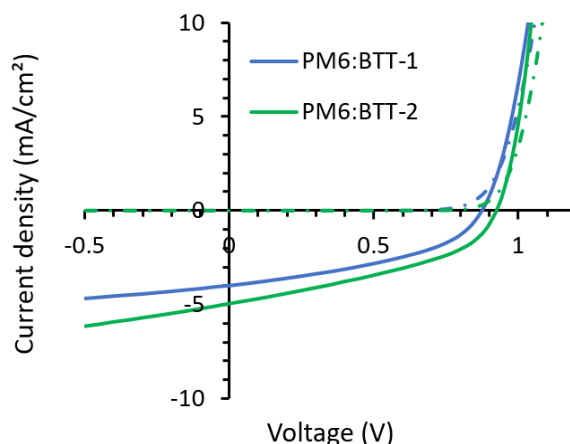


Figure 5.16 : caractéristique J-V sous obscurité et sous illumination de BTT-2 en mélange avec le PM6 comparée à celle du mélange PM6:BTT-1.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

5.5.3 Série de petites molécules BTT-4 : ramification de la chaîne alkyle dans l'alcoxyphényl ether

Dans le but d'améliorer la solubilité de la série BTT-1, les chaînes alkyles linéaires de type hexyl (C_6H_{13}) ont été remplacées donc par des chaînes alkyles ramifiées ($C_4H_9-C_2H_5$) dans l'alcoxyphényl ether, ce qui résulte en la série BTT-4 présentant une solubilité correcte dans les solvants communs. Les modifications apportées auparavant sur la série de BTT-1 par fluoration et chloration des groupements DCI sont conservées. Les résultats précédents obtenus sur le PF2 ne nous ont pas encouragé à poursuivre l'étude dessus avec cette nouvelle série de BTT-4-4X. Le Tableau 5.8 résume les paramètres photovoltaïques obtenus sur la série de BTT-4 et la Figure 5.17 montre en particulier les caractéristiques J-V des mélanges à base de PM6 comme donneur d'électrons.

Le mélange PM6:BTT-4 [1:1,5] montre un V_{oc} élevé de 0,9 V lié au niveau LUMO très élevé (-3,82 eV). Cependant, le J_{sc} et le FF sont bas résultant en un PCE faible de 2%. Bien que, La fluoration de BTT-4 cause une baisse marquée de V_{oc} , elle améliore simultanément le J_{sc} et le FF pour atteindre un rendement de 3,7%. Par ailleurs, la chloration de BTT-4 multiplie le J_{sc} par deux. De plus, un FF dépassant 60% est enregistré pour la première fois sur les matériaux BTT avec le mélange PM6:BTT-4-4Cl [1:1,5]. Le V_{oc} plus élevé dans le mélange à base de BTT-4-4Cl en comparant avec celui à base de BTT-4-4F est en contradiction avec le niveau LUMO plus bas de BTT-4-4Cl. En effet, BTT-4-4F et BTT-4-4Cl ont des gaps optiques de, respectivement 1,5 eV et 1,48 eV. Par ailleurs, les E_{loss} sont de, respectivement 0,69 eV et 0,61 eV. Ainsi, les CSOs à base de BTT-4-4F présentent des pertes d'énergie prononcées.

Afin d'améliorer les performances du mélange PM6:BTT-4-4Cl, nous avons soigneusement optimisé les conditions de fabrication. Nous avons augmenté la proportion de BTT-4-4Cl de 1,5 à deux fois la quantité de PM6 dans le mélange, en augmentant en parallèle la concentration totale de 10 à 12 mg/ml. L'épaisseur du film, qui est souvent déterminée par la concentration du polymère, ne devrait pas trop changer car la masse de PM6 n'est finalement pas changée. La température de recuit (10 minutes de durée) est également optimisée à 120°C. L'optimisation des conditions de la réalisation des CSOs à base de PM6:BTT-4-4Cl s'est avérée bénéfique pour le J_{sc} qui augmente de 10 mA/cm² à 11,4 mA/cm². Une perte légère en FF est enregistrée, néanmoins le PCE passe de 5,3% à 5,9%.

Nous avons également testé d'autres conditions de traitement du mélange optimal par des additifs, notamment le CN et le DPE. Cependant, une baisse des performances des CSOs est observée. Un deuxième lot de PM6 a été synthétisé et testé en même temps que le PBDB-T en mélange avec le BTT-4-4Cl. Ces deux polymères ont été synthétisés de la même façon et ils présentaient une solubilité moindre dans le CF. Nous avons réalisé des CSOs en utilisant le deuxième lot de PM6 en mélange avec le BTT-4-4Cl et en suivant les mêmes conditions d'élaboration. Cependant, les CSOs sont moins performantes. Il n'est pas étrange d'obtenir des performances différentes d'un lot à un autre surtout

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

quand la masse molaire n'est pas la même. Ainsi, la recherche de nouveau des conditions de réalisation optimales pour le nouveau lot semble être nécessaire.

Mélange D:A	Ratio	C _t (mg/ml)	Solvant	Recuit	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE _{max} (%)
PM6 (lot 1):BTT-4	[1:1,5]	10	(99,5 %v CF + 0,5 %v CN)	110°C/ 10min	0,90	5,1	44,4	2,0 (1,9)
PM6 (lot 1):BTT-4-4F	[1:1,5]				0,81	9,3	49,3	3,7 (3,6)
PM6 (lot 1):BTT-4-4Cl	[1:1,5]				0,87	10,0	60,7	5,3 (5,0)
PM6 (lot 1):BTT-4-4Cl	[1:2]	12	(99,2 %v CF + 0,8 %v CN) (99,5 %v CF + 0,5 %v DPE) (99,5 %v CF + 0,5 %v CN)	120°C/ 10min	0,88	11,4	58,8	5,9 (5,7)
					0,88	10,2	58,7	5,3 (5,2)
					0,86	10,3	52,8	4,7 (4,1)
PM6 (lot 2):BTT-4-4Cl					0,87	10,5	55,0	5,0 (4,8)
PBDB-T:BTT-4-4Cl					0,73	9,0	46,0	3,0 (2,8)

Tableau 5.8 : paramètres photovoltaïques mesurés sur une surface de 12 mm² des CSOs à base de la série de BTT-4. La valeur entre parenthèses est la moyenne de l'efficacité calculée sur en moyenne 8 photodiodes.

Le PBDB-T qui possède des niveaux d'énergie plus hauts a été étudié avec le BTT-4-4Cl comme alternatif au PM6, dans le but de favoriser la séparation et le transfert de charges qui peuvent être limités avec le PM6 à cause des niveaux HOMO très proches. Malgré les niveaux d'énergie plus adaptés de PBDB-T avec le BTT-4-4Cl, les propriétés photovoltaïques des CSOs sont loin d'être optimisées. Nous avons eu un faible V_{oc} de 0,73 V, ce qui est attendu avec la hausse de la HOMO de PBDB-T. D'un autre côté, la faible qualité des films de PBDB-T:BTT-4-4Cl entraînaient des pertes en J_{sc} et FF.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

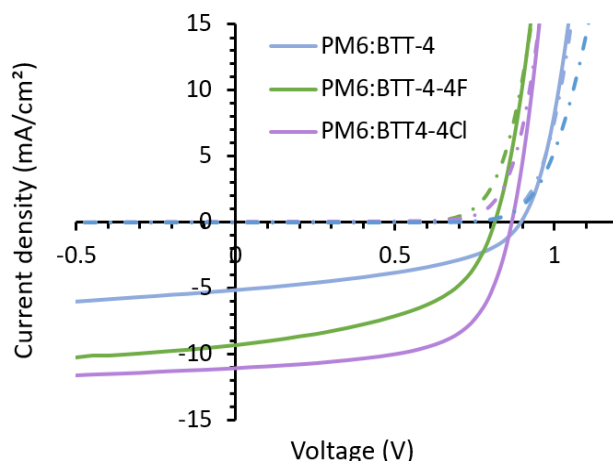


Figure 5.17 : caractéristique J-V sous obscurité et sous illumination des mélanges PM6:BTT-4-4X.

5.6 Conclusion :

En résumé, les propriétés optoélectronique et photovoltaïques des matériaux BTT ayant une structure chimique similaire à celle de la famille Y avec un cœur central non-fusionné (d-a'-d) ont été étudiées. Les BTTs conçus à base du motif BODIPY introduit dans le cœur central comme substituant déficient en électrons, possèdent une affinité électronique faible permettant d'atteindre un V_{oc} élevé de 0,9 V. Tous les BTTs absorbent bien dans le visible jusqu'au proche infrarouge, de manière complémentaire avec trois polymères donneurs d'électrons différents, PF2, PBDB-T et PM6 (PBDB-TF), et ils montrent des coefficients d'absorption élevés de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . De plus, les matériaux BTT purs transportent efficacement les électrons avec des mobilités hors-plan de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces propriétés des BTTs ont permis leurs applications dans les CSOs en étant accepteurs d'électrons prometteurs.

L'étude des CSOs à base de PF2 s'est limitée aux séries BTT-1 et BTT-2 car les rendements faibles obtenus n'encourageaient pas la poursuite de l'étude sur la série BTT-4. En revanche, l'utilisation de PM6 en mélange avec les BTTs était prometteuse en termes de performances des CSOs. Les BTTs non-halogénés montrent des efficacités comparables et faibles qui ne dépassent pas 2%. La solubilité faible des matériaux, notamment le BTT-1-4Cl et le polymère donneur d'électrons PBDB-T semble être le responsable principal sur les performances limitées des CSOs. Nous avons constaté que l'augmentation de la masse du matériau BTT en mélange avec le PM6, ainsi que l'application des outils de modulation de la morphologie, notamment l'ajout de 0,5 %v de CN comme additif et le traitement thermique de la couche active à des températures allant de 110 à 120°C pendant 10 min, améliorent considérablement les performances des CSOs. L'épaisseur optimale de la couche active PM6:BTT semble être autour de 100 nm, alors que l'augmentation de l'épaisseur à $\approx 150 \text{ nm}$ a entraîné une perte dans les performances des dispositifs.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

Nous avons démontré une génération de photo-courant favorable même avec un écart $\Delta\text{HOMO}_{\text{CV}}$ très petit. Les mélanges PM6:BTT-1-4F et PM6:BTT-4-4Cl atteignent des performances photovoltaïques intéressantes avec un J_{sc} dépassant 11 mA/cm², un FF approchant 60%, ce qui conduit à un PCE intéressant de 6%. Néanmoins ces performances restent limitées en comparant avec la littérature. L'étude de V_{oc} en fonction de la puissance lumineuse incidente du mélange PM6:BTT-1-4F a conclu qu'une recombinaison assistée par pièges limite fortement l'extraction des charges, ce qui limite le J_{sc} et le FF. Cependant, des informations supplémentaires sur l'orientation des chaînes moléculaires par GIWAXS, le transport de charges hors-plan en mélanges et la morphologie sont nécessaires, afin d'établir une conclusion sur l'apport des différentes modifications structurelles aux propriétés optoélectroniques des BTTs, et par conséquent sur les performances des CSOs fabriquées.

Annexe :

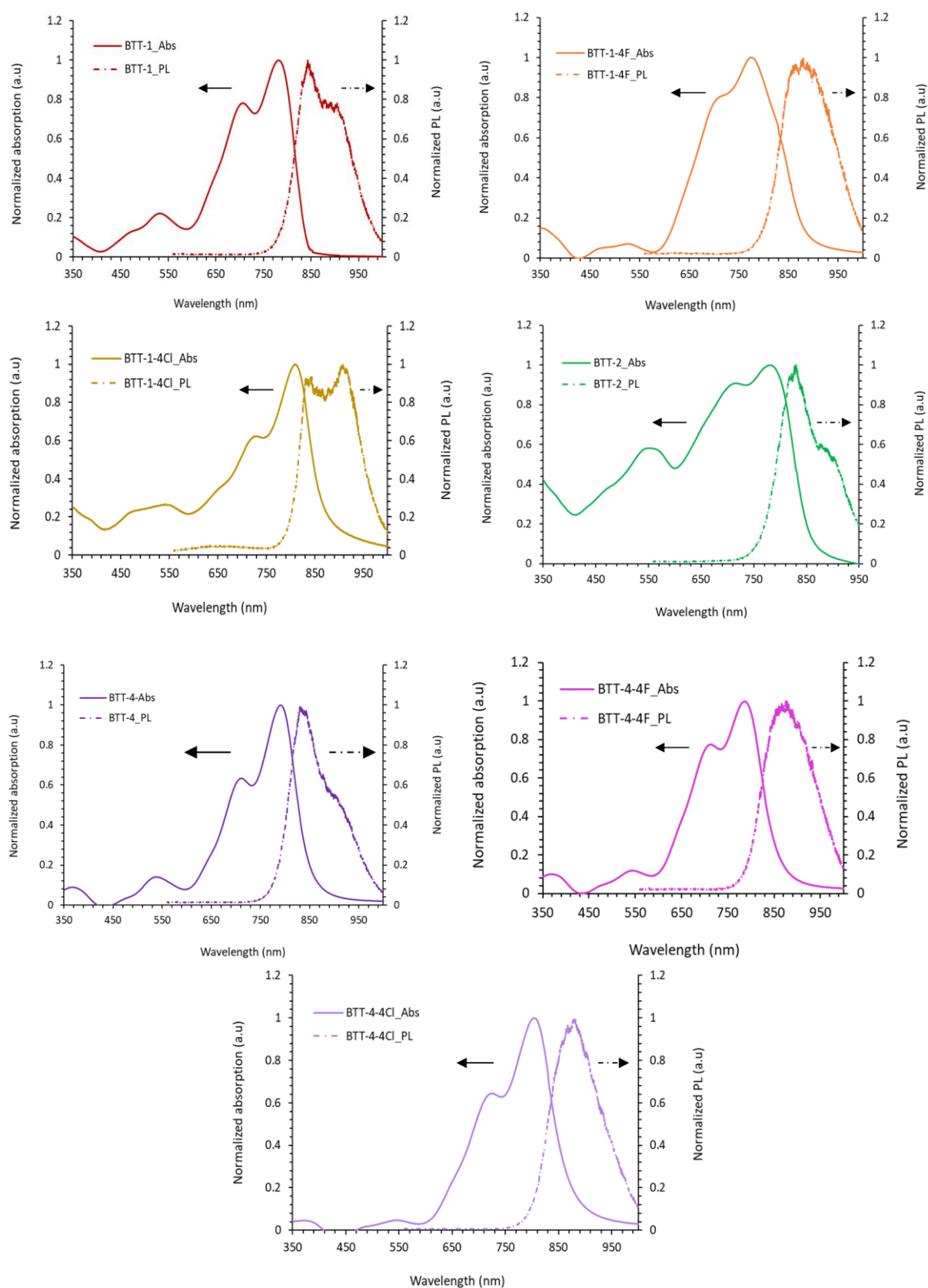


Figure S5 : spectres d'absorption et de photoluminescence (émission) normalisés des différents BTT.

Chapitre 5 : Accepteurs non dérivés de fullerènes à base de BODIPY.

BTT	BTT-1	BTT-1-4F	BTT-1-4Cl	BTT-2	BTT-4	BTT-4-4F	BTT-4-4Cl
E _{g-opt} (eV)	1,52	1,49	1,50	1,53	1,52	1,50	1,48

Tableau S5 : gap optique des différents matériaux BTT.

Conclusion générale.

Conclusion générale :

Le photovoltaïque a démontré sa capacité à préserver l'environnement et est devenu une source pertinente d'énergie électrique. Actuellement, le marché du photovoltaïque est dominé par le silicium. Cependant, cette technologie présente des limites, notamment le coût de fabrication élevé, la rigidité et la fragilité. Parmi les technologies émergentes, le photovoltaïque organique peut permettre de résoudre ces problèmes. Cependant, la technologie photovoltaïque organique n'est pas encore prête à fournir de l'énergie électrique au grand public. Ceci est lié à l'efficacité limitée des modules. En outre, les données sur la stabilité des cellules solaires organiques (CSOs) dans les conditions environnementales sont insuffisantes. Les dernières avancées en matière d'ingénierie moléculaire ont néanmoins offert des avantages potentiels pour les CSOs. Aujourd'hui, la couche active en hétérojonction en volume (BHJ pour Bulk HeteroJunction) d'une CSO est capable de récolter plus efficacement la lumière dans le domaine du visible et du proche infrarouge et de la convertir en charges collectées avec de faibles pertes, grâce à la conception de nouveaux matériaux accepteurs d'électrons non dérivés de fullerènes (NFAs pour Non Fullerene Acceptors). Cela pourrait potentiellement concurrencer l'efficacité des technologies conventionnelles et changer l'avenir du marché photovoltaïque.

A cet égard, nous avons étudié différents NFAs afin de fabriquer des cellules solaires efficaces et stables. Notre travail de thèse pluridisciplinaire comprenait l'étude des propriétés optoélectroniques, du transport de charges, de la morphologie, du processus de recombinaison de charges et de la photostabilité. Afin d'optimiser les performances des CSOs à base de NFAs, nous avons exploité différents outils, notamment l'approche ternaire, le traitement thermique (en solutions et en films) et l'utilisation d'additifs.

Dans un premier temps, nous avons étudié un nouveau NFA, appelé h-ITIC ayant la moitié de la structure de ITIC basé sur un cœur central IDTT. Contrairement à la stratégie souvent suivie par les chimistes dans le design de nouveaux NFAs, basée sur l'alternance des motifs donneurs (d) et accepteurs (a) pour accentuer l'effet *push-pull*, nous avons choisi un NFA conçu en prenant le chemin inverse, c'est-à-dire en éliminant des motifs pour réduire l'effet *push-pull*. Cette approche entraîne deux effets contradictoires :

- un déplacement du spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes, fournissant ainsi une bonne complémentarité d'absorption avec le polymère donneur d'électrons à petit gap (PF2).
- une faible mobilité d'électrons due à la réduction de la conjugaison de h-ITIC.

En effet, le transport moins efficace des électrons est prépondérant et influence l'efficacité du mélange binaire à base de h-ITIC. Ainsi, en plus de la complémentarité d'absorption et les niveaux d'énergie adaptés au donneur d'électrons, la bonne mobilité d'électrons est indispensable pour que le NFA soit efficace.

Ensuite, la stratégie ternaire a été adoptée, où le second accepteur est le PC₇₁BM afin d'accroître la mobilité d'électrons du mélange à base de h-ITIC. Bien que les performances des mélanges ternaires à base de h-ITIC soient améliorées, elles restaient faibles par rapport au mélange de référence à 100% de PC₇₁BM.

En effet, l'approche suivie pour réduire le gap d'ITIC n'est pas adéquate. Nous avons constaté que l'élimination d'un groupement DCI n'était pas nécessaire car elle déplaçait à peine la LUMO de h-ITIC par rapport à l'ITIC. De plus, l'extension de la conjugaison du cœur central est bénéfique pour le transport de charges intramoléculaire et pour créer les interactions π - π inter-chaine. Ainsi, des modifications structurelles visant à élargir le gap sans réduire l'effet *push-pull* d'ITIC, auraient conduit potentiellement à un NFA plus efficace.

Nous avons également exploré la stabilité des CSOs à base de h-ITIC sous illumination continue agressive et avons conclu que le NFA avait un impact négatif sur la photo-stabilité des CSOs. Cela est probablement lié à l'augmentation de la densité des pièges car un facteur d'idéalité largement supérieur à 2 ($n=5,64$) a été enregistré sur le mélange à teneur élevée en h-ITIC après photo-dégradation. Ainsi, h-ITIC s'est avéré non-compatible avec le PF2 pour obtenir des cellules solaires organiques efficaces et stables, ce qui nous a encouragé à chercher des matériaux accepteurs alternatifs.

Nous avons étudié un NFA commercial à base de cœur central (IDT), appelé EH-IDTBR, et ayant démontré une bonne stabilité avec différents polymères donneurs d'électrons dans la littérature. Nous avons conclu de notre étude que :

- EH-IDTBR conservait l'orientation préférentielle face-on de PF2.
- Le manque de complémentarité d'absorption entre le PF2 et EH-IDTBR affectait les performances des CSOs.
- Grâce à la morphologie stable, les mélanges à base de EH-IDTBR étaient très photo-stable sous illumination continue agressive, en comparaison du mélange de référence à base de PC₇₁BM.

Pour achever le meilleur compromis efficacité/stabilité, nous avons étudié les mélanges ternaires PF2:PC₇₁BM:EH-IDTBR. EH-IDTBR a démontré une bonne miscibilité avec les matériaux hôtes, ce qui permettait d'améliorer les performances des CSOs dans la littérature. Nous avons conclu de notre étude que :

- en termes d'efficacité, le manque de complémentarité d'absorption ne permettait pas d'augmenter l'efficacité de conversion par la stratégie ternaire.
- En termes de photo-stabilité, l'introduction de EH-IDTBR dans le mélange hôte PF2:PC₇₁BM était bénéfique.

Ainsi, un meilleur compromis efficacité/stabilité ($\approx 6\%$ pendant 3 h d'éclairement continu agressif) est obtenu avec le mélange à 100% de EH-IDTBR. Pour bénéficier encore de la stabilité de EH-IDTBR et des avantages de la stratégie ternaire, le manque de complémentarité d'absorption pourrait être contourné en remplaçant le polymère donneur PF2 par un polymère cristallin à large gap.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à une nouvelle famille de NFAs originaux non commerciaux, appelés BTT, conçue à base de BODIPY comme cœur central très électroattracteur. Nous avons étudié les BTTs en mélanges binaires avec trois polymères donneurs d'électrons, PF2, PM6 (PBDB-TF) et PBDB-T. Cependant, les études menées sur le PF2 et PBDB-T n'ont pas donné de rendements de conversion satisfaisants, principalement en raison de la faible solubilité des BTTs dans l'*o*-DCB et de PBDB-T dans le chloroforme.

Grâce à la conjugaison étendue et au fort effet *push pull* de la structure non-fusionnée (a-d-a'-d-a), les BTTs ont montré des caractéristiques intéressantes :

- une absorption large dans le visible et le proche infrarouge, avec un coefficient d'absorption maximal d'environ 10^5 cm^{-1} .
- Des mobilités d'électrons intéressantes, de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dans le plan et 10^{-4} à $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ hors-plan.

Cependant, l'étude des niveaux d'énergie a mis en évidence un éventuel souci venant du faible écart énergétique entre les niveaux énergétiques frontières des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons.

L'avantage des BTTs est qu'ils sont synthétisés par des collègues chimistes de Strasbourg, ce qui a permis d'apporter les modifications structurelles nécessaires pour mieux faire correspondre les petites molécules aux polymères donneurs d'électrons. Plusieurs modifications ont été étudiées, notamment :

- l'halogénéation des DCIs avec pour conséquences :
 - un très petit décalage vers le bleu a été observé lors de la fluoration, alors que la chloration décale le spectre plutôt vers le rouge. L'interprétation de ces résultats reste sujette à caution.
 - La fluoration des DCI de BTT-1 a conduit à l'optimisation simultanée de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF), indiquant une amélioration du transfert de charges et de la morphologie du mélange PM6:BTT-1-4F.
 - La chloration des DCIs avec la ramification des chaînes alkyles ($C_4H_9-C_2H_5$) s'est avérée efficace malgré la perte d'un ordre de grandeur dans la mobilité d'électrons hors-plan.
- La modification du type de chaînes solubilisantes (R) avec pour conséquences :
 - l'introduction des chaînes alcoxyphényl ether en positions 3 et 5 du BODIPY afin de créer des interactions non-covalentes $O \cdots S$ qui pourraient améliorer la planéité de la molécule.

- L'introduction des chaînes alcoxyphényl (suppression de l'oxygène) a été testée pour étudier l'impact de l'absence des interactions non-covalentes.

Concernant les chaînes solubilisantes, des propriétés comparables ont été obtenues avec les deux types des chaînes testées. Ainsi, la création des interactions non-covalentes O...S n'a pu être prouvée. Les modifications structurelles des BTTs, l'ajout de 0,5%v d'additif (1-chloronaphtalène) et le recuit thermique à 110-120°C pendant 10 min, nous ont permis d'obtenir des efficacités intéressantes proche de 6%, avec un écart énergétique $\Delta HOMO$ très faible (voire nul), mesuré par voltampérométrie cyclique (CV) entre le BTT et le PM6 et des pertes en énergie faibles autour de 0,6 eV.

Cependant, l'efficacité des BTTs reste faible par rapport aux NFAs rapportés dans la littérature, principalement à cause de J_{sc} et FF limités. En effet, les performances des BTTs pourraient être optimisées en adoptant la stratégie ternaire. Pour cela, un troisième composant (donneur ou accepteur) ayant les caractéristiques suivantes devrait être soigneusement choisi :

- des mobilités de charges, principalement hors du plan, suffisamment élevées et équilibrées en mélange.
- Un spectre d'absorption complémentaire avec les matériaux hôtes (PM6 et BTT).
- Des niveaux d'énergie frontières en cascade avec les matériaux hôtes (PM6 et BTT).

D'autre part, la photo-stabilité des mélanges PM6:BTT pourrait être étudiée. Cependant, l'ajout d'additifs, nécessaire dans notre cas pour le bon fonctionnement des CSOs, pourrait affecter la photo-stabilité.

Il convient de souligner que, en particulier dans l'étude sur les BTTs entamée tardivement lors de la thèse, les interprétations ne sont pas entièrement concluantes. Des études complémentaires sur l'organisation moléculaire des BTTs (par GIWAXS) et le transport de charges hors-plan (par SCLC) dans les mélanges PM6:BTT sont en cours pour conclure sur la relation entre les changements structuraux des BTTs et les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques.

Enfin, le présent travail de thèse a été accompli grâce aux outils mis à notre disposition et aux échanges scientifiques avec les membres du laboratoire, doctorants, post-doctorants, techniciens, ingénieurs et enseignants-chercheurs. Ce travail doit également sa réussite aux collaborations constructives avec des chimistes et des spécialistes en morphologie. Les trois années effectives de thèse m'ont permis d'acquérir des connaissances dans un domaine pluridisciplinaire et ont considérablement contribué à mon développement personnel, m'apportant plus de maturité, de rigueur et un esprit critique de chercheur.

Références :

- [1] Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 748–764 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>
- [2] Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., Kim, K.-H. Solar energy: Potential and future prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 894–900 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>
- [3] Al-Tameemi, M. A., Chukin, V. V. Global water cycle and solar activity variations. *J. Atmospheric Sol.-Terr. Phys.* 142, 55–59 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2016.02.023>
- [4] Ranabhat, K., Patrikeev, L., Revina, A., Andrianov, K., Lapshinsky, V., Sofronova, E. An introduction to solar cell technology. *Istraz. Proj. Za Privredu* 14, 481–491 (2016). <https://doi.org/10.5937/jaes14-10879>
- [5] Moser, M., Wadsworth, A., Gasparini, N., McCulloch, I. Challenges to the Success of Commercial Organic Photovoltaic Products. *Adv. Energy Mater.* 11, 2100056 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202100056>
- [6] Li, Y., Huang, X., Ding, K., Sheriff, H. K. M., Ye, L., Liu, H., et al. Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years. *Nat. Commun.* 12, 5419 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25718-w>
- [7] Lin, Y., Wang, J., Zhang, Z.-G., Bai, H., Li, Y., Zhu, D., et al. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 27, 1170–1174 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>
- [8] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913–915 (1987). <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [9] Tessler, N., Denton, G. J., Friend, R. H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature* 382, 695–697 (1996). <https://doi.org/10.1038/382695a0>
- [10] Samuel, I. D. W., Turnbull, G. A. Organic Semiconductor Lasers. *Chem. Rev.* 107, 1272–1295 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr050152i>
- [11] Weinberger, B. R., Akhtar, M., Gau, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synth. Met.* 4, 187–197 (1982). [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(82\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(82)90012-1)
- [12] Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.* 49, 1210–1212 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.97417>
- [13] Lu, N., Li, L., Liu, M. Thermoelectric Effect and Application of Organic Semiconductors. in (2016). <https://doi.org/10.5772/65872>
- [14] Nordén, B. Advanced Information - The Nobel Prize in Chemistry 2000. 16
- [15] Usta, H., Facchetti, A., Marks, T. J. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors Based on the Indenofluorenebis(dicyanovinylene) Core. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8580–8581 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja802266u>

- [16] Chen, Z., Lemke, H., Albert-Seifried, S., Caironi, M., Nielsen, M. M., Heeney, M., et al. High Mobility Ambipolar Charge Transport in Polyselenophene Conjugated Polymers. *Adv. Mater.* 22, 2371–2375 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.200903711>
- [17] Ortiz, R. P., Herrera, H., Seoane, C., Segura, J. L., Facchetti, A., Marks, T. J. Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene–Naphthalene Semiconductors? *Chem. – Eur. J.* 18, 532–543 (2012). <https://doi.org/10.1002/chem.201101715>
- [18] Köhler, A., Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. 422
- [19] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* 258, 1474–1476 (1992). <https://doi.org/10.1126/science.258.5087.1474>
- [20] Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, G., Yip, H.-L., Lau, T.-K., et al. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* 3, 1140–1151 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
- [21] Zhang, M., Guo, X., Ma, W., Ade, H., Hou, J. A Large-Bandgap Conjugated Polymer for Versatile Photovoltaic Applications with High Performance. *Adv. Mater.* 27, 4655–4660 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201502110>
- [22] Zhang, Z., Ding, Z., Long, X., Dou, C., Liu, J., Wang, L. Organic solar cells based on a polymer acceptor and a small molecule donor with a high open-circuit voltage. *J. Mater. Chem. C* 5, 6812–6819 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TC01996C>
- [23] Zhang, Z., Ding, Z., Miao, J., Xin, J., Ma, W., Dou, C., et al. Morphology of small molecular donor/polymer acceptor blends in organic solar cells: effect of the π – π stacking capability of the small molecular donors. *J. Mater. Chem. C* 7, 10521–10529 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9TC03819A>
- [24] Miao, J., Meng, B., Ding, Z., Liu, J., Wang, L. Organic solar cells based on small molecule donors and polymer acceptors operating at 150 °C. *J. Mater. Chem. A* 8, 10983–10988 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0TA02865G>
- [25] Hasegawa, T. 18 - Advances in device fabrication scale-up methods. in *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices* (Second Edition) (ed. Ostroverkhova, O.) pp. 579–597 (Woodhead Publishing, 2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102284-9.00018-8>
- [26] Marszalek, T., Li, M., Pisula, W. Design directed self-assembly of donor–acceptor polymers. *Chem. Commun.* 52, 10938–10947 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6CC04523E>
- [27] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., Fréchet, J. M. J., Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* 38, 3312–3319 (2005). <https://doi.org/10.1021/ma047415f>
- [28] Ikeda, S., Wada, Y., Shimada, T., Saiki, K. In-plane orientation control of organic thin films on amorphous substrates and its application to field effect transistors. *ShinkuJournal Vac. Soc. Jpn.* 50, 729–734 (2007). <https://doi.org/10.3131/jvsj.50.729>
- [29] Ibraikulov, O. A., Ngov, C., Chávez, P., Bulut, I., Heinrich, B., Boyron, O., et al. Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances. *J. Mater. Chem. A* 6, 12038–12045 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TA04127J>

- [30] Ma, J., Hashimoto, K., Koganezawa, T., Tajima, K. End-On Orientation of Semiconducting Polymers in Thin Films Induced by Surface Segregation of Fluoroalkyl Chains. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 9644–9647 (2013). <https://doi.org/10.1021/ja4051179>
- [31] Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* 107, 926–952 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr050140x>
- [32] Miller, A., Abrahams, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* 120, 745–755 (1960). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.745>
- [33] Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* 65, 599–610 (1993). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>
- [34] Lu, N., Li, L., Banerjee, W., Sun, P., Gao, N., Liu, M. Charge carrier hopping transport based on Marcus theory and variable-range hopping theory in organic semiconductors. *J. Appl. Phys.* 118, 045701 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4927334>
- [35] Baranovskii, S. D. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. *Phys. Status Solidi B* 251, 487–525 (2014). <https://doi.org/10.1002/pssb.201350339>
- [36] Mott, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 19, 835–852 (1969). <https://doi.org/10.1080/14786436908216338>
- [37] Hill, R. M. Variable-range hopping. *Phys. Status Solidi A* 34, 601–613 (1976). <https://doi.org/10.1002/pssa.2210340223>
- [38] Yang, T., Wu, Q., Dai, F., Huang, K., Xu, H., Liu, C., et al. Understanding, Optimizing, and Utilizing Nonideal Transistors Based on Organic or Organic Hybrid Semiconductors. *Adv. Funct. Mater.* 30, 1903889 (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.201903889>
- [39] Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48, 183–185 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- [40] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* 270, 1789–1791 (1995). <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>
- [41] Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* 376, 498–500 (1995). <https://doi.org/10.1038/376498a0>
- [42] Al-Kuhaili, M. F. Electrical conductivity enhancement of indium tin oxide (ITO) thin films reactively sputtered in a hydrogen plasma. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, 2729–2740 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02813-9>
- [43] Chen, Z., Li, W., Li, R., Zhang, Y., Xu, G., Cheng, H. Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 29, 13836–13842 (2013). <https://doi.org/10.1021/la4033282>
- [44] Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing | *Langmuir*. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la4033282>

- [45] Alam, M. J., Cameron, D. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films* 377–378, 455–459 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01369-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01369-9)
- [46] Song, S., Yang, T., Liu, J., Xin, Y., Li, Y., Han, S. Rapid thermal annealing of ITO films. *Appl. Surf. Sci.* 257, 7061–7064 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.009>
- [47] Maniyara, R. A., Graham, C., Paulillo, B., Bi, Y., Chen, Y., Herranz, G., et al. Highly transparent and conductive ITO substrates for near infrared applications. *APL Mater.* 9, 021121 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0040864>
- [48] Koseoglu, H., Turkoglu, F., Kurt, M., Yaman, M. D., Akca, F. G., Aygun, G., et al. Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing. *Vacuum* 120, 8–13 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.06.027>
- [49] Cherif, M. A., Labiod, A., Barakel, D., Touihri, S., Torchio, P. Tailored ZnS/Ag/TiO_x transparent and conductive electrode for organic solar cells. *EPJ Photovolt.* 10, 2 (2019). <https://doi.org/10.1051/epjpv/2019004>
- [50] Ji, C., Liu, D., Zhang, C., Jay Guo, L. Ultrathin-metal-film-based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100%. *Nat. Commun.* 11, 3367 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17107-6>
- [51] Mutiari, A., Dimopoulos, T., Bauch, M., Mittal, A., Weil, M., Wibowo, R. A. Design and implementation of an ultrathin dielectric/metal/dielectric transparent electrode for Cu₂ZnSnS₄ thin-film photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 230, 111247 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111247>
- [52] Hecht, D. S., Hu, L., Irvin, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Adv. Mater.* 23, 1482–1513 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>
- [53] López-Naranjo, E., González-Ortiz, L., Apátiga, L., Rivera-Muñoz, E., Ramírez, A. Transparent Electrodes: A Review of the Use of Carbon-Based Nanomaterials. *J. Nanomater.* 2016, (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/4928365>
- [54] Wang, M., Xie, F., Du, J., Tang, Q., Zheng, S., Miao, Q., et al. Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 3303–3310 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.020>
- [55] Kim, J., Duraisamy, N., Lee, T.-M., Kim, I., Choi, K.-H. Screen printed silver top electrode for efficient inverted organic solar cells. *Mater. Res. Bull.* 70, 412–415 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.052>
- [56] Yin, Z., Wei, J., Zheng, Q. Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Sci.* 3, 1500362 (2016). <https://doi.org/10.1002/advs.201500362>
- [57] Hu, L., Li, M., Yang, K., Xiong, Z., Yang, B., Wang, M., et al. PEDOT:PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* 6, 16583–16589 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TA05234D>
- [58] Li, P., Omer Mohamed, M. I., Xu, C., Wang, X., Tang, X. Electrical property modified hole transport layer (PEDOT:PSS) enhance the efficiency of perovskite solar cells: Hybrid co-solvent post-treatment. *Org. Electron.* 78, 105582 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105582>

- [59] Kawano, K., Pacios, R., Poplavskyy, D., Nelson, J., Bradley, D. D. C., Durrant, J. R. Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 3520–3530 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.041>
- [60] Nardes, A. M., Kemerink, M., de Kok, M. M., Vinken, E., Maturova, K., Janssen, R. A. J. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. *Org. Electron.* 9, 727–734 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.05.006>
- [61] Posudievsky, O. Yu., Konoshchuk, N. V., Shkavro, A. G., Koshechko, V. G., Pokhodenko, V. D. Structure and electronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation. *Synth. Met.* 195, 335–339 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.07.001>
- [62] Phan, T. N.-L., Kim, J., Kim, G.-U., Lee, S., Kim, B. J. Aniline-based hole transporting materials for high-performance organic solar cells with enhanced ambient stability. *J. Mater. Chem. A* 9, 15787–15797 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TA03665C>
- [63] Qin, P., Fang, G., Sun, N., Fan, X., Zheng, Q., Chen, F., et al. Organic solar cells with p-type amorphous chromium oxide thin film as hole-transporting layer. *Thin Solid Films* 519, 4334–4341 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.02.013>
- [64] Qin, P., Fang, G., Sun, N., Fan, X., Zheng, Q., Cheng, F., et al. P-type indium oxide thin film for the hole-transporting layer of organic solar cells. *Thin Solid Films* 520, 3118–3124 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.044>
- [65] Manders, J. R., Tsang, S.-W., Hartel, M. J., Lai, T.-H., Chen, S., Amb, C. M., et al. Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells. *Adv. Funct. Mater.* 23, 2993–3001 (2013). <https://doi.org/10.1002/adfm.201202269>
- [66] Wang, G., Jiu, T., Li, P., Li, J., Sun, C., Lu, F., et al. Preparation and characterization of MoO₃ hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120, 603–609 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.10.002>
- [67] Yang, B., Chen, Y., Cui, Y., Liu, D., Xu, B., Hou, J. Over 100-nm-Thick MoO_x Films with Superior Hole Collection and Transport Properties for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 8, 1800698 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201800698>
- [68] Gong, Y., Dong, Y., Zhao, B., Yu, R., Hu, S., Tan, Z. Diverse applications of MoO₃ for high performance organic photovoltaics: fundamentals, processes and optimization strategies. *J. Mater. Chem. A* 8, 978–1009 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA12005J>
- [69] Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Shim, J., Meyer, J., Giordano, A. J., Li, H., et al. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science* 336, 327–332 (2012). <https://doi.org/10.1126/science.1218829>
- [70] Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifert, J., Heeger, A. J. Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer. *Adv. Mater.* 23, 1679–1683 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201004301>
- [71] Alem, S., Lu, J., Movileanu, R., Kololuoma, T., Dadvand, A., Tao, Y. Solution-processed annealing-free ZnO nanoparticles for stable inverted organic solar cells. *Org. Electron.* 15, 1035–1042 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.02.024>
- [72] Wei, J., Zhang, C., Ji, G., Han, Y., Ismail, I., Li, H., et al. Roll-to-roll printed stable and thickness-independent ZnO:PEI composite electron transport layer for inverted organic solar cells. *Sol. Energy* 193, 102–110 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.037>

- [73] Kadam, K. D., Kim, H., Rehman, S., Patil, H., Aziz, J., Dongale, T. D., et al. Optimization of ZnO:PEIE as an Electron Transport Layer for Flexible Organic Solar Cells. *Energy Fuels* 35, 12416–12424 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00639>
- [74] Yu, H., Huang, X., Huang, C. PEIE doped ZnO as a tunable cathode interlayer for efficient polymer solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 470, 318–330 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.166>
- [75] Wu, N., Luo, Q., Bao, Z., Lin, J., Li, Y.-Q., Ma, C.-Q. Zinc oxide: Conjugated polymer nanocomposite as cathode buffer layer for solution processed inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 141, 248–259 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.039>
- [76] Becquerel, E. *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. pp. 9, 561–567 (1839).
- [77] Pochettino, A. *Acad Rend Lincei* 15, 355 (1906).
- [78] April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. *APS News Am. Phys. Soc.* 18, (2009).
- [79] Dyer-Smith, C., Nelson, J., Li, Y. Organic Solar Cells. in *McEvoy's Handbook of Photovoltaics* pp. 567–597 (Elsevier, 2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809921-6.00015-X>
- [80] Siegmund, B., Sajjad, M. T., Widmer, J., Ray, D., Koerner, C., Riede, M., et al. Exciton Diffusion Length and Charge Extraction Yield in Organic Bilayer Solar Cells. *Adv. Mater.* 29, 1604424 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201604424>
- [81] Hill, I. G., Kahn, A., Soos, Z. G., Pascal, Jr, R. A. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules. *Chem. Phys. Lett.* 327, 181–188 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00882-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00882-4)
- [82] Leblebici, S. Y., Chen, T. L., Olalde-Velasco, P., Yang, W., Ma, B. Reducing Exciton Binding Energy by Increasing Thin Film Permittivity: An Effective Approach To Enhance Exciton Separation Efficiency in Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 10105–10110 (2013). <https://doi.org/10.1021/am402744k>
- [83] Zhu, L., Zhang, J., Guo, Y., Yang, C., Yi, Y., Wei, Z. Small Exciton Binding Energies Enabling Direct Charge Photogeneration Towards Low-Driving-Force Organic Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* n/a, <https://doi.org/10.1002/anie.202105156>
- [84] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., et al. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* 18, 789–794 (2006). <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>
- [85] Koffi, H. A., Kuditcher, A., Kakane, V. C. K., Armah, E. A., Yankson, A. A., Amuzu, J. K. A. The Shockley five-parameter model of a solar cell: A short note. *Afr. J. Sci. Technol. Innov. Dev.* 7, 491–494 (2015). <https://doi.org/10.1080/20421338.2015.1038007>
- [86] Boylestad, R. L., Nashelsky, L. *Electronic Devices and Circuit Theory*. (1999).
- [87] J Smith, R., Richard, C. D. *Circuits devices and systems 5th edition*. (1992).
- [88] Pham, C. Functional graphene: synthesis, characterization and application in optoelectronics. (2015).

- [89] Elumalai, N. K., Uddin, A. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. *Energy Environ. Sci.* 9, 391–410 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5EE02871J>
- [90] Zhao, F., Wang, C., Zhan, X. Morphology Control in Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 8, 1703147 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201703147>
- [91] Qi, B., Wang, J. Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* 15, 8972–8982 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3cp51383a>
- [92] Servaites, J. D., Ratner, M. A., Marks, T. J. Organic solar cells: A new look at traditional models. *Energy Environ. Sci.* 14 (2011).
- [93] Jia, Z., Qin, S., Meng, L., Ma, Q., Angunawela, I., Zhang, J., et al. High performance tandem organic solar cells via a strongly infrared-absorbing narrow bandgap acceptor. *Nat. Commun.* 12, 178 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20431-6>
- [94] Salim, M. B., Nekovei, R., Jeyakumar, R. Organic tandem solar cells with 18.6% efficiency. *Sol. Energy* 198, 160–166 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.042>
- [95] Liu, G., Xia, R., Huang, Q., Zhang, K., Hu, Z., Jia, T., et al. Tandem Organic Solar Cells with 18.7% Efficiency Enabled by Suppressing the Charge Recombination in Front Sub-Cell. *Adv. Funct. Mater.* n/a, 2103283 <https://doi.org/10.1002/adfm.202103283>
- [96] Zhang, K., Ying, L., Yip, H.-L., Huang, F., Cao, Y. Toward Efficient Tandem Organic Solar Cells: From Materials to Device Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 39937–39947 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09909>
- [97] Hiramoto, M., Suezaki, M., Yokoyama, M. Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell. *Chem. Lett.* 19, 327–330 (1990). <https://doi.org/10.1246/cl.1990.327>
- [98] Persson, N.-K., Inganäs, O. Organic tandem solar cells—modelling and predictions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 3491–3507 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.05.009>
- [99] Liu, G., Jia, J., Zhang, K., Jia, X., Yin, Q., Zhong, W., et al. 15% Efficiency Tandem Organic Solar Cell Based on a Novel Highly Efficient Wide-Bandgap Nonfullerene Acceptor with Low Energy Loss. *Adv. Energy Mater.* 9, 1803657 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201803657>
- [100] Huang, X., Sun, B., Li, Y., Jiang, C., Fan, D., Fan, J., et al. 15.9% organic tandem solar cell with extended near-infrared absorption. *Appl. Phys. Lett.* 116, 153501 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005172>
- [101] Yakimov, A., Forrest, S. R. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1667–1669 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1457531>
- [102] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., Forrest, S. R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* 85, 5757–5759 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1829776>
- [103] Yuan, Y., Huang, J., Li, G. Intermediate Layers in Tandem Organic Solar Cells. 1, 65–80 (2011). <https://doi.org/10.1515/green.2011.009>
- [104] Zhao, D. W., Sun, X. W., Jiang, C. Y., Kyaw, A. K. K., Lo, G. Q., Kwong, D. L. Efficient tandem organic solar cells with an Al/MoO₃ intermediate layer. *Appl. Phys. Lett.* 93, 083305 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2976126>

- [105] Jiang, Z., Gholamkhash, B., Servati, P. Effects of interlayer properties on the performance of tandem organic solar cells with low and high band gap polymers. *J. Mater. Res.* 34, 2407–2415 (2019). <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.168>
- [106] Chou, C.-H., Kwan, W. L., Hong, Z., Chen, L.-M., Yang, Y. A Metal-Oxide Interconnection Layer for Polymer Tandem Solar Cells with an Inverted Architecture. *Adv. Mater.* 23, 1282–1286 (2011). <https://doi.org/10.1002/adma.201001033>
- [107] Di Carlo Rasi, D., van Thiel, P. M. J. G., Bin, H., Hendriks, K. H., Heintges, G. H. L., Wienk, M. M., et al. Solution-Processed Tin Oxide-PEDOT:PSS Interconnecting Layers for Efficient Inverted and Conventional Tandem Polymer Solar Cells. *Sol. RRL* 3, 1800366 (2019). <https://doi.org/10.1002/solr.201800366>
- [108] Dou, L., You, J., Yang, J., Chen, C.-C., He, Y., Murase, S., et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. *Nat. Photonics* 6, 180–185 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.356>
- [109] Gilot, J., Wienk, M. M., Janssen, R. A. J. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Appl. Phys. Lett.* 90, 143512 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2719668>
- [110] Zhang, K., Gao, K., Xia, R., Wu, Z., Sun, C., Cao, J., et al. High-Performance Polymer Tandem Solar Cells Employing a New n-Type Conjugated Polymer as an Interconnecting Layer. *Adv. Mater.* Deerfield Beach Fla 28, 4817–4823 (2016). <https://doi.org/10.1002/adma.201506270>
- [111] Yin, Q., Zhang, K., Zhang, L., Jia, J., Zhang, X., Pang, S., et al. An efficient binary cathode interlayer for large-bandgap non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* 7, 12426–12433 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9TA02844G>
- [112] Cheng, P., Zhan, X. Versatile third components for efficient and stable organic solar cells. *Mater. Horiz.* 2, 462–485 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5MH00090D>
- [113] Lu, L., Kelly, M., You, W., Yu, L. Status and prospects for ternary organic photovoltaics. *Nat. Photonics* 9, 491–500 (2015). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.128>
- [114] Yu, R., Yao, H., Hou, J. Recent Progress in Ternary Organic Solar Cells Based on Nonfullerene Acceptors. *Adv. Energy Mater.* 8, 1702814 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702814>
- [115] Wang, Z., Zhang, Y., Zhang, J., Wei, Z., Ma, W. Optimized “Alloy-Parallel” Morphology of Ternary Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 6, 1502456 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201502456>
- [116] Xie, Y., Yang, F., Li, Y., Uddin, M. A., Bi, P., Fan, B., et al. Morphology Control Enables Efficient Ternary Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201803045>
- [117] Xie, G., Zhang, Z., Su, Z., Zhang, X., Zhang, J. 16.5% efficiency ternary organic photovoltaics with two polymer donors by optimizing molecular arrangement and phase separation. *Nano Energy* 69, 104447 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104447>
- [118] An, Q., Wang, J., Ma, X., Gao, J., Hu, Z., Liu, B., et al. Two compatible polymer donors contribute synergistically for ternary organic solar cells with 17.53% efficiency. *Energy Environ. Sci.* 13, 5039–5047 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0EE02516J>
- [119] Khlyabich, P. P., Burkhart, B., Thompson, B. C. Efficient Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells with Tunable Open-Circuit Voltage. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 14534–14537 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja205977z>

- [120] Khlyabich, P. P., Burkhart, B., Thompson, B. C. Compositional Dependence of the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Two Donor Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 9074–9077 (2012). <https://doi.org/10.1021/ja302935n>
- [121] Kang, H., Kim, K.-H., Kang, T. E., Cho, C.-H., Park, S., Yoon, S. C., et al. Effect of Fullerene Tris-adducts on the Photovoltaic Performance of P3HT:Fullerene Ternary Blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 4401–4408 (2013). <https://doi.org/10.1021/am400695e>
- [122] Khlyabich, P. P., Rudenko, A. E., Street, R. A., Thompson, B. C. Influence of Polymer Compatibility on the Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9913–9919 (2014). <https://doi.org/10.1021/am502122a>
- [123] Xu, X., Li, Y., Peng, Q. Recent advances in morphology optimizations towards highly efficient ternary organic solar cells. *Nano Sel.* 1, 30–58 (2020). <https://doi.org/10.1002/nano.202000012>
- [124] Su, Z., Zhang, Z., Xie, G., Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, W., et al. Over 16.5% efficiency in ternary organic solar cells by adding an alloyed acceptor with energy transfer process. *Dyes Pigments* 192, 109434 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109434>
- [125] An, Q., Zhang, F., Zhang, J., Tang, W., Deng, Z., Hu, B. Versatile ternary organic solar cells: a critical review. *Energy Environ. Sci.* 9, 281–322 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>
- [126] Gasparini, N., Salleo, A., McCulloch, I., Baran, D. The role of the third component in ternary organic solar cells. *Nat. Rev. Mater.* 4, 229–242 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0093-4>
- [127] Lee, W., Kim, J.-H., Kim, T., Kim, S., Lee, C., Kim, J.-S., et al. Mechanically robust and high-performance ternary solar cells combining the merits of all-polymer and fullerene blends. *J. Mater. Chem. A* 6, 4494–4503 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7TA11382J>
- [128] Zhang, K.-N., Yang, X.-Y., Niu, M.-S., Wen, Z.-C., Chen, Z.-H., Feng, L., et al. Modulating the morphology and molecular arrangement via the well-compatible polymer donor in multiple working mechanisms intertwined ternary organic solar cells. *Org. Electron.* 66, 13–23 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.006>
- [129] Ito, J.-S., Goh, T., Li, X., Sfeir, M. Y., Bielinski, E. A., Tomasulo, S., et al. Polymer bulk heterojunction solar cells employing Förster resonance energy transfer. *Nat. Photonics* 7, 479–485 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.82>
- [130] Förster, Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* 437, 55–75 (1948). <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>
- [131] Wang, Y., Ohkita, H., Benten, H., Ito, S. Highly efficient exciton harvesting and charge transport in ternary blend solar cells based on wide- and low-bandgap polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27217–27224 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CP05161D>
- [132] Benten, H., Nishida, T., Mori, D., Xu, H., Ohkita, H., Ito, S. High-performance ternary blend all-polymer solar cells with complementary absorption bands from visible to near-infrared wavelengths. *Energy Environ. Sci.* 9, 135–140 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5EE03460D>
- [133] Gao, H.-H., Sun, Y., Cai, Y., Wan, X., Meng, L., Ke, X., et al. Achieving Both Enhanced Voltage and Current through Fine-Tuning Molecular Backbone and Morphology Control in Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 9, 1901024 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201901024>

- [134] Zhang, L., Xu, X., Lin, B., Zhao, H., Li, T., Xin, J., et al. Achieving Balanced Crystallinity of Donor and Acceptor by Combining Blade-Coating and Ternary Strategies in Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 30, 1805041 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201805041>
- [135] Gasparini, N., Jiao, X., Heumueller, T., Baran, D., Matt, G. J., Fladischer, S., et al. Designing ternary blend bulk heterojunction solar cells with reduced carrier recombination and a fill factor of 77%. *Nat. Energy* 1, 1–9 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.118>
- [136] Xiao, Y., Wang, H., Zhou, S., Yan, K., Xie, W., Guan, Z., et al. Efficient ternary bulk heterojunction solar cells with PCDTBT as hole-cascade material. *Nano Energy* 19, 476–485 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.016>
- [137] Chen, Y., Qin, Y., Wu, Y., Li, C., Yao, H., Liang, N., et al. From Binary to Ternary: Improving the External Quantum Efficiency of Small-Molecule Acceptor-Based Polymer Solar Cells with a Minute Amount of Fullerene Sensitization. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700328 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700328>
- [138] Ameri, T., Min, J., Li, N., Machui, F., Baran, D., Forster, M., et al. Performance Enhancement of the P3HT/PCBM Solar Cells through NIR Sensitization Using a Small-Bandgap Polymer. *Adv. Energy Mater.* 2, 1198–1202 (2012). <https://doi.org/10.1002/aenm.201200219>
- [139] Liu, T., Xue, X., Huo, L., Sun, X., An, Q., Zhang, F., et al. Highly Efficient Parallel-Like Ternary Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* 29, 2914–2920 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05194>
- [140] Hadmojo, W. T., Wibowo, F. T. A., Lee, W., Jang, H.-K., Kim, Y., Sinaga, S., et al. Performance Optimization of Parallel-Like Ternary Organic Solar Cells through Simultaneous Improvement in Charge Generation and Transport. *Adv. Funct. Mater.* 29, 1808731 (2019). <https://doi.org/10.1002/adfm.201808731>
- [141] Zhang, Q., Chen, Z., Ma, W., Xie, Z., Liu, J., Yu, X., et al. Efficient Nonhalogenated Solvent-Processed Ternary All-Polymer Solar Cells with a Favorable Morphology Enabled by Two Well-Compatible Donors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 32200–32208 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06963>
- [142] Zhang, L., Yi, N., Zhou, W., Yu, Z., Liu, F., Chen, Y. Miscibility Tuning for Optimizing Phase Separation and Vertical Distribution toward Highly Efficient Organic Solar Cells. *Adv. Sci.* 6, 1900565 (2019). <https://doi.org/10.1002/advs.201900565>
- [143] Liu, T., Luo, Z., Fan, Q., Zhang, G., Zhang, L., Gao, W., et al. Use of two structurally similar small molecular acceptors enabling ternary organic solar cells with high efficiencies and fill factors. *Energy Environ. Sci.* 11, 3275–3282 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8EE01700J>
- [144] Xu, X., Feng, K., Lee, Y. W., Woo, H. Y., Zhang, G., Peng, Q. Subtle Polymer Donor and Molecular Acceptor Design Enable Efficient Polymer Solar Cells with a Very Small Energy Loss. *Adv. Funct. Mater.* 30, 1907570 (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.201907570>
- [145] Zhang, L., Ma, W. Morphology optimization in ternary organic solar cells. *Chin. J. Polym. Sci.* 35, 184–197 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10118-017-1898-5>
- [146] Cui, C., Li, Y. Morphology optimization of photoactive layers in organic solar cells. *Aggregate* 2, e31 (2021). <https://doi.org/10.1002/agt2.31>

- [147] Jung, J. W., Jo, J. W., Chueh, C.-C., Liu, F., Jo, W. H., Russell, T. P., et al. Fluoro-Substituted n-Type Conjugated Polymers for Additive-Free All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells with High Power Conversion Efficiency of 6.71%. *Adv. Mater.* 27, 3310–3317 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201501214>
- [148] Duan, Y., Xu, X., Yu, L., Li, Y., Li, R., Peng, Q. Molecular packing modulation enabling optimized blend morphology and efficient all small molecule organic solar cells. *Dyes Pigments* 191, 109387 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109387>
- [149] Yang, C., Zhang, S., Ren, J., Gao, M., Bi, P., Ye, L., et al. Molecular design of a non-fullerene acceptor enables a P3HT-based organic solar cell with 9.46% efficiency. *Energy Environ. Sci.* 13, 2864–2869 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0EE01763A>
- [150] Cui, Y., Yao, H., Hong, L., Zhang, T., Tang, Y., Lin, B., et al. Organic photovoltaic cell with 17% efficiency and superior processability. *Natl. Sci. Rev.* 7, 1239–1246 (2020). <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz200>
- [151] Uddin, M. A., Kim, Y., Younts, R., Lee, W., Gautam, B., Choi, J., et al. Controlling Energy Levels and Blend Morphology for All-Polymer Solar Cells via Fluorination of a Naphthalene Diimide-Based Copolymer Acceptor. *Macromolecules* 49, 6374–6383 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01414>
- [152] Wang, X., Huang, D., Han, J., Hu, L., Xiao, C., Li, Z., et al. Backbone Engineering with Asymmetric Core to Finely Tune Phase Separation for High-Performance All-Small-Molecule Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, (2021). <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21986>
- [153] Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 78, 841–843 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1345834>
- [154] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Photonics* 3, 297–302 (2009). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.69>
- [155] Guo, S., Herzig, E. M., Naumann, A., Tainter, G., Perlich, J., Müller-Buschbaum, P. Influence of Solvent and Solvent Additive on the Morphology of PTB7 Films Probed via X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* 118, 344–350 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp410075a>
- [156] Chen, Y., Cui, Y., Zhang, S., Hou, J. Molecular design toward efficient polymer solar cells processed by green solvents. *Polym. Chem.* 6, 4089–4095 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5PY00431D>
- [157] Zhao, J., Li, Y., Yang, G., Jiang, K., Lin, H., Ade, H., et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat. Energy* 1, 1–7 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.27>
- [158] Park, G. E., Choi, S., Park, S. Y., Lee, D. H., Cho, M. J., Choi, D. H. Eco-Friendly Solvent-Processed Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 9.7% Efficiency and Long-Term Performance Stability. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700566 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700566>
- [159] Dayneko, S. V., Hendsbee, A. D., Welch, G. C. Fullerene-free polymer solar cells processed from non-halogenated solvents in air with PCE of 4.8%. *Chem. Commun.* 53, 1164–1167 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6CC08939A>

- [160] Ibraikulov, Olzhas. A., Wang, J., Kamatham, N., Heinrich, B., Méry, S., Kohlstädt, M., et al. ITO-Free Organic Photovoltaic Modules Based on Fluorinated Polymers Deposited from Non-Halogenated Solution: A Major Step Toward Large-Scale Module Production. *Sol. RRL* 1900273 (2019). <https://doi.org/10.1002/solr.201900273>
- [161] Zhu, C., Li, Z., Zhong, W., Peng, F., Zeng, Z., Ying, L., et al. Constructing a new polymer acceptor enabled non-halogenated solvent-processed all-polymer solar cell with an efficiency of 13.8%. *Chem. Commun.* 57, 935–938 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0CC07213C>
- [162] Liao, H.-C., Ho, C.-C., Chang, C.-Y., Jao, M.-H., Darling, S. B., Su, W.-F. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells. *Mater. Today* 16, 326–336 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.013>
- [163] McDowell, C., Abdelsamie, M., Toney, M. F., Bazan, G. C. Solvent Additives: Key Morphology-Directing Agents for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 30, 1707114 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201707114>
- [164] Jhuo, H.-J., Liao, S.-H., Li, Y.-L., Yeh, P.-N., Chen, S.-A., Wu, W.-R., et al. The Novel Additive 1-Naphthalenethiol Opens a New Processing Route to Efficiency-Enhanced Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 26, 3094–3104 (2016). <https://doi.org/10.1002/adfm.201505249>
- [165] Liu, D., Wang, Z., Zhang, S., Zheng, Z., Yang, B., Ma, W., et al. Rational selection of solvents and fine tuning of morphologies toward highly efficient polymer solar cells fabricated using green solvents. *RSC Adv.* 5, 69567–69572 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA14013G>
- [166] Moulé, A. J., Meerholz, K. Controlling Morphology in Polymer–Fullerene Mixtures. *Adv. Mater.* 20, 240–245 (2008). <https://doi.org/10.1002/adma.200701519>
- [167] Yang, C., Liang, N., Ye, L., Ade, H., Yuan, X., Hou, J. Enhanced JSC of P3HT-based non-fullerene polymer solar cells by modulating aggregation effect of P3HT in solution state. *Org. Electron.* 68, 15–21 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.047>
- [168] Liu, Y., Zhao, J., Li, Z., Mu, C., Ma, W., Hu, H., et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.* 5, 5293 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms6293>
- [169] Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K., Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1617–1622 (2005). <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>
- [170] Erb, T., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Raleva, S., Stühn, B., Schilinsky, P., et al. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1193–1196 (2005). <https://doi.org/10.1002/adfm.200400521>
- [171] Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. in *Materials for Sustainable Energy* pp. 80–84 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010). https://doi.org/10.1142/9789814317665_0012
- [172] Bin, H., Gao, L., Zhang, Z.-G., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, C., et al. 11.4% Efficiency non-fullerene polymer solar cells with trialkylsilyl substituted 2D-conjugated polymer as donor. *Nat. Commun.* 7, 13651 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13651>

- [173] Qiu, B., Chen, Z., Qin, S., Yao, J., Huang, W., Meng, L., et al. Highly Efficient All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Appropriate Active Layer Morphology by Side Chain Engineering of Donor Molecules and Thermal Annealing. *Adv. Mater.* 32, 1908373 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201908373>
- [174] Zhu, W., Spencer, A. P., Mukherjee, S., Alzola, J. M., Sangwan, V. K., Amsterdam, S. H., et al. Crystallography, Morphology, Electronic Structure, and Transport in Non-Fullerene/Non-Indacenodithienothiophene Polymer:Y6 Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 142, 14532–14547 (2020). <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05560>
- [175] Li, J., Yavuz, I., Celik, I., Guffey, S. Predicting worker exposure--the effect of ventilation velocity, free-stream turbulence and thermal condition. *J. Occup. Environ. Hyg.* 4, 864–874 (2007). <https://doi.org/10.1080/15459620701665688>
- [176] Chen, H., Hsiao, Y.-C., Hu, B., Dadmun, M. Control of morphology and function of low band gap polymer–bis-fullerene mixed heterojunctions in organic photovoltaics with selective solvent vapor annealing. *J. Mater. Chem. A* 2, 9883–9890 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4TA01436G>
- [177] Hegde, R., Henry, N., Whittle, B., Zang, H., Hu, B., Chen, J., et al. The impact of controlled solvent exposure on the morphology, structure and function of bulk heterojunction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 107, 112–124 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.014>
- [178] Jordan, D. C., Silverman, T. J., Wohlgemuth, J. H., Kurtz, S. R., VanSant, K. T. Photovoltaic failure and degradation modes. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25, 318–326 (2017). <https://doi.org/10.1002/pip.2866>
- [179] Aldersey-Williams, J., Rubert, T. Levelised cost of energy – A theoretical justification and critical assessment. *Energy Policy* 124, 169–179 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.10.004>
- [180] Levelized Costs of New Generation Resources in the Annual Energy Outlook 2021. 25 (2021). https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/electricity_generation.pdf
- [181] Du, X., Heumueller, T., Gruber, W., Almora, O., Classen, A., Qu, J., et al. Unraveling the Microstructure-Related Device Stability for Polymer Solar Cells Based on Nonfullerene Small-Molecular Acceptors. *Adv. Mater.* 32, 1908305 (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.201908305>
- [182] Hintz, H., Egelhaaf, H., Peisert, H., Chassé, T. Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy. (2010). <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.02.004>
- [183] Song, Q. L., Li, F. Y., Yang, H., Wu, H. R., Wang, X. Z., Zhou, W., et al. Small-molecule organic solar cells with improved stability. *Chem. Phys. Lett.* 416, 42–46 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.052>
- [184] Heumueller, T., Mateker, W. R., Distler, A., Fritze, U. F., Cheacharoen, R., Nguyen, W. H., et al. Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability. *Energy Environ. Sci.* 9, 247–256 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5EE02912K>
- [185] Inasaridze, L. N., Shames, A. I., Martynov, I. V., Li, B., Mumyatov, A. V., Susarova, D. K., et al. Light-induced generation of free radicals by fullerene derivatives: an important degradation pathway in organic photovoltaics? *J. Mater. Chem. A* 5, 8044–8050 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7TA00175D>

- [186] Jørgensen, M., Norrman, K., Krebs, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92, 686–714 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>
- [187] Kallmann, H., Pope, M. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* 30, 585–586 (1959). <https://doi.org/10.1063/1.1729992>
- [188] Liu, Y., Chen, C.-C., Hong, Z., Gao, J., (Michael) Yang, Y., Zhou, H., et al. Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency. *Sci. Rep.* 3, 3356 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03356>
- [189] Mihailetschi, V., Xie, H., de Boer, B., Koster, L., Blom, P. Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 16, 699–708 (2006). <https://doi.org/10.1002/adfm.200500420>
- [190] Nguyen, T. L., Choi, H., Ko, S.-J., Uddin, M. A., Walker, B., Yum, S., et al. Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9% in a ~300 nm thick conventional single-cell device. *Energy Environ. Sci.* 7, 3040–3051 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4EE01529K>
- [191] Trukhanov, V. A., Paraschuk, D. Yu. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. *Polym. Sci. Ser. C* 56, 72–83 (2014). <https://doi.org/10.1134/S181123821401010X>
- [192] Bi, P., Zhang, S., Wang, J., Ren, J., Hou, J. Progress in Organic Solar Cells: Materials, Physics and Device Engineering. *Chin. J. Chem.* 39, 2607–2625 (2021). <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000666>
- [193] Yao, H., Chen, Y., Qin, Y., Yu, R., Cui, Y., Yang, B., et al. Design and Synthesis of a Low Bandgap Small Molecule Acceptor for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* 28, 8283–8287 (2016). <https://doi.org/10.1002/adma.201602642>
- [194] Holliday, S., Ashraf, R. S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S. A., Nielsen, C. B., et al. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.* 7, 11585 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms11585>
- [195] Hoefler, S. F., Rath, T., Pastukhova, N., Pavlica, E., Scheunemann, D., Wilken, S., et al. The effect of polymer molecular weight on the performance of PTB7-Th:O-IDTBR non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* 6, 9506–9516 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8TA02467G>
- [196] Wang, Z., Nian, Y., Jiang, H., Pan, F., Hu, Z., Zhang, L., et al. High Voc ternary nonfullerene polymer solar cells with improved efficiency and good thermal stability. *Org. Electron.* 69, 174–180 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.03.030>
- [197] Lin, Y., Wang, J., Zhang, Z.-G., Bai, H., Li, Y., Zhu, D., et al. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 27, 1170–1174 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>
- [198] Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B., et al. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7148–7151 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02677>
- [199] Zhang, S., Qin, Y., Zhu, J., Hou, J. Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* 30, e1800868 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800868>

- [200] Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, C., Lau, T., Zhang, G., et al. Fused Benzothiadiazole: A Building Block for n-Type Organic Acceptor to Achieve High-Performance Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 31, 1807577 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201807577>
- [201] Yao, H., Bai, F., Hu, H., Arunagiri, L., Zhang, J., Chen, Y., et al. Efficient All-Polymer Solar Cells based on a New Polymer Acceptor Achieving 10.3% Power Conversion Efficiency. *ACS Energy Lett.* 4, 417–422 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b02114>
- [202] Ma, R., Liu, T., Luo, Z., Guo, Q., Xiao, Y., Chen, Y., et al. Improving open-circuit voltage by a chlorinated polymer donor endows binary organic solar cells efficiencies over 17%. *Sci. China Chem.* 63, 325–330 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9669-3>
- [203] Yu, R., Yao, H., Cui, Y., Hong, L., He, C., Hou, J. Improved Charge Transport and Reduced Nonradiative Energy Loss Enable Over 16% Efficiency in Ternary Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 31, 1902302 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201902302>
- [204] Pan, M.-A., Lau, T.-K., Tang, Y., Wu, Y.-C., Liu, T., Li, K., et al. 16.7%-efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and phase purity. *J. Mater. Chem. A* 7, 20713–20722 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9TA06929A>
- [205] Liu, F., Zhou, L., Liu, W., Zhou, Z., Yue, Q., Zheng, W., et al. Organic Solar Cells with 18% Efficiency Enabled by an Alloy Acceptor: A Two-in-One Strategy. *Adv. Mater.* n/a, 2100830 <https://doi.org/10.1002/adma.202100830>
- [206] Cui, Y., Yao, H., Zhang, J., Zhang, T., Wang, Y., Hong, L., et al. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nat. Commun.* 10, 1–8 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10351-5>
- [207] Li, C., Zhou, J., Song, J., Xu, J., Zhang, H., Zhang, X., et al. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells. *Nat. Energy* 6, 605–613 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00820-x>
- [208] Song, J., Zhu, L., Li, C., Xu, J., Wu, H., Zhang, X., et al. High-efficiency organic solar cells with low voltage loss induced by solvent additive strategy. *Matter* 4, 2542–2552 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.06.010>
- [209] Cai, Y., Li, Y., Wang, R., Wu, H., Chen, Z., Zhang, J., et al. A Well-Mixed Phase Formed by Two Compatible Non-Fullerene Acceptors Enables Ternary Organic Solar Cells with Efficiency over 18.6%. *Adv. Mater.* n/a, 2101733 <https://doi.org/10.1002/adma.202101733>
- [210] Cui, Y., Xu, Y., Yao, H., Bi, P., Hong, L., Zhang, J., et al. Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency. *Adv. Mater.* n/a, 2102420 <https://doi.org/10.1002/adma.202102420>
- [211] Zheng, Z., Wang, J., Bi, P., Ren, J., Wang, Y., Yang, Y., et al. Tandem Organic Solar Cell with 20.2% Efficiency. *Joule* 6, 171–184 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.017>
- [212] Lee, J., Lee, J.-H., Yao, H., Cha, H., Hong, S., Lee, S., et al. Efficient and photostable ternary organic solar cells with a narrow band gap non-fullerene acceptor and fullerene additive. *J. Mater. Chem. A* 8, 6682–6691 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA14216A>
- [213] Xiao, J., Ren, M., Zhang, G., Wang, J., Zhang, D., Liu, L., et al. An Operando Study on the Photostability of Nonfullerene Organic Solar Cells. *Sol. RRL* 3, 1900077 (2019). <https://doi.org/10.1002/solr.201900077>

- [214] Du, X., Heumueller, T., Gruber, W., Classen, A., Unruh, T., Li, N., et al. Efficient Polymer Solar Cells Based on Non-fullerene Acceptors with Potential Device Lifetime Approaching 10 Years. *Joule* 3, 215–226 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.09.001>
- [215] Burlingame, Q., Huang, X., Liu, X., Jeong, C., Coburn, C., Forrest, S. R. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination. *Nature* 573, 394–397 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1544-1>
- [216] Vig, J., LeBus, J. UV/Ozone Cleaning of Surfaces. *IEEE Trans. Parts Hybrids Packag.* 12, 365–370 (1976). <https://doi.org/10.1109/TPHP.1976.1135156>
- [217] Three Bond Technical News. *Ultraviolet-Ozone Surface Treatment*. <https://threebond-europe.com/wp-content/uploads/technical-news-pdf/tech17.pdf> (1987).
- [218] Ibraikulov, O. Bulk heterojunction solar cells based on low band-gap copolymers and soluble fullerene derivatives. 186
- [219] Gong, J., Krishnan, S. Chapter 2 - Mathematical Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. in *Dye-Sensitized Solar Cells* (eds. Soroush, M., Lau, K. K. S.) pp. 51–81 (Academic Press, 2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00002-1>
- [220] LILIENFELD, J. E. Method and apparatus for controlling electric currents. U. S. Pat. Off. (1930).
- [221] Xie, Y., Cai, S., Shi, Q., Ouyang, S., Lee, W.-Y., Bao, Z., et al. High performance organic thin film transistors using chemically modified bottom contacts and dielectric surfaces. *Org. Electron.* 15, 2073–2078 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.05.015>
- [222] Lim, S. C., Kim, S. H., Lee, J. H., Kim, M. K., Kim, D. J., Zyung, T. Surface-treatment effects on organic thin-film transistors. *Synth. Met.* 148, 75–79 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.08.034>
- [223] Fall, S. Etude du transport de charges dans les polymères semi-conducteurs à faible bande interdite et de son impact sur les performances photovoltaïques. (Strasbourg, 2013).
- [224] Vasimalla, S., Subbarao, N. V. V., Gedda, M., Goswami, D. K., Iyer, P. K. Effects of Dielectric Material, HMDS Layer, and Channel Length on the Performance of the Perylenediimide-Based Organic Field-Effect Transistors. *ACS Omega* 2, 2552–2560 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00374>
- [225] Klauk, H. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.* 39, 2643–2666 (2010). <https://doi.org/10.1039/B909902F>
- [226] Tessler, N., Roichman, Y. Two-dimensional simulation of polymer field-effect transistor. (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1415374>
- [227] Kus, M., Alic, T. Y., Kirbiyik, C., Baslak, C., Kara, K., Kara, D. A. Synthesis of Nanoparticles. in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* pp. 392–429 (Elsevier, 2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00025-0>
- [228] Mott, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 19, 835–852 (1969). <https://doi.org/10.1080/14786436908216338>
- [229] Röhr, J. A., Shi, X., Haque, S. A., Kirchartz, T., Nelson, J. Charge Transport in Spiro-OMeTAD Investigated through Space-Charge-Limited Current Measurements. *Phys. Rev. Appl.* 9, 044017 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.044017>

- [230] Blom, P. W. M., de Jong, M. J. M., Vleggaar, J. J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* 68, 3308–3310 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.116583>
- [231] Murgatroyd, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *J. Phys. Appl. Phys.* 3, 151–156 (1970). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/3/2/308>
- [232] Marti, O., Drake, B., Hansma, P. K. Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images. *Appl. Phys. Lett.* 51, 484–486 (1987). <https://doi.org/10.1063/1.98374>
- [233] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [234] Sinha Ray, S. 4 - Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites. in *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites* (ed. Sinha Ray, S.) pp. 74–88 (Woodhead Publishing, 2013). <https://doi.org/10.1533/9780857097828.1.74>
- [235] Magonov, S. Chapter 10 - VISUALIZATION OF POLYMERS AT SURFACES AND INTERFACES WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY. in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials* (ed. Nalwa, H. S.) pp. 393–430 (Academic Press, 2001). <https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50029-3>
- [236] Lee, S., Walker, J., Goddard, D. T., Morton, L., Keevil, C., Weaver, W., et al. Comparison of microscope techniques for the examination of biofilms. *J. Microbiol. Methods* 25, 57–70 (1996). [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0167-7012(95)00085-2)
- [237] Hameed, B. S., Bhatt, C. S., Nagaraj, B., Suresh, A. K. Chapter 19 - Chromatography as an Efficient Technique for the Separation of Diversified Nanoparticles. in *Nanomaterials in Chromatography* (ed. Hussain, C. M.) pp. 503–518 (Elsevier, 2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812792-6.00019-4>
- [238] Guo, D., Xie, G., Luo, J. Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications. *J. Phys. Appl. Phys.* 47, 3001 (2014). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>
- [239] Ye, D., Rongpipi, S., Kiemle, S. N., Barnes, W. J., Chaves, A. M., Zhu, C., et al. Preferred crystallographic orientation of cellulose in plant primary cell walls. *Nat. Commun.* 11, 4720 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18449-x>
- [240] Galerne, M., Heinrich, B., Hemmerle, A., Fontaine, P., Giuseppone, N., Kékicheff, P. Spatially Addressed Supramolecular Nanowires: A Full Structural Characterization by GIWAXS. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 661–670 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00973>
- [241] Perlich, J., Rubeck, J., Botta, S., Gehrke, R., Roth, S. V., Ruderer, M. A., et al. Grazing incidence wide angle x-ray scattering at the wiggler beamline BW4 of HASYLAB. *Rev. Sci. Instrum.* 81, 105105 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3488459>
- [242] Lin, Y., Wang, J., Zhang, Z.-G., Bai, H., Li, Y., Zhu, D., et al. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 27, 1170–1174 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>
- [243] Huang, J. 1,1-Dicyanomethylene-3-Indanone End-Cap Engineering for Fused-Ring Electron Acceptor-Based High-Performance Organic Photovoltaics. *OPEN ACCESS* 33

- [244] Ibraikulov, Olzhas. A., Wang, J., Kamatham, N., Heinrich, B., Méry, S., Kohlstädt, M., et al. ITO-Free Organic Photovoltaic Modules Based on Fluorinated Polymers Deposited from Non-Halogenated Solution: A Major Step Toward Large-Scale Module Production. *Sol. RRL* 1900273 (2019). <https://doi.org/10.1002/solr.201900273>
- [245] Peters, C. H., Sachs-Quintana, I. T., Mateker, W. R., Heumueller, T., Rivnay, J., Noriega, R., et al. The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell. *Adv. Mater.* Deerfield Beach Fla 24, 663–668 (2012). <https://doi.org/10.1002/adma.201103010>
- [246] Doumon, N. Y., Dryzhov, M. V., Houard, F. V., Le Corre, V. M., Rahimi Chatri, A., Christodoulis, P., et al. Photostability of Fullerene and Non-Fullerene Polymer Solar Cells: The Role of the Acceptor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 8310–8318 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20493>
- [247] Du, X., Heumueller, T., Gruber, W., Classen, A., Unruh, T., Li, N., et al. Efficient Polymer Solar Cells Based on Non-fullerene Acceptors with Potential Device Lifetime Approaching 10 Years. *Joule* 3, 215–226 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.09.001>
- [248] Nelson, J. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Mater. Today* 14, 462–470 (2011). [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70210-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70210-3)
- [249] Alvarado, S. F., Seidler, P. F., Lidzey, D. G., Bradley, D. D. C. Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 81, 1082–1085 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1082>
- [250] Pan, M.-A., Lau, T.-K., Tang, Y., Wu, Y.-C., Liu, T., Li, K., et al. 16.7%-efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and phase purity. *J. Mater. Chem. A* 7, 20713–20722 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9TA06929A>
- [251] Kim, J., Schaefer, C., Ma, T., Zhao, J., Turner, J., Ghasemi, M., et al. The Critical Impact of Material and Process Compatibility on the Active Layer Morphology and Performance of Organic Ternary Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 9, 1802293 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201802293>
- [252] Liang, R., Zhang, Y., Savikhin, V., Babics, M., Kan, Z., Wohlfahrt, M., et al. Higher Mobility and Carrier Lifetimes in Solution-Processable Small-Molecule Ternary Solar Cells with 11% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* 9, 1802836 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201802836>
- [253] Abbas, M., Tekin, N. Balanced charge carrier mobilities in bulk heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 101, 073302 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4745602>
- [254] Chen, J.-D., Cui, C., Li, Y.-Q., Zhou, L., Ou, Q.-D., Li, C., et al. Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* 27, 1035–1041 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201404535>
- [255] Ma, X., Wang, J., An, Q., Gao, J., Hu, Z., Xu, C., et al. Highly efficient quaternary organic photovoltaics by optimizing photogenerated exciton distribution and active layer morphology. *Nano Energy* 70, 104496 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104496>
- [256] Wang, Y., Wang, F., Gao, J., Yan, Y., Wang, X., Wang, X., et al. Organic photovoltaics with 300 nm thick ternary active layers exhibiting 15.6% efficiency. *J. Mater. Chem. C* 9, 9892–9898 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TC02748D>

- [257] Heumueller, T., Mateker, W. R., Sachs-Quintana, I. T., Vandewal, K., Bartelt, J. A., Burke, T. M., et al. Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity. *Energy Environ. Sci.* 7, 2974–2980 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4EE01842G>
- [258] Cowan, S., Roy, A., Heeger, A. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245207>
- [259] Zhenhua, S., Sitbon, G., Pons, T., Bakulin, A., Chen, Z. Reduced Carrier Recombination in PbS - CuInS₂ Quantum Dot Solar Cells. *Sci. Rep.* 5, 10626 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep10626>
- [260] Jahandar, M., Khan, N., Jahankhan, M., Song, C. E., Hang Ken, L., Lee, S., et al. High-Performance CH₃NH₃PbI₃ Inverted Planar Perovskite Solar Cells via Ammonium Halide Additives. *J. Ind. Eng. Chem.* 80, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.004>
- [261] Bharti, V., Sharma, A., Gupta, V., Sharma, G. D., Chand, S. Improved hole mobility and suppressed trap density in polymer-polymer dual donor based highly efficient organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 108, 073505 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4942394>
- [262] Lee, D., Lim, J., Park, M., Kim, J. Y., Song, J., Kwak, J., et al. The influence of sequential ligand exchange and elimination on the performance of P3HT:CdSe quantum dot hybrid solar cells. *Nanotechnology* 26, 465401 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/46/465401>
- [263] Mandoc, M. M., Kooistra, F. B., Hummelen, J. C., de Boer, B., Blom, P. W. M. Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 91, 263505 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2821368>
- [264] Doumon, N. Y., Houard, F. V., Dong, J., Christodoulis, P., Dryzhov, M. V., Portale, G., et al. Improved photostability in ternary blend organic solar cells: the role of [70]PCBM. *J. Mater. Chem. C* 7, 5104–5111 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8TC06621C>
- [265] Holliday, S., Ashraf, R. S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S. A., Nielsen, C. B., et al. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.* 7, 11585 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms11585>
- [266] Lv, J., Feng, Y., Fu, J., Gao, J., Singh, R., Kumar, M., et al. Energetic Disorder and Activation Energy in Efficient Ternary Organic Solar Cells with Nonfullerene Acceptor Eh-IDTBR as the Third Component. *Sol. RRL* 4, 1900403 (2020). <https://doi.org/10.1002/solr.201900403>
- [267] Cha, H., Wu, J., Wadsworth, A., Nagitta, J., Limbu, S., Pont, S., et al. An Efficient, “Burn in” Free Organic Solar Cell Employing a Nonfullerene Electron Acceptor. *Adv. Mater.* 29, 1701156 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201701156>
- [268] U. VONGSAYSY. ARMOR group. (Personal communication).
- [269] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. (CRC Press, 2007). <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- [270] Walker, B., Tamayo, A., Duong, D. T., Dang, X.-D., Kim, C., Granstrom, J., et al. A Systematic Approach to Solvent Selection Based on Cohesive Energy Densities in a Molecular Bulk Heterojunction System. *Adv. Energy Mater.* 1, 221–229 (2011). <https://doi.org/10.1002/aenm.201000054>
- [271] Burgués-Ceballos, I., Machui, F., Min, J., Ameri, T., Voigt, M. M., Luponosov, Y. N., et al. Solubility Based Identification of Green Solvents for Small Molecule Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 24, 1449–1457 (2014). <https://doi.org/10.1002/adfm.201301509>

- [272] Leman, D., Kelly, M. A., Ness, S., Engmann, S., Herzing, A., Snyder, C., et al. In Situ Characterization of Polymer–Fullerene Bilayer Stability. *Macromolecules* 48, 383–392 (2015). <https://doi.org/10.1021/ma5021227>
- [273] Kim, B., Ma, B., Donuru, V. R., Liu, H., Fréchet, J. M. J. Bodipy-backboned polymers as electron donor in bulk heterojunction solar cells. *Chem. Commun.* 46, 4148 (2010). <https://doi.org/10.1039/b927350f>
- [274] Rousseau, T., Cravino, A., Ripaud, E., Leriche, P., Rihn, S., De Nicola, A., et al. A tailored hybrid BODIPY–oligothiophene donor for molecular bulk heterojunction solar cells with improved performances. *Chem. Commun.* 46, 5082 (2010). <https://doi.org/10.1039/c0cc01144d>
- [275] Bura, T., Leclerc, N., Fall, S., Lévêque, P., Heiser, T., Retailleau, P., et al. High-Performance Solution-Processed Solar Cells and Ambipolar Behavior in Organic Field-Effect Transistors with Thienyl-BODIPY Scaffolds. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 17404–17407 (2012). <https://doi.org/10.1021/ja3072513>
- [276] Chen, J. J., Conron, S. M., Erwin, P., Dimitriou, M., McAlahney, K., Thompson, M. E. High-Efficiency BODIPY-Based Organic Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 662–669 (2015). <https://doi.org/10.1021/am506874k>
- [277] Liu, B., Ma, Z., Xu, Y., Guo, Y., Yang, F., Xia, D., et al. Non-fullerene organic solar cells based on a BODIPY-polymer as electron donor with high photocurrent. *J. Mater. Chem. C* 8, 2232–2237 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TC05480D>
- [278] Poe, A. M., Della Pelle, A. M., Subrahmanyam, A. V., White, W., Wantz, G., Thayumanavan, S. Small molecule BODIPY dyes as non-fullerene acceptors in bulk heterojunction organic photovoltaics. *Chem Commun* 50, 2913–2915 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3CC49648A>
- [279] Li, P., Wu, F., Fang, Y., Dahiya, H., Keshtov, M. L., Xu, H., et al. Truxene π -Expanded BODIPY Star-Shaped Molecules as Acceptors for Non-Fullerene Solar Cells with over 13% Efficiency. *ACS Appl. Energy Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03781>
- [280] Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, C., Lau, T., Zhang, G., et al. Fused Benzothiadiazole: A Building Block for n-Type Organic Acceptor to Achieve High-Performance Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 31, 1807577 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201807577>
- [281] Cui, Y., Yao, H., Zhang, J., Zhang, T., Wang, Y., Hong, L., et al. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nat. Commun.* 10, 2515 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10351-5>
- [282] Cheng, Y.-J., Chen, C.-H., Ho, Y.-J., Chang, S.-W., Witek, H. A., Hsu, C.-S. Thieno[3,2- *b*]pyrrolo Donor Fused with Benzothiadiazole, Benzoselenadiazole and Quinoxalino Acceptors: Synthesis, Characterization, and Molecular Properties. *Org. Lett.* 13, 5484–5487 (2011). <https://doi.org/10.1021/ol202199v>
- [283] Qin, L., Liu, X., Zhang, X., Yu, J., Yang, L., Zhao, F., et al. Triplet Acceptors with a D-A Structure and Twisted Conformation for Efficient Organic Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 15043–15049 (2020). <https://doi.org/10.1002/anie.202006081>
- [284] Ma, X., An, Q., Ibraikulov, O. A., Lévêque, P., Heiser, T., Leclerc, N., et al. Efficient ternary organic photovoltaics with two polymer donors by minimizing energy loss. *J. Mater. Chem. A* 8, 1265–1272 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA12025D>

- [285] Yu, R., Yao, H., Cui, Y., Hong, L., He, C., Hou, J. Improved Charge Transport and Reduced Nonradiative Energy Loss Enable Over 16% Efficiency in Ternary Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 31, 1902302 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201902302>

Accepteurs Non-dérivés de Fullerènes pour le Photovoltaïque Organique

Résumé

Les accepteurs non dérivés de fullerènes (NFAs) ont attiré une attention particulière ces dernières années dans la fabrication des cellules solaires organiques (CSOs) à hétérojonction volumique, en raison de leurs propriétés structurales et optoélectroniques facilement modulables par rapport aux dérivés de fullerènes. Dans ce contexte, nous avons mené une étude approfondie des propriétés optiques, du transport de charges, de la morphologie, des propriétés photovoltaïques et de la photo-stabilité sur trois types de NFA. Tout d'abord, l'étude de h-ITIC, ayant la moitié de la structure d'ITIC, a montré que la réduction de la conjugaison de la molécule était bénéfique pour la complémentarité d'absorption avec le donneur d'électrons à faible gap. Cependant, cela a fortement réduit la mobilité d'électrons dans le h-ITIC. Par conséquent, l'efficacité des CSOs à base de h-ITIC est très faible. De plus, les CSOs à base de h-ITIC montrent une photo-dégradation rapide de leurs performances. Ensuite, le NFA commercial à base d'IDT, EH-IDTBR, a été étudié. Les performances des CSOs à base de NFA étaient inférieures par rapport à celles à base de fullerène. Néanmoins, EH-IDTBR a amélioré considérablement la photo-stabilité des CSOs. Ici, l'approche ternaire ne permettait pas d'optimiser les performances des CSOs et le meilleur compromis efficacité/photo-stabilité est obtenu avec le mélange binaire à base de EH-IDTBR. Enfin, une famille de NFAs originale à base de BODIPY, appelée BTT, a été étudiée. Les BTTs ont démontré des propriétés optoélectroniques intéressantes permettant d'atteindre des efficacités encourageantes proches de 6 % en mélange avec le PM6.

Mots-clés : Accepteurs non dérivés de fullerènes, cellules solaires organiques, Mélanges ternaires, photo-stabilité.

Summary

Non-fullerene acceptors (NFAs) have attracted particular attention in recent years in the fabrication of bulk heterojunction organic solar cells (OSCs), due to their easily scalable structural and optoelectronic properties compared to fullerene derivatives. In this context, we have conducted an in-depth study of optical properties, charge transport, morphology, photovoltaic properties and photo-stability on three types of NFAs. First, the study of h-ITIC, having half the structure of ITIC, showed that reducing the conjugation of the molecule was beneficial for the absorption complementarity with the low-gap electron donor. However, this greatly reduced the electron mobility in h-ITIC. Therefore, the efficiency of h-ITIC based CSOs is very low. In addition, the h-ITIC-based CSOs show rapid photo degradation in performance. Next, the commercial IDT-based NFA, EH-IDTBR, was studied. The performance of NFA-based CSOs was inferior compared to fullerene-based CSOs. Nevertheless, EH-IDTBR significantly improved the photo-stability of the CSOs. Here, the ternary approach did not optimize the performance of the CSOs and the best efficiency/photo-stability compromise is obtained with the EH-IDTBR-based binary mixture. Finally, a novel family of BODIPY-based NFAs, called BTTs, was studied. The BTTs have shown interesting optoelectronic properties allowing to reach encouraging efficiencies close to 6% in mixture with PM6.

Keywords: Non-fullerene acceptors, organic solar cells, ternary blends, photo-stability.