



HAL
open science

Vers l'industrialisation des cellules solaires organiques ternaires

Robin Szymanski

► **To cite this version:**

Robin Szymanski. Vers l'industrialisation des cellules solaires organiques ternaires. Electronique. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0298 . tel-03150355

HAL Id: tel-03150355

<https://theses.hal.science/tel-03150355>

Submitted on 23 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Par Robin SZYMANSKI

**Vers l'industrialisation des cellules
solaires organiques ternaires**

M. WANTZ, Guillaume	Maître de Conférences, Bordeaux INP	Directeur de thèse
M. CHAMBON, Sylvain	Chargé de Recherche CNRS, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Mme. COURTEL Stéphanie	Docteur Ingénieur, ASPF, La Chevrolière	Encadrante industrielle

Membres du jury :

Mme. TRÉGUER-DELAPIERRE, Mona	Professeur des Universités, Bordeaux	Présidente
M. LECLERC, Nicolas	Directeur de recherche, Strasbourg	Rapporteur
M. WOUTER, Maes	Professeur, Université d'Hasselt, Belgique	Rapporteur
M. TAILLEMITE, Sébastien	Dirct. Gen. Adj., SEQENS, Porcheville	Examineur
M. BERROUARD, Philippe	Docteur, CTO, Brilliant Matters, Québec	Invité
Mme. VONGSAYSY, Uyxing	Docteur Ingénieur, ASPF, La Chevrolière	Invitée

Soutenue le 16 décembre 2020

Vers l'industrialisation des cellules solaires organiques ternaires

Résumé : L'énergie solaire photovoltaïque organique (OPV) est une technologie émergente exempte de matériaux rares et à faibles coûts énergétiques de production. Ces modules, composés de plusieurs couches minces empilées, peuvent être souples, semi-transparents et de différentes formes et couleurs, permettant de les intégrer dans le paysage urbain ou aux objets du quotidien. A l'échelle laboratoire, les rendements de conversion énergétique reportés en OPV n'ont cessé de croître d'année en année, grâce en particulier à l'émergence de nouvelles couches actives, classiquement composées de deux semi-conducteurs organiques, l'un donneur d'électrons, l'autre accepteur d'électrons (système binaire). Il a été montré qu'il est possible d'en ajouter un troisième pour former un mélange ternaire afin d'améliorer les performances tout en gardant les mêmes coûts de production. Le but de cette thèse est donc de comprendre l'impact du troisième composé et de développer des solutions innovantes tout en intégrant les contraintes liées à leur industrialisation. Dans un premier temps, des couches binaires à base des polymères DT-PDPP2T-TT et PTQ10 ont été mises au point en respectant ces contraintes. Leurs performances prometteuses ont servi de socle à l'étude des mélanges ternaires. Le premier raisonnement s'est basé sur l'augmentation de la densité de courant de court-circuit en ajoutant un composé présentant un spectre d'absorption solaire complémentaire. Cette démarche n'a pas été concluante car le facteur de forme diminuait fortement. Il a alors été décidé de se concentrer sur ce paramètre en ajoutant du PC₆₁BM, accepteur à forte mobilité d'électrons. Cette stratégie a permis de porter les rendements de conversion jusqu'à 10.3% en conditions semi-industrielles avec un solvant non toxique et jusqu'à 14.7% avec un solvant halogéné. Cette amélioration a été attribuée à des changements morphologiques impactant le transport de charge. De plus, lorsque les accepteurs sont miscibles, la tension en circuit ouvert est proportionnelle au ratio entre les deux accepteurs. Une approche prédictive basée sur les énergies de surface a ensuite été menée pour mesurer la compatibilité des matériaux entre eux. Les dispositifs ternaires à base de PTQ10 : 4TIC-4F : PC₆₁BM ont montré une meilleure photostabilité. Pour finir, une étude de pré-industrialisation s'est avérée concluante en vue d'essais à plus grande échelle.

Mots clés : Photovoltaïque organique, cellules solaires organiques, semi-conducteurs organiques, mélanges ternaires, mobilité de porteurs de charge, accepteurs non-fullerène

Towards the industrialization of organic ternary solar cells

Abstract: Organic photovoltaics (OPV) are a promising solar energy technology excluding the usage of rare elements and with low production costs. Multilayer OPV modules can be flexible, semi-transparent and with various colors enabling innovative usage in the urban landscape and on our everyday technological items. At lab scale, over the years, the power conversion efficiency of OPV cells grew up dramatically, especially thanks to the development of novel active layers, blends of two organic semiconductors, one electron donor and one electron acceptor (binary system). Recently, it has been shown that adding a third material in the active layer, forming a ternary blend, increases the performance. This strategy is of interest for the OPV industry by maintaining the low production costs of the modules. Therefore, this work aims to understand the role of this third component and to develop innovative active layers while respecting the industrial requirements for large-scale production. First, we focused on binary blends with PTQ10 and DT-PPDT2T-TT as polymeric donors. Promising efficiencies were achieved with these binary systems as a base for our ternary studies. We tried to increase the short circuit current by adding a third organic semiconductor with complementary light absorption. This approach was not successful because the fill factor dropped drastically. Thus, we focused on improving this parameter by adding the well-known fullerene acceptor PC₆₁BM. This strategy enabled to increase the efficiency up to 10.3% in semi-industrial conditions with a non-toxic solvent and up to 14.7% in halogenated solvent. Morphological changes were responsible for charge transport improvement, which has proven to be one of the key factors in ternary blends. In addition, the open circuit voltage has shown linear dependence on the weight ratio between both acceptors when they form an alloy. We developed a predictive approach to assess the compatibility between the materials. Finally, ternary PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM devices turned out to be the most promising in terms of pre-industrialization and photostability.

Keywords: Organic photovoltaics, organic solar cells, organic semiconductors, ternary blends, charge carrier mobility, non-fullerene acceptors

Laboratoire de l'IMS – Équipe ELORGA

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, UMR 5218,
Bâtiment A31, 351 Cours de la Libération, 33400 Talence

Remerciements

Mes remerciements ne sauront jamais être à la hauteur de tout de ce que j'ai pu apprendre durant ces 3 ans et de toutes les personnes passionnées, impliquées et toujours à l'écoute que j'ai eu la chance de rencontrer.

Tout d'abord, un immense merci à l'équipe formidable qui m'a encadré, que ce soit au niveau du laboratoire IMS avec Guillaume WANTZ et Sylvain CHAMBON ou au niveau d'Armor avec Stéphanie COURTEL, Uyxing VONGSAYSY et Mélanie BERTRAND. Je leur dois déjà énormément de m'avoir fait confiance en me recrutant sur ce projet, alors qu'ils ne me connaissaient pas et que j'étais débutant en électronique organique.

Guillaume et Sylvain, je suis conscient de la chance que j'ai eu de vous avoir comme directeurs de thèse. Vous avez toujours été présents pour répondre à mes questions et pour me former. Toujours à l'écoute, vous m'avez fait confiance dans mes choix et m'avez toujours bien aiguillé. Je vous remercie donc du fond du cœur pour vos implications et pour toutes les discussions qu'on a eu. Bien que ponctuée par la COVID, je garde un excellent souvenir de ma dernière année grâce à votre soutien sans faille. Sylvain : travailler à Tokyo ne t'a pas empêché de me suivre de très près, tu as même été là jusqu'à la fin de ma soutenance, à 2 h du matin chez toi, ton implication était juste incroyable et impose le respect ! Guillaume, tu m'as aussi accompagné au mieux et jusqu'au bout de cette aventure. Je tiens aussi à insister sur votre honnêteté et esprit d'équipe dont vous avez fait et continuez à faire preuve, valeurs essentielles à mes yeux.

En parlant d'esprit d'équipe, c'était vraiment génial de travailler chez ELORGA ! Vous allez tous beaucoup me manquer. J'ai pu rencontrer une équipe soudée et où l'entraide est toujours présente. C'est rare de vivre une telle expérience, un grand merci donc à tous ! En particulier, je remercie Lionel HIRSCH, le grand patron de la physique, pour toutes nos discussions et pour ton aide à la compréhension des phénomènes. Je remercie aussi Mamatimin ABBAS pour ton aide en transistors, Gilles ROCHE pour ton aide en chimie et pour toutes nos discussions, et Francis FEAUGAS pour notre superbe travail d'équipe !

Ma thèse n'aurait pas non plus vu le jour sans la collaboration avec la société ARMOR, que je tiens à remercier vivement. Je suis très heureux d'avoir pu apporter ma contribution à un tel projet, et je vous remercie de m'avoir fait confiance tout au long de ces 3 années. Mes premières pensées vont bien entendu à Stéphanie, Uyxing, Mélanie, Cindy VANDELFT et Jérémy BARBE avec qui j'ai eu la chance de travailler au sein de l'IMS. Notre volonté et motivation communes de faire progresser au mieux l'OPV chez ARMOR nous a permis de faire un travail formidable, le tout dans une très bonne entente et en s'entraidant continuellement. Un grand merci donc pour votre soutien, vos conseils avisés et pour avoir toujours été disponible pour moi.

A l'IMS, je remercie enfin l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler : Abduleziz ABLAT, Florence ARCHET, Cédric AYELA, Alexandre BACHELET, Frank BOKELOH, Yu CHIEN, Marcin DABROWSKI, Hélène DEBEDA, Elodie DESTOUESSE, Isabelle DUFOUR, Sophie FASQUEL, Bruno FLAMENT, Julie GAMBIEZ, Luis IGLESIAS HERNANDEZ, Natalia MENEZES, Zuzanna MOLENDAS, Marco PEREIRA, Thi Nhung PHAM, Marina

RICHET, Simon SANDREZ, Quan SUN, Léa SYLVESTRE , Pascal TARDY, Damien THUAU, Laurence VIGNAU.

Chez ARMOR, à La Chevrolière, j'ai toujours été très bien accueilli lors de mes séjours, et je remercie l'ensemble des personnes que j'ai rencontré là-bas : Nolwenn APPERE, Charline ARRIVE, Mathieu BOURGAULT, Nicolas CHARRIER, Mathilde CRENN, Sophie DELHOMMEAU, Damien HAU, Emilie LEVIVIER, Florian QUERILLACQ, Elodie MICHAUD, Thomas MILLIOT, Nathalie ROCOURT, Anaïs THEPAUT.

Je remercie également Luc VELUUTINI et Julien HUNEL de l'ISM, sans qui je n'aurais pas pu mener aussi bien les expériences d'AFM et d'angles de contact, ainsi qu'Harald ADE, Reece HENRY et Samuel STUARD du NSCU pour leur implication dans la réalisation et l'interprétation des motifs de GIWAXS, qui m'ont permis de comprendre des phénomènes clés. Je remercie ensuite Philippe BERROURD de la société Brilliant Matters, Steven XIAO et Lina SUN de la société 1-Materials pour m'avoir fourni les semi-conducteurs organiques et pour leurs expertises.

Enfin, je n'aurais jamais pu mener ma thèse dans d'aussi bonnes conditions sans le soutien sans faille de mes proches. Ma première pensée est sans surprise pour Raphaël, ma plus belle rencontre de ces 3 ans, présent chaque jour à mes côtés depuis 2 ans et demi, qui m'a soutenu tous les soirs, weekends, et qui a toujours cru en moi. Tu as même relu l'ensemble de ce manuscrit ! Je remercie ensuite mes parents, Mireille et Michel, qui m'ont soutenu depuis toujours dans mes projets et qui continuent à m'épauler, ainsi que mes 3 frères et sœurs, Magali, Sophie et Sébastien. Je remercie également ma deuxième famille charentaise pour leur gentillesse et leur soutien. Enfin, je remercie mes amis les plus proches d'être toujours là pour moi : Laurie, Alexiane, Angèle, Camille J., Camille M., Aurélie, Amélie, Géraldine, Saleh, Carine et Samantha.

Pour finir, je remercie le jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux, pour le temps que vous avez passé à lire mon manuscrit, ainsi que pour vos conseils et les discussions scientifiques très enrichissantes que nous avons eu lors de la soutenance.

Table des matières

Liste des abréviations	6
Noms complets et structures des composés utilisés pour fabriquer les cellules solaires organiques	9
Introduction générale	10
Chapitre I : Généralités sur le photovoltaïque organique, contexte et objectifs de la thèse	16
1. Introduction.....	17
2. Description, fabrication et caractérisation d'une cellule solaire organique à l'échelle laboratoire.....	17
3. Physique d'une cellule solaire organique.....	29
4. Morphologie de la couche active et mobilité des porteurs de charge	35
5. Contraintes à respecter avant un transfert industriel.....	44
6. Conclusion du chapitre I	52
Chapitre II : Etude bibliographique des semi-conducteurs organiques et des mélanges ternaires.....	54
1. Introduction.....	55
2. Les semi-conducteurs organiques.....	56
3. Les mélanges ternaires.....	79
4. Conclusion du chapitre II	84
Chapitre III : Développement de mélanges binaires de référence compatibles avec les contraintes industrielles d'ASPF	86
1. Introduction.....	87
2. Sélection du DT-PDPP2T-TT et du PTQ10 comme donneurs.....	87
3. Etudes sur le mélange binaire DT-PDPP2T-TT:PC ₆₁ BM.....	89
4. Développement de mélanges binaires de type PTQ10:NFA compatibles avec les contraintes d'ASPF ..	96
5. Conclusion du chapitre III	124
Chapitre IV : Mélanges ternaires.....	126
1. Introduction.....	127
2. Première approche : amélioration de la J_{SC} par complémentarité d'absorption	127
3. Amélioration du transport des charges grâce au PC ₆₁ BM en mélange ternaire	138
4. L'énergie de surface : un outil prédictif pour développer de nouveaux mélanges ternaires ?	155
5. Vers l'industrialisation des mélanges ternaires développés	165
6. Conclusion du Chapitre IV.....	175
Conclusion générale et perspectives	177
Annexes	181
Références.....	189
Publications et communications scientifiques.....	203

Liste des abréviations

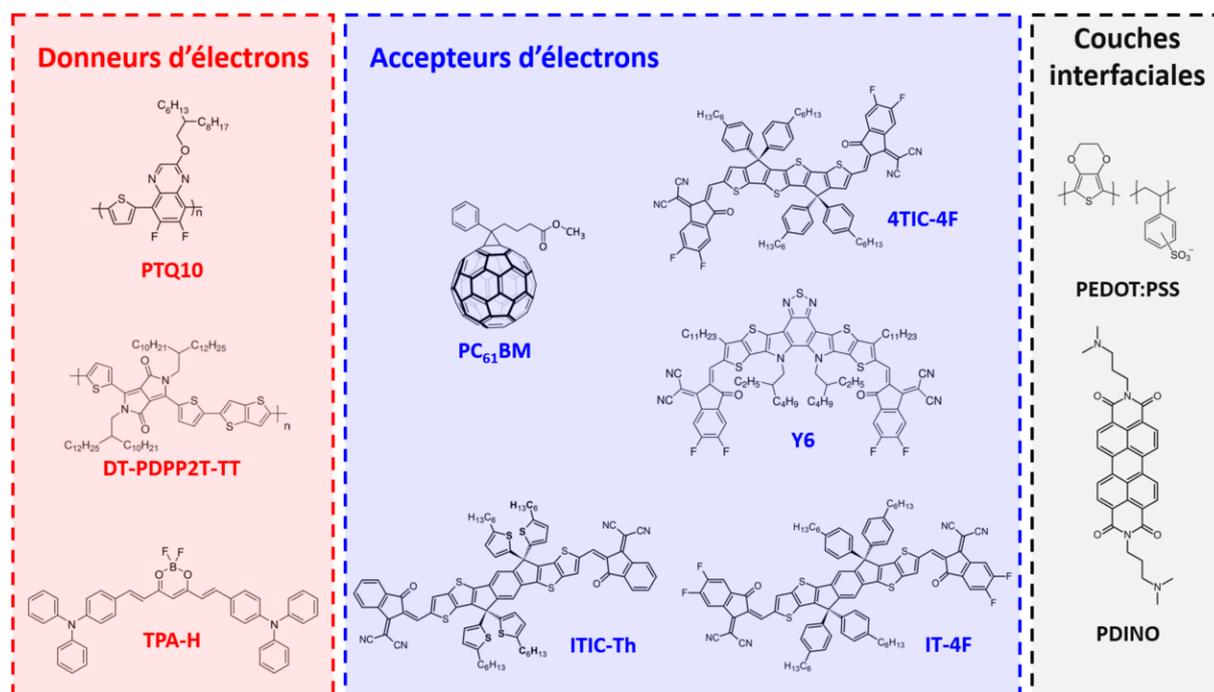
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (microscopie à force atomique)
AM 1.5G	<i>Air Mass 1.5 Global</i>
ASPF	Armor Solar Power Film
BAG	Boîte à Gants
BDD	Benzodithiophènedione
BDT	Benzodithiophène
BG-TC	<i>bottom gate – top contact</i> (grille en-dessous – contact au-dessus)
BHJ	<i>Bulk heterojunction</i> (hétérojonction en volume)
BO	2-Butyloctyle
BTBTDz	Dithiènobenzoxadiazole
BTDz	Benzothiadiazole
Bz	Benzène
CA	Couche Active
CB	Chlorobenzène
CdTe	Tellure de Cadmium
CF	Chloroforme
CIFRE	Convention Industrielle de Formation par la Recherche
CIGS	Cuivre Indium Gallium Sélénium
CMR	Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique
CN	1-chloronaphthalène
CT <i>states</i>	<i>Charge-Transfer States</i> (états de transferts de charge)
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> (voltammétrie cyclique)
c_w	<i>weight concentration</i> (concentration massique)
CZTS	<i>Copper Zinc Tin Sulfide</i> (sulfure de cuivre, de zinc et d'étain)
DIO	1,8-diiodooctane
DOI	<i>Digital Object Identifier</i>
DPE	Diphényle éther
DPP	Diketopyrrolopyrrole
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (cellule solaire à pigment photosensible)
DT	Dithiophène
DTCB	Dithiènocyclopentabenzène
DTTP	Dithiènothiopyranone
E_b	<i>Binding Energy</i> (énergie de liaison)
EBZ	Ethylbenzène
EG	Ethylène Glycol
E_{g_opt}	<i>Optical Band gap</i> (bande interdite optique)
EH	2-Ethylhexyle
E_{loss}	<i>Energy loss</i> (pertes énergétiques)
EPBT	<i>Energy PayBack Time</i> (temps de retour énergétique)
EQE	Efficacité Quantique Externe
ETL	<i>Electron Transport Layer</i> (couche de transport d'électrons)
FA	<i>Fullerene Acceptors</i> (accepteurs fullerène)
FF	Facteur de Forme
FRET	<i>Förster Resonance Energy Transfer</i> (transfert d'énergie par résonance de type Förster)
GaAs	Arséniure de Gallium

GIWAXS	<i>Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering</i> (diffusion aux grands angles des rayons X en incidence rasante)
HD	2-Hexyldécyle
HMI	<i>Hydrargyrum Medium-arc Iodide</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbitale moléculaire la plus haute occupée)
HTL	<i>Hole Transport Layer</i> (couche de transport de trous)
ICM	2-(3-oxo- 2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-ylidene)malononitrile
I_{DS}	Courant de drain
IDT	Indacenodithiophène
i-FoM	<i>Industrial Figure of Merit</i> (figure industrielle de mérite)
IMS	Intégration du Matériau au Système
IP	<i>in-plane</i> (dans le plan)
IPCE	<i>Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency</i> (efficacité de conversion des photons incidents en électrons)
IQE	<i>Internal Quantum Efficiency</i> (efficacité quantique interne)
ISM	Institut des Sciences Moléculaires
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (oxyde d'indium-étain)
J_{SC}	<i>Short Circuit Current Density</i> (densité surfacique de courant de court-circuit)
LBL	<i>Layer By Layer</i> (couche par couche)
L_C	Longueur de canal
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbitale moléculaire la plus basse vacante)
Me	Méthyle
M_n	<i>Number Average Molecular Weight</i> (Masse molaire en nombre)
MoO ₃	<i>Molybdenum Trioxide</i> (trioxyde de molybdène)
M_w	<i>Weight Average Molecular Weight</i> (Masse molaire en poids)
NCC	<i>Number of Column Chromatographies</i> (nombre de chromatographies sur colonne)
NCSU	<i>North Carolina State University</i> (Université d'Etat de Caroline du Nord)
N_e	Nombre de charges électroniques
NFA	<i>Non-Fullerene Acceptor</i> (accepteur non-fullerène)
NHC	<i>Number of Hazardous Compounds</i> (nombre de produits toxiques)
N_{ph}	Nombre de photons
NSS	<i>Number of Synthetic Steps</i> (nombre d'étapes de synthèse)
NUO	<i>Number of Unitary Operations</i> (nombre d'opérations unitaires)
OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i> (transistor organique à effet de champ)
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (diode électroluminescente organique)
OMe	Méthoxyle
OOP	<i>Out-of-plane</i> (hors du plan)
OP	<i>O-phénylène</i>
OPD	<i>Organic Photodiode</i> (photodiode organique)
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i> (photovoltaïque organique)
OSC	<i>Organic Solar Cell</i> (cellule solaire organique)
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i> (rendement de conversion énergétique)
PDI	<i>Polydispersity index</i> (indice de polydispersité)
PLACAMAT	Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle

PV	Photovoltaïque
PVT	Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)
QDSC	<i>Quantum Dot Solar Cells</i> (cellule solaire à point quantique)
Qx	Quinoxaline
R2R	<i>Roll-To-Roll</i>
Rh	Rhodamine
RPM	Rotation Par Minute
R_q	<i>Root-Mean-Square Roughness</i> (moyenne quadratique de la rugosité de surface)
R_s	<i>Shunt Resistance</i> (résistance série)
R_{sh}	<i>Shunt Resistance</i> (résistance parallèle)
R-SoXS	<i>Resonant Soft X-ray Scattering</i> (diffusion résonante aux rayons X mous)
RY	<i>Reciprocal Yield</i> (rendement réciproque de synthèse)
SCI	<i>Synthetic Complexity Index</i> (indice de complexité de synthèse)
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i> (courant limité par la charge d'espace)
SVA	<i>Solvent Vapor Annealing</i> (recuit en conditions de vapeurs saturées en solvant)
TA	<i>Thermal Annealing</i> (recuit thermique)
T_{Eb}	Température d'ébullition
Th	Thiophène
THF	Tétrahydrofurane
TICM	2-(6-oxo-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -cyclopentathiophèn-4-ylidène)malononitrile
TMB	1.2.4-Triméthylbenzène
TPD	Thionopyrroledione
TT	Thiènothiophène
TTPBTDz	Dithiènothiophènedipyrrolobenzothiadiazole
TTPQx	Dithiènothiophènedipyrroloquinoxaline
UV-vis	Ultraviolet-visible
V_{DS}	Tension de drain
V_{GS}	Tension de grille
V_{OC}	<i>Open Circuit Voltage</i> (tension à circuit ouvert)
V_{Th}	<i>Threshold Voltage</i> (tension de seuil)
W_C	<i>Canal Width</i> (Largeur de canal)
WF	<i>Work Function</i> (travail de sortie)
wt%	<i>Weight percent</i> (ratio massique)
ZnO _{SG}	<i>Zinc Oxide sol-gel</i> (oxyde de zinc sol-gel)
ZnO _{NP}	<i>Zinc Oxide nanoparticles</i> (nanoparticules d'oxyde de zinc)
γ_{AB}	Energie interfaciale
λ_{Edge}	Pied de bande du spectre d'absorption
χ_{AB}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Noms complets et structures des composés utilisés pour fabriquer les cellules solaires organiques

4TIC-4F	2,2'-[[4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydrothièno [3',2':4,5]cyclopenta[1,2- <i>b</i>]thièno[2'',3''':3',4']cyclopenta [1',2':4,5]thièno[2,3- <i>d</i>]thiophène-2,7-diyl]bis[3,9-bis(2-méthylène-((3-(1,1-dicyanométhylène)-6,7-difluoro)-indanone))]
DT-PDPPP2T-TT	Poly(2,5-bis(2-decyltetradecyl)-3-(5-(thièno[3,2- <i>b</i>]thiophèn-2-yl)thiophèn-2-yl)-6-(thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dione)
IT-4F	3,9-bis(2-méthylène-((3-(1,1-dicyanométhylène)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphènyl)-dithièno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d'</i>]- <i>s</i> -indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophène
ITIC-Th	3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(5-hexylthiènyl)-dithièno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d'</i>]- <i>s</i> -indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i>]dithiophène
PDINO	Pérylène diimide amino N-oxyde
PC₆₁BM	[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PC₇₁BM	[6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophène) polystyrene sulfonate
PTQ10	Poly((thiophène)-alt-(6,7-difluoro-2-(2-hexyldecyloxy)quinoxaline)
TPA-H	4,6-bis((<i>E</i>)-4-(diphénylamino)styryl)-2,2-difluoro-2 <i>H</i> -1,3,2-dioxaborinin-1-ium-2-uide
Y6	2,2'-((2 <i>Z</i> ,2' <i>Z</i>)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4- <i>e</i>]thièno[2'',3''':4',5']thièno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2- <i>g</i>]thièno[2',3':4,5]thièno[3,2- <i>b</i>]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-2,1-diylidene))dimalononitrile



Introduction générale

I. Contexte : le photovoltaïque organique

La quantité d'énergie lumineuse produite par le Soleil est considérable : en l'espace d'une heure, la Terre en reçoit assez pour alimenter l'ensemble de sa population en électricité (environ 130×10^{15} Wh) pendant une année entière.^[1] En exploiter une infime partie suffirait donc à couvrir tous nos besoins en énergie ! L'énergie solaire apparaît donc comme une alternative très prometteuse aux énergies fossiles, polluantes et de plus en plus rares. Ainsi, la production mondiale d'énergie solaire ne cesse de croître partout dans le monde. Par exemple en 2018 en France, elle était de plus de 10 TWh, soit 1.9 % de la production française d'électricité, et ces chiffres augmentent d'année en année.^{[2][3]} Il existe plusieurs types de panneaux photovoltaïques (PV), répartis en trois générations :

- Le PV de **première génération** regroupe les panneaux solaires classiques en silicium cristallin (Si), qui dominent largement le marché du PV, ainsi que les cellules de type III-V (le plus souvent à base d'Arséniure de Gallium, GaAs).
- Le PV de **deuxième génération** regroupe les technologies PV sur couche mince éprouvées et commercialement disponibles (Cuivre Indium Gallium Sélénium, CIGS, Tellure de Cadmium, CdTe et Si amorphe), toutes à base de matériaux inorganiques.
- Le PV de **troisième génération** regroupe les technologies PV sur couche mince émergentes, encore en phase de recherche et développement. C'est dans cette catégorie que se trouve le photovoltaïque organique (*organic photovoltaics*, OPV), mais aussi les cellules à base de sulfure de cuivre, de zinc et d'étain (Copper Zinc Tin Sulfide, CZTS), les cellules pérovskite, les cellules à pigment photosensible ou cellules de Grätzel (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC), ou encore à point quantique (*Quantum Dot Solar Cells*, QDSC).

Ces technologies sont décrites et comparées plus en détail en annexe de ce manuscrit qui se concentre sur l'**OPV**. Tout comme les autres technologies de la troisième génération, une cellule OPV est composée de plusieurs couches fines empilées. A l'échelle industrielle, les modules OPV sont le plus souvent produits en induction *roll-to-roll* (R2R, cf Chap. I section 5.3.2). Ce procédé de fabrication permet de produire des modules souples avec une certaine liberté de design. L'OPV présente donc un intérêt certain pour fonctionnaliser des surfaces complexes comme des tuiles de toitures, des éléments de carrosserie de voitures, ou encore des sacs pour recharger un téléphone portable. Il peut même s'agir de vitrages car ces modules peuvent être semi-transparents.^[4] De plus, ils fonctionnent aussi à faible éclairage, contrairement au panneaux solaires en Si cristallin, ce qui ouvre des possibilités pour des applications en intérieur^[5]. La couche active (CA) de ces modules est à base de semi-conducteurs organiques de synthèse. Cette couche est donc exempte d'éléments rares, ce qui lui confère un atout par rapport aux technologies PV GaAs, CIGS ou CdTe. Enfin, le procédé de fabrication des modules OPV (cf section 5.3.2 du Chapitre I) présente un faible coût énergétique par rapport aux autres technologies PV, lui conférant un faible temps de retour énergétique (EPBT, *Energy PayBack Time*).^[6] Il s'agit du temps de production d'énergie

nécessaire pour compenser l'énergie totale consommée au cours de sa fabrication, de son transport, de son installation et de son recyclage.^[7] N. Espinosa et al. ont montré que l'EPBT de l'OPV est inférieur à un an lorsque le rendement de conversion énergétique (*Power Conversion Efficiency*, PCE, cf Chap. I section 2.3) des modules est de l'ordre de 4 %.^[8] L'OPV peut donc être qualifié de technologie écoresponsable.

En ce qui concerne les performances de ces modules, leurs PCE à l'échelle laboratoire sont très prometteurs et ont considérablement augmenté ces dernières années.^[9] Cependant, le PCE chute entre une cellule solaire organique (*Organic Solar Cell*, OSC) fabriquée à l'échelle laboratoire et un module OPV produit en industrie. De plus, les performances d'une OSC ont tendance à diminuer en conditions d'utilisation, en particulier à cause des conditions environnementales auxquelles sont soumis les composants : les variations de température, l'humidité, les contraintes mécaniques ou encore les rayons du soleil. Ces difficultés sont à surmonter par les industriels qui œuvrent dans ce domaine : par exemple, Heliatek^[10], OPVius^[11], InfinityPV^[12], Sunew^[13] Kolon Industries^[14], Dracula Technologies^[15] ou encore ASPF (Armor Solar Power Film).^[7] C'est en partenariat avec ce dernier que cette thèse a été menée au sein du Laboratoire d'Intégration du Matériau au Système (IMS) en Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) avec l'entreprise ASPF.

II. Présentation du laboratoire et de l'entreprise

- IMS, le laboratoire de recherche^[16]

L'IMS a été créé en 2007 par la fusion de trois unités de recherche bordelaises (le laboratoire d'Étude de l'Intégration des Composants et Systèmes Électroniques (IXL), le laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM) et le laboratoire Automatique, Productique et Signal (LAPS)). Il compte environ 350 personnes menant des recherches sur des domaines variés autour de l'électronique : de l'étude de nouveaux composants jusqu'à leur intégration dans les systèmes, les technologies de l'information et de la communication ou encore pour des intégrations à visée biologique. Il est divisé en dix groupes de recherche, dont le groupe Electronique et Microsystèmes Organiques, lui-même divisé en 2 équipes. C'est au sein de l'équipe Electronique Organique (ELORGA) que ces travaux ont été menés. Les activités de recherche de l'équipe sont variées : modélisation, design, fabrication et caractérisation de dispositifs à base de semi-conducteurs organiques, en particulier des OSC, des diodes électroluminescentes organiques (*Organic Light Emitting Diode*, OLED), des transistors organiques à effet de champ (*Organic Field Effect Transistor*, OFET) et des photodiodes organiques (*Organic Photodiode* OPD).

- ASPF, l'industriel^[7]

ASPF est une jeune filiale d'Armor SAS, groupe industriel français créé en 1922 et aujourd'hui leader mondial du ruban transfert thermique et leader européen de la production de cartouches jet d'encre. Armor emploie environ 2000 salariés dans le monde (dont 780 en France) répartis dans 28 sites industriels et logistiques. Depuis 2010, Armor diversifie ses activités, notamment dans le secteur de l'énergie. C'est dans ce cadre qu'a été créé la division ASPF, devenue filiale d'Armor en juin 2019. ASPF a pour vocation de produire des modules OPV souples par

duction R2R. Afin de relever ce défi industriel, ASPF s'appuie le savoir-faire d'ARMOR en formulation, enduction R2R et transformation de films minces. La Figure 1 présente l'évolution chronologique d'ASPF avec les principaux points clés, comme le lancement de la production du film OPV d'ASPF, nommé ASCA[®], en 2016.

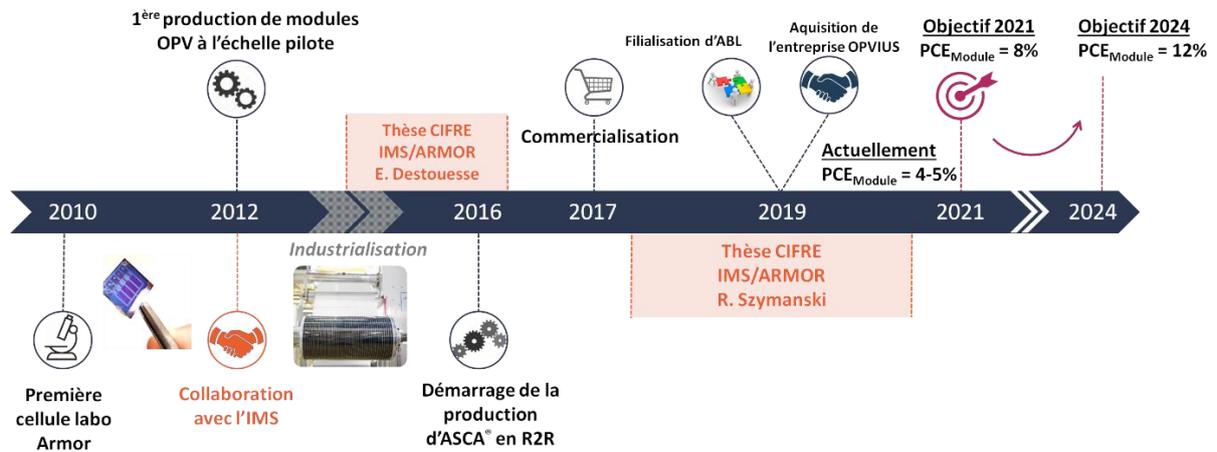


Figure 1 : Points clés dans l'évolution d'ASPF et des objectifs de performances futures

Dès 2017, ASPF réalise des installations OPV et commercialise des produits à base de films ASCA. Quatre exemples de réalisation sont exposés ci-dessous (Figure 2) :



Figure 2 : (a) Mobilier urbain solaire installé à l'université des sciences et technologies du roi Abdallah (King Abdullah University of Science and Technology, KAUST), (b) Films ASCA semi-transparents et de plusieurs couleurs, (c) Amazonia, sac solaire conçu par Flying to the Sun, (d) Serres maraîchères solaires près de Nantes^[7]

III. Enjeux de la thèse et plan du manuscrit

ASPF a pour objectif premier d'améliorer les performances et la durée de vie de leurs modules OPV, dont le rendement actuel stabilisé est de l'ordre de 5 %. ASPF vise ainsi un rendement stabilisé de 8 % pour 2021 pour correspondre aux besoins énergétiques des marchés visés (bâtiment ou automobile par exemple). Afin d'augmenter leurs performances, plusieurs pistes de recherche sont à explorer, que ce soit sur la couche active ou les couches interfaciales de transport.

Ce projet de thèse se concentre sur la composition de la couche active, classiquement constituée d'un mélange binaire d'un polymère donneur d'électrons et d'une molécule accepteur d'électrons. De nombreux donneurs polymériques et accepteurs non-fullerène (*Non-Fullerene Acceptors*, NFA) ont émergé ces cinq dernières années, permettant d'atteindre des performances élevées à l'échelle laboratoire.^{[17][18]} Cependant, le potentiel industriel de ces nouveaux matériaux n'est que rarement évalué. Ainsi, le **premier axe de recherche** de cette thèse se concentre sur le développement de nouveaux mélanges binaires de type polymère donneur:NFA performants (PCE > 8 %) et compatibles avec les contraintes industrielles d'ASPF.

Le **second axe de recherche** se concentre sur la stratégie des mélanges ternaires : plusieurs études ont montré qu'ajouter un troisième semi-conducteur organique judicieusement sélectionné est susceptible d'améliorer les performances d'une cellule, voire même sa durée de vie.^[19] Cette stratégie du mélange ternaire est intéressante pour un industriel étant donné qu'elle permet d'augmenter les performances de modules OPV tout en limitant les coûts de production, car aucune couche supplémentaire n'est rajoutée. Ainsi, les **objectifs de la thèse** et les moyens mis en œuvre pour les atteindre sont les suivants :

1. Sélectionner les matériaux émergents les plus prometteurs de la littérature, en particulier les accepteurs non-fullerène. Pour ce faire, une étude bibliographique sur ces matériaux a été réalisée et est présentée dans le **Chapitre II**, après avoir présenté dans le **Chapitre I** la physique d'une cellule solaire organique, sa fabrication à l'échelle laboratoire, les différentes méthodes de caractérisation, ainsi que les contraintes à respecter avant d'envisager un transfert industriel. En particulier, les semi-conducteurs organiques ont été classés par famille à partir de leurs structures, et une base de données dynamique a été développée.
2. Développer des mélanges binaires compatibles avec les contraintes industrielles d'ASPF et les utiliser comme base d'étude des mélanges ternaires. Tout d'abord, les connaissances dans la littérature sur la stratégie des mélanges ternaires sont passées en revue dans le **Chapitre II**. Le **Chapitre III** est quant à lui consacré au développement de couches actives binaires innovantes pour la fabrication de cellules solaires organiques compatibles avec les contraintes industrielles d'ASPF. En particulier, le donneur polymérique PTQ10 à faibles coûts de synthèse a donné des résultats prometteurs en binaire avec plusieurs accepteurs non-fullerène en respectant plusieurs contraintes industrielles (PCE ~9 %).

3. Ces mélanges binaires ont alors servi de base pour remplir les objectifs sur les mélanges ternaires : d'une part, il est attendu de réaliser des mélanges ternaires plus performants et, si possible, plus stables que les mélanges binaires de référence, toujours en respectant les contraintes industrielles d'ASPF. Les mélanges ternaires PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM (PCE~10.5 % en conditions semi-industrielles et de meilleure photostabilité) et PTQ10:Y6:PC₆₁BM (PCE~14.5 % en solvant chloré) se sont avérés les plus prometteurs. Ils sont présentés dans le **Chapitre IV**, ainsi qu'un début de transfert industriel pour PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM.
4. D'autre part, il est attendu d'apporter de la compréhension sur les mécanismes régissant ces mélanges ternaires. Pour atteindre cet objectif, des caractérisations morphologiques et de mobilité de porteurs de charges ont été réalisées sur les mélanges ternaires susmentionnés. En particulier, il a été montré que l'accepteur fullerène PC₆₁BM en mélange ternaire avec PTQ10:4TIC-4F permet d'augmenter les mobilités des trous, qui s'équilibre avec la mobilité d'électrons, améliorant ainsi le facteur de forme (FF, cf Chap. I section 2.3). Afin de lier ces changements de mobilités à la morphologie de la couche active, des caractérisations morphologiques de microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM, cf Chap. I section 4.2.2) ont été menées à la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT) avec l'aide de Julien Hunel. Des mesures de diffusion aux grands angles des rayons X en incidence rasante (*Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering*, GIWAXS) ont également été réalisées en collaboration avec le groupe de recherche d'Harald Ade du département de physique de l'Université d'Etat de Caroline du Nord (*North Carolina State University*, NCSU). L'ensemble de ces résultats sont présentés dans le **Chapitre IV**.
5. Enfin, le dernier objectif de la thèse est de développer un outil prédictif pour déterminer si tel ou tel matériau est susceptible d'améliorer les performances voire la stabilité de tel ou tel mélange binaire. Pour ce faire, des mesures d'angles de contact, en collaboration avec Luc Vellutini de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), ont été réalisées sur une gamme de matériaux seuls. Ces mesures ont permis d'évaluer quantitativement la miscibilité des semi-conducteurs organiques entre eux. Associé à la connaissance des propriétés optiques et électroniques des matériaux, ce paramètre s'est avéré pertinent pour mieux appréhender la morphologie de la couche active. Cette méthode est discutée dans le **Chapitre IV**.

Chapitre I : Généralités sur le photovoltaïque organique, contexte et objectifs de la thèse

Table des matières chapitre I

1. Introduction	17
2. Description, fabrication et caractérisation d'une cellule solaire organique à l'échelle laboratoire	17
2.1 Description et architectures.....	17
2.2 Fabrication à l'échelle laboratoire.....	19
2.2.1 Le dépôt à la tournette (<i>spin coating</i>).....	19
2.2.2 L'évaporation thermique sous vide.....	20
2.2.3 Fabrication des cellules solaires organiques à l'IMS	20
2.3 Caractérisations d'une cellule solaire organique.....	24
2.3.1 Mesures dans le noir et sous simulateur solaire	24
2.3.2 Efficacité quantique externe (EQE)	28
3. Physique d'une cellule solaire organique.....	29
3.1 Les semi-conducteurs organiques	29
3.2 Mécanismes de conversion.....	30
3.2.1 Absorption des photons et génération des excitons.....	30
3.2.2 Diffusion et dissociation de l'exciton en porteurs de charges	32
3.2.3 Transport et collecte des charges	32
3.3 Relations entre V_{OC} et physique d'une cellule solaire organique.....	33
4. Morphologie de la couche active et mobilité des porteurs de charge	35
4.1 Description de l'hétérojonction en volume (BHJ).....	35
4.2 Caractérisations de la couche active.....	37
4.2.1 Microscopie optique	37
4.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	37
4.2.3 Mesure de l'épaisseur d'un film.....	37
4.2.4 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-vis)	38
4.2.5 Spectroscopie de réflexion	38
4.2.6 <i>Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering</i> (GIWAXS).....	38
4.3 Mobilité des porteurs de charges.....	39
4.3.1 Mobilité verticale : dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons	40
4.3.2 Mobilité horizontale : transistors à effet de champ (OFET)	41
5. Contraintes à respecter avant un transfert industriel.....	44
5.1 Performances.....	44
5.2 Stabilité	45
5.3 Compatibilité avec les lignes de production d'ASPF	47
5.3.1 Etude à l'échelle semi-industrielle : enduction par lame (<i>blade coating</i>).....	47
5.3.2 Etude à l'échelle industrielle : enduction à travers une fente (<i>slot die coating</i>).....	47
5.3.3 Critères de mise en œuvre à remplir avant transfert industriel	48
5.3.4 Intégration des contraintes liées au transfert en <i>slot die</i> dans la littérature.....	49
5.4 Coût des matériaux actifs : indice de complexité de synthèse	50
5.5 Figure industrielle de mérite.....	51
6. Conclusion du chapitre I.....	52

1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les notions nécessaires à la compréhension de la problématique du projet et des résultats présentés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, les différentes architectures d'une cellule solaire organique seront présentées ainsi que leur fabrication à l'échelle laboratoire et leurs caractérisations (section 2). Ensuite, la physique d'une cellule solaire organique ainsi que l'importance du contrôle de la morphologie de la CA, en lien avec les mobilités des porteurs de charges, seront discutés (sections 3 et 4). Enfin, les contraintes liées à l'industrialisation de l'OPV seront présentées et intégrées dans une analyse bibliographique des performances des dispositifs OPV dans la littérature (section 5).

2. Description, fabrication et caractérisation d'une cellule solaire organique à l'échelle laboratoire

2.1 Description et architectures

Une cellule solaire organique est constituée d'un empilement de plusieurs couches fines (quelques centaines de nanomètres) sur un substrat, chacune d'elle ayant un rôle précis. La disposition et les noms de ces couches sont représentés par la Figure 3 :

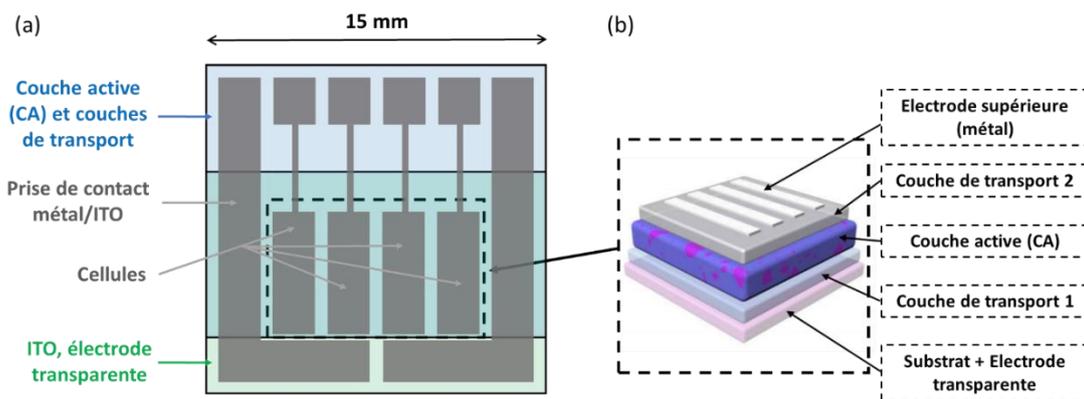


Figure 3 : (a) Disposition des OSC fabriquées au laboratoire de l'IMS dans le cadre de ces travaux et (b) Description des différentes couches^[20]

Les substrats utilisés sont en verre de dimension $15 \times 15 \text{ mm}^2$, recouverts sur 2/3 d'une couche d'oxyde d'indium-étain (*Indium Tin Oxide*, ITO ; $R_{\text{ITO}} \sim 10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$; épaisseur $L = 100 - 150 \text{ nm}$). Un substrat comporte donc quatre cellules, chacune ayant une aire d'environ 10 mm^2 .

La couche active capte la lumière dans le domaine du visible et du proche infrarouge, ce qui implique que les deux couches inférieures doivent être transparentes dans ce domaine. Ensuite, la lumière est convertie en charges négatives (électrons) et positives (trous) au sein de la couche active. Ces charges sont ensuite transportées jusqu'à leurs électrodes respectives grâce aux couches intermédiaires de transport d'électrons ou de trous. Les mécanismes de conversion sont expliqués dans la section 3.2 de ce chapitre. Selon la nature des charges collectées par les électrodes, l'architecture d'une OSC est dite inverse ou directe, comme le montre la Figure 4.

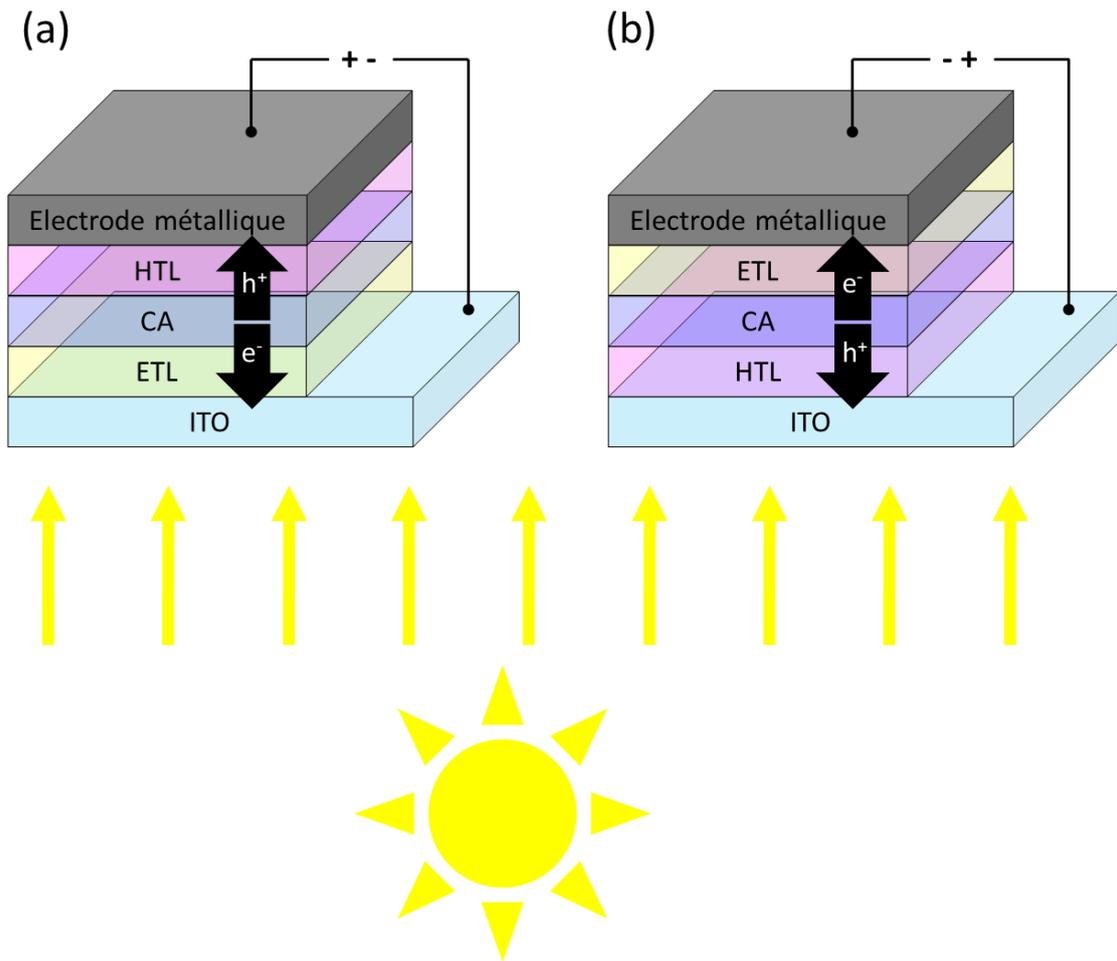


Figure 4 : Schématisation de l'architecture inverse (a) et directe (b) d'une OSC

Selon le type de charge transporté par la couche de transport, on l'appellera couche de transport de trous (*Hole Transport Layer*, **HTL**) ou couche de transport d'électrons (*Electron Transport Layer*, **ETL**).

2.2 Fabrication à l'échelle laboratoire

A l'échelle laboratoire, la couche active, l'ETL d'oxyde de zinc (*Zinc Oxide*, ZnO) et l'HTL de PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène:poly(styrène sulfonate) de sodium) sont déposées en voie liquide par dépôt à la tournette (*spin coating*). Les électrodes métalliques supérieures (argent Ag, aluminium Al, ou calcium Ca) et l'HTL de trioxyde de molybdène (*Molybdenum Trioxide*, MoO₃) sont quant à elles déposées par évaporation thermique sous vide. Les cellules type réalisées à l'échelle laboratoire en architecture inverse sont ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag et ITO/PEDOT:PSS/CA/Ca/Al en architecture directe.

2.2.1 Le dépôt à la tournette (*spin coating*)

Cette technique de dépôt par voie liquide est très utilisée pour la fabrication de cellules solaires organiques à l'échelle laboratoire à petite échelle. En effet, le dispositif loge aisément en boîte à gants (BAG) et requiert de faibles quantités de solution, ce qui permet de tester rapidement plusieurs conditions expérimentales et en atmosphère inerte. Il s'agit de déposer la solution sur un substrat puis de le mettre en rotation. Grâce à la force centrifuge, la solution s'étale uniformément avant de sécher pour donner un film. Cependant, cette technique n'est pas viable en production industrielle, ce qui la limite à l'échelle laboratoire et aux cellules de petites tailles.

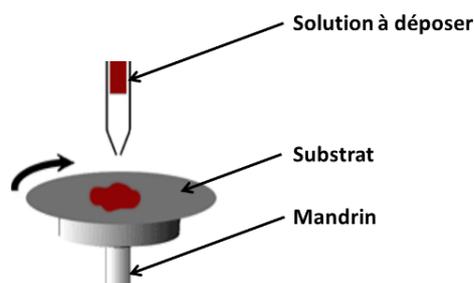


Figure 5 : Schématisation du dépôt par spin coating^[21]

Le substrat peut être maintenu par aspiration ou par maintien mécanique. Il a été montré que certains matériaux peuvent être sensibles à l'aspiration car la température est localement différente à l'endroit où l'aspiration a lieu.^[22] C'est pour cette raison que le maintien mécanique a été privilégié pour les travaux réalisés. Les paramètres de dépôt influent grandement sur les caractéristiques finales des films, en particulier pour la couche active. La vitesse de rotation (ν en Rotations Par Minute, RPM) est directement liée à l'épaisseur : plus elle est élevée, plus l'épaisseur est faible. De plus, elle doit être suffisamment élevée (typiquement 700 RPM) pour assurer un film homogène. La durée du dépôt (t en s), quant à elle, doit être suffisamment élevée pour assurer le séchage complet de la couche. Lorsque des solvants à faible point d'ébullition sont utilisés (chloroforme (CF) par exemple), le dépôt est réalisé en dynamique : la couche est déposée pendant que le substrat est en rotation pour éviter qu'elle sèche avant de mettre en route l'appareil.

2.2.2 L'évaporation thermique sous vide

Contrairement aux autres procédés, l'évaporation thermique sous vide est un procédé de dépôt par voie sèche. Le dépôt peut se faire sur plusieurs substrats simultanément. Tout d'abord, le substrat est recouvert d'un masque à ouvertures ou pochoir. Ces ouvertures définissent le motif final de la cellule (*cf* Figure 3 pour le masque utilisé en laboratoire dans le cadre de ces travaux) ou du module. L'ensemble est placé dans une chambre mise sous vide secondaire d'au moins 5×10^{-6} mbar. Ensuite, le matériau à déposer est chauffé par effet Joule par l'intermédiaire d'un creuset généralement en tungstène pour les métaux et en alumine pour les oxydes. Dans ces conditions de pression et de température, le matériau solide s'évapore ou se sublime puis se dépose sur le substrat. La vitesse d'évaporation et l'épaisseur déposée sont finement contrôlées à l'aide d'une microbalance à quartz. La plupart du temps utilisé à l'échelle laboratoire, l'évaporateur thermique existe aussi en production, c'est le cas de l'entreprise Héliatek.^[10]

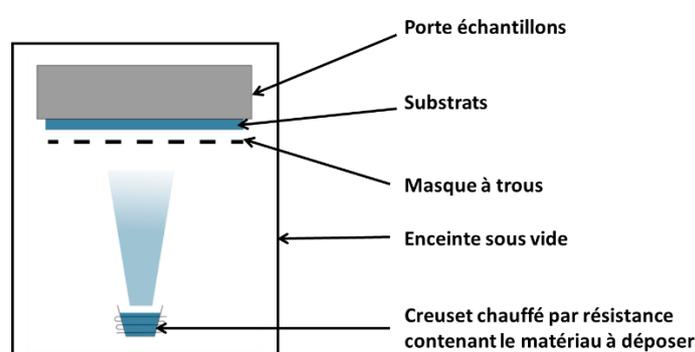


Figure 6 : Schématisation du dépôt par évaporation thermique sous vide^[23]

2.2.3 Fabrication des cellules solaires organiques à l'IMS

Dans un premier temps, les solutions des couches déposées par voie liquide sont préparées. Ensuite, les couches sont déposées successivement le même jour. Le protocole de dépôt de chaque couche est similaire en architecture directe ou inverse, mais l'ordre de dépôt n'est évidemment pas le même. Sauf mention du contraire, le motif de la Figure 3 est utilisé pour l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit. Chaque condition expérimentale est testée sur deux substrats ITO afin de pouvoir comparer huit dispositifs fabriqués dans les mêmes conditions. Les protocoles de dépôt de chaque couche sont présentés ci-dessous et ont été suivis pour l'ensemble des dispositifs présentés dans ce manuscrit :

- L'ETL de ZnO

La couche ETL de ZnO peut être déposée à partir d'une dispersion de nanoparticules préparée par le prestataire (ZnO_{np}), ou à partir d'un sol-gel réalisé in situ (ZnO_{SG}). Ces 2 types de ZnO ont été utilisés pendant la thèse et sont déposés selon les mêmes paramètres de dépôt. Pour réaliser la solution de ZnO_{SG} qui servira d'ETL, 10 mL de solution d'acétate de zinc dihydraté à 0,15 M avec 90 μ L d'éthanolamine est préparée. La solution est alors agitée pendant 30 min à 55 °C puis laissée sous agitation à température ambiante avant d'être utilisée. Les substrats verre/ITO sont préalablement lavés pour enlever les éventuelles traces de résidus en surface

(solution aqueuse de Hellmanex® III concentrée à ~2 % puis rinçages successifs à l'eau et à l'isopropanol) puis traités à l'ultraviolet (UV)/ozone pendant 15 min afin d'améliorer l'adhésion du ZnO sur le substrat. Ce traitement augmente la polarité de la surface. Le dépôt doit être réalisé dans l'heure qui suit le traitement, sinon il n'est plus actif. Il se fait à l'air à l'aide d'un *spin coater* Karl Suss RC-8 où le substrat maintenu par aspiration avec les paramètres de dépôt suivants : $a = 3000$ RPM/s (accélération), $v = 3000$ RPM, $t = 30$ s, donnant une épaisseur de couche de l'ordre de 40 nm. Pour le ZnO_{SG}, un recuit à 180 °C pendant au moins 30 min est nécessaire pour la réticulation. Pour le ZnO_{np}, un séchage à 120 °C pendant 2 min est suffisant. Bien que beaucoup moins utilisées en OPV à l'échelle laboratoire, les nanoparticules de ZnO sont beaucoup plus viables industriellement car elles ne requièrent pas un long recuit à forte température.

- La couche active

La solution contenant le mélange de semi-conducteurs organiques est généralement préparée la veille du dépôt car il est souvent nécessaire de l'agiter à chaud pendant plusieurs heures afin d'assurer une dissolution totale. Les matériaux sont d'abord pesés à l'air dans des flacons en verre à l'aide d'une balance de précision (Sartorius AX224). Les solutions sont réalisées sous atmosphère inerte (N₂) en BAG avec des solvants anhydres de haute pureté. La solution est ensuite déposée par *spin coating* (POLOS Spin150i) où le substrat est maintenu mécaniquement, comme présenté ci-dessous :



Figure 7 : Photographie du spin-coater en boîte à gants avec maintien mécanique du substrat

Les paramètres de dépôt sont variables et sont fixés en amont en réalisant des tests de dépôt sur des substrats de type verre/ZnO. Ensuite, un recuit et/ou une exposition à une atmosphère saturée en solvant peuvent être réalisés avant de déposer les autres couches pour améliorer la morphologie. Un séchage de couche est préconisé car il permet d'enlever les éventuels résidus de solvants. Ce dernier peut être sous forme d'un léger recuit (80 °C 5 min par exemple) ou d'un séchage mécanique en réalisant une seconde rampe à vitesse élevée (3000 RPM par exemple). Ce dernier a été systématiquement réalisé pour tous les dispositifs.

- L'HTL MoO₃ en architecture inverse

Cette couche est déposée par évaporation sous vide sur l'ensemble du substrat (« pleine plaque », 7 nm à une vitesse d'environ 0.5 Å/s). Une fois l'évaporation finie, les substrats sont récupérés et la bande d'ITO de prise de contacts avec l'électrode supérieure est révélée par grattage mécanique. L'électrode supérieure est ensuite évaporée selon le motif présenté précédemment (Figure 4). Ce protocole permet d'assurer un contact optimal ITO/électrode supérieur et évite les effets d'ombrages liés à une position différente des sources de matériaux dans l'évaporateur, comme schématisé ci-dessous :

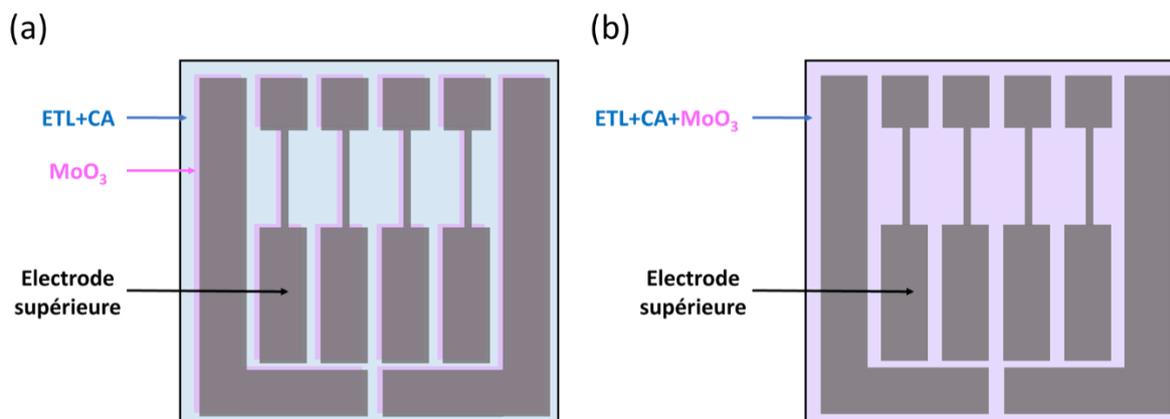


Figure 8 : (a) Illustration de l'effet d'ombrage lors d'une évaporation successive de MoO₃/Ag avec masque et (b) Comparaison avec une évaporation de type pleine plaque

Un effet d'ombrage crée donc des contacts de type CA/Ag, sans MoO₃, ce qui est susceptible de diminuer les performances des dispositifs. L'étude de l'influence de cet effet a été réalisée à l'IMS et est présentée dans le chapitre III de ce manuscrit.

- L'HTL PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur en solution aqueuse. Avant de le déposer, il est filtré sur filtres en cellulose de porosité 0.8 µm. En direct sur l'ITO ou en inverse sur la CA, il est déposé à l'air par *spin coating* (Karl Suss RC-8) avec les paramètres de dépôt suivants : $a = 4000$ RPM/s, $v = 4000$ RPM, $t = 30$ s. Un séchage à 120 °C pendant 10 min est ensuite nécessaire pour retirer les éventuelles traces d'eau. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 50 nm.

- Les électrodes métalliques supérieures

Les métaux sont tous déposés par évaporation sous vide. Selon le métal déposé, les paramètres de dépôt diffèrent :

- L'Ag est évaporé à une vitesse d'environ 0.5 \AA/s pour les 10 premiers nanomètres afin d'assurer un bon contact à l'interface MoO_3/Ag , et environ 2 \AA/s pour le reste de la couche. L'épaisseur totale de l'argent évaporé est de 70 nm en architecture inverse.
- Le Ca est évaporé à une vitesse d'environ 0.5 \AA/s (30 nm). Le Ca étant très sensible à l'oxygène, une couche protectrice d'Al est déposée successivement par-dessus ($\sim 70 \text{ nm}$).
- L'Al forme un alliage avec les creusets de tungstène utilisées, l'évaporation doit donc être réalisée le plus rapidement possible une fois qu'il est fondu. Il s'agit d'une évaporation de type « flash ». Environ 70 nm sont évaporés en directe et en inverse.

- L'encapsulation

Afin de pouvoir caractériser les cellules à l'air sans risquer de les dégrader avec l'atmosphère ambiante, celles-ci sont encapsulées à l'aide d'une colle UV (DELO-KATIOBOND LP655) et d'une lamelle de verre. La colle est d'abord déposée sur les électrodes, puis la lamelle de verre est superposée. Ensuite, les échantillons sont irradiés par une lampe UV (DL0LUX 20 A1 Pilot DELO, $\lambda = 400 \text{ nm}$) pendant 30 s pour que la colle réticule ($P_m \sim 500 \text{ mW.cm}^{-2}$). Un exemple du dispositif final est présenté ci-dessous :

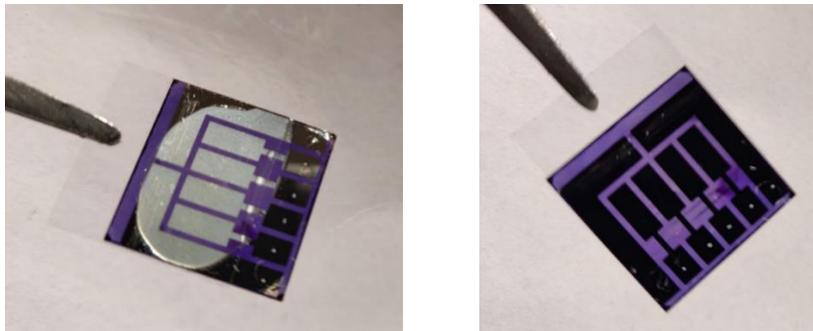


Figure 9 : Photographie d'une OSC encapsulée réalisée à l'IMS

2.3 Caractérisations d'une cellule solaire organique

Cette section présente les méthodes de caractérisations électriques des cellules fabriquées à l'échelle laboratoire (courbes densité de courant (J) – tension (V) et Efficacité Quantique Externe, EQE). Ces méthodes ont été suivies pour l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit.

2.3.1 Mesures dans le noir et sous simulateur solaire

Le rendement de conversion énergétique (PCE) quantifie les performances d'une cellule solaire. Pour mesurer cette grandeur, elle est connectée à un sourcemètre qui mesure l'intensité délivrée par la cellule à plusieurs tensions, dans le noir et sous éclairage d'un simulateur solaire en conditions standards. Ces conditions correspondent au spectre standard de référence *Air Mass 1.5 Global* (AM 1.5G, Figure 10) dont la puissance calculée est de 100 mW.cm^{-2} (ou *1-Sun*). Ces conditions reprennent celles du spectre de la lumière solaire après qu'elle ait traversé une épaisseur d'1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère, comme à une latitude de 45° sur la Terre.

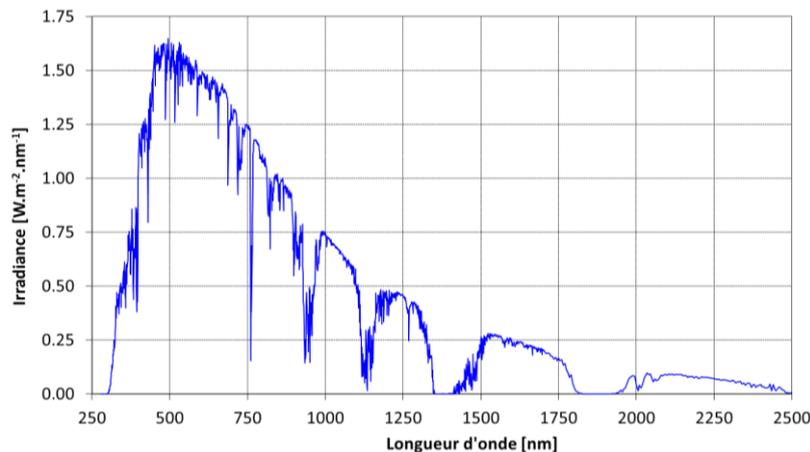


Figure 10 : Spectre de référence AM 1.5G^[24]

Plus le recouvrement entre le spectre de la couche active et le spectre AM 1.5G est important, plus la cellule absorbe des photons et plus le courant délivré est potentiellement élevé. Typiquement, la couche active d'une cellule solaire organique absorbe entre 300 et 1000 nm. Au laboratoire, plusieurs lampes peuvent être utilisées pour les mesures, en particulier les lampes aux halogénures métalliques (par exemple *Hydrargyrum Medium-arc Iodide*, HMI) ou encore les lampes xénon. La largeur spectrale standard considérée en PV correspond à environ 400 – 1100 nm. Les spectres types dans cette gamme de longueurs d'onde d'une lampe HMI, Xénon et du spectre AM 1.5G sont présentés dans la figure ci-après.

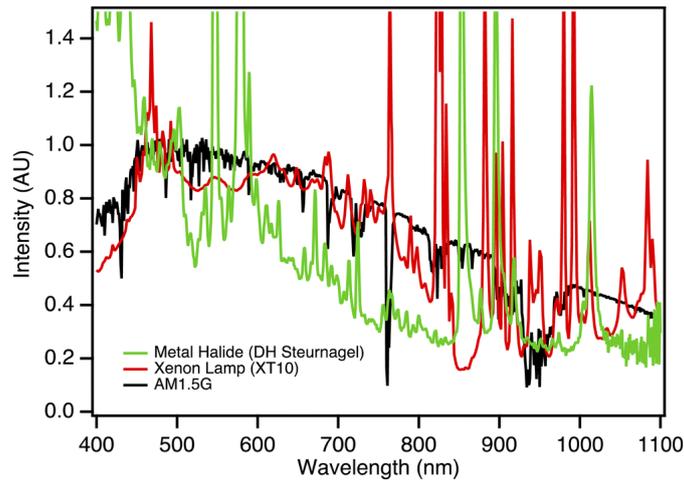


Figure 11 : Spectres des lampes utilisées en laboratoire pour mesurer les performances d'une cellule PV^[25]

Il apparaît que le spectre AM 1.5G et les spectres des lampes se recouvrent plus ou moins selon la nature de la lampe : les sources de type xénon ont un bon recouvrement avec le spectre AM 1.5G (on parle de facteur de concordance spectrale), contrairement aux lampes de type halogénures métalliques. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser une lampe xénon lors des mesures. De même, le spectre d'une lampe peut être plus ou moins uniforme dans la zone éclairée et la durée de vie de la lampe varie également. Ces trois éléments (facteur de concordance, uniformité du spectre et durée de vie) sont pris en compte dans la classe d'un simulateur solaire par trois lettres d'A à C, AAA étant la meilleure qualité.^[25] La courbe JV est ainsi extraite dans le noir et à la lumière, comme illustré par la Figure 12 :

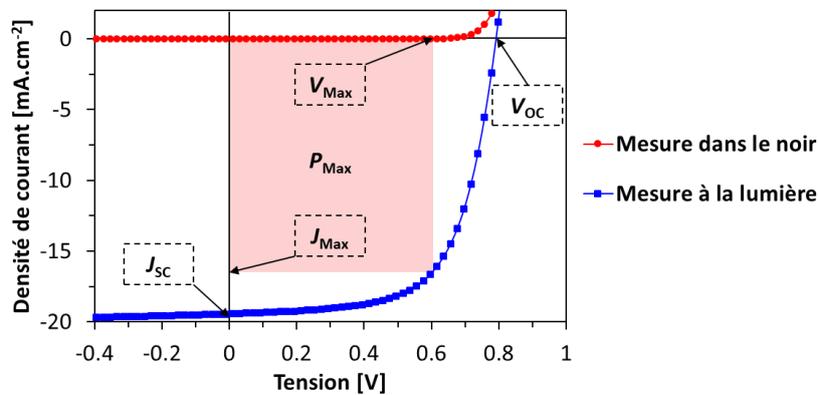


Figure 12 : Courbe J - V type d'une OSC caractérisée à l'IMS (simulateur solaire xénon)

Plusieurs grandeurs caractéristiques, dont le PCE, peuvent être extraites de ces courbes :

- La tension à circuit ouvert (*Open Circuit Voltage*, V_{oc}), en volts, indique la tension aux bornes d'une cellule en conditions de circuit ouvert. Elle est surtout liée à la nature de la couche active, mais aussi à celle de l'HTL, de l'ETL et des électrodes.

- La densité surfacique de courant de court-circuit (*Short Circuit Current Density, J_{sc}*), en mA/cm², indique le courant maximum délivré par la cellule par unité de surface en conditions de court-circuit. Elle représente le nombre de porteurs de charge collectés aux électrodes respectives à une tension appliquée $V = 0$ V. Cette grandeur est liée au spectre d'absorption de la couche active et à son absorptivité, caractérisée par son coefficient d'absorption molaire ϵ et son coefficient d'absorption en film k . Elle est également liée à la morphologie de la couche active et aux interfaces CA/ETL et CA/HTL. Il est possible de recalculer la J_{sc} à l'aide du spectre EQE (voir section suivante).
- La puissance maximale (P_{max}) est le maximum du produit $J.V$ ($J_{max}.V_{max}$) et donc la puissance maximale que peut délivrer le système.
- Le facteur de forme (**FF**) est un facteur d'idéalité défini par l'Équation 1 :

Équation 1 : Définition du FF

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

Il dépend notamment des interfaces entre les différentes couches, de la morphologie de la couche active et de la mobilité des porteurs de charges, notions développées dans ce chapitre.

- Enfin, le rendement de conversion énergétique (*Power Conversion Efficiency, PCE*) correspond à la capacité d'une surface photovoltaïque à absorber et transformer une quantité de lumière en électricité. Cette grandeur est donc la référence pour évaluer les performances d'une cellule PV. Il s'agit du rapport P_{Max}/P_{In} où P_{In} est la puissance incidente (100 mW.cm⁻² en conditions standards). Il est classiquement donné en pourcentage et s'exprime comme il suit :

Équation 2 : Définition du PCE

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \times 100$$

Dans le noir une cellule solaire se comporte comme une diode (absence de courante en polarisation inverse), alors qu'elle génère du courant sous illumination. Elle est donc modélisée par un générateur de courant en parallèle avec une diode, une résistance série (*Series Resistance, R_s*) et une résistance parallèle (*Shunt Resistance, R_{sh}*), comme schématisé par la Figure 13 :

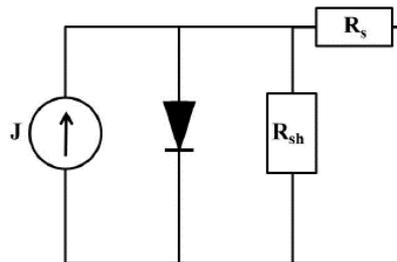


Figure 13 : Circuit équivalent d'une OSC^[26]

La R_s est liée à la morphologie de la couche active et à la qualité des contacts entre la couche active et les couches interfaciales. De manière générale, plus elle est élevée, moins la cellule est performante. La R_{sh} est quant à elle liée à la qualité du film de la couche active. Une R_{sh} élevée (typiquement supérieure à 1000 k Ω) traduit un film homogène sans micro-trous (*pinholes*), tandis qu'une R_{sh} faible peut indiquer la présence d'un courant de fuite lié à la qualité du film ou à un autre facteur. Ces *pinholes* affectent généralement le FF en premier lieu. La valeur de ces résistances s'extrait à partir de la courbe JV dans le noir à l'aide des équations suivantes :

Équation 3 : Résistance série

$$R_s = \left(\frac{dV}{dJ}\right)_{V=0.7V}$$

Équation 4 : Résistance parallèle

$$R_{sh} = \left(\frac{dV}{dJ}\right)_{V \in [0V, -1V]}$$

A noter que les tensions de mesure de ces résistances sont arbitraires. Avant de mesurer les OSC avec une ETL de type ZnO, il est nécessaire de les irradier environ 10 secondes au simulateur solaire afin de photoactiver le ZnO. Ce phénomène est attribué à la présence de molécules d'O₂ adsorbées à la surface du ZnO qui vont augmenter la R_s et engendrer des courbes JV « en forme de S ». Les rayons UV peuvent les désorber en quelques secondes et ainsi éviter ce problème.^[26]

La moyenne et l'écart type de chacun de ces paramètres photovoltaïques sont alors calculés. Ce sont ces valeurs qui sont présentées dans les chapitres III et IV de ce manuscrit. De même, lorsqu'une courbe JV expérimentale est présentée pour une condition donnée, il s'agit d'une courbe représentative de la valeur moyenne du PCE.

2.3.2 Efficacité quantique externe (EQE)

L'**EQE** ou **IPCE** (*Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency*, efficacité de conversion des photons incidents en électrons) est le rapport du nombre de charges électroniques collectées N_e sur le nombre de photons incidents N_{ph} à chaque longueur d'onde :

Équation 5 : Expression d'EQE

$$EQE_{\lambda} = \frac{N_e}{N_{ph}} = \frac{I_{ph}}{q \cdot \phi_{ph}}$$

N_{ph} représente donc le nombre de charges théoriquement disponibles si tous les photons participaient au photocourant. ϕ_{ph} représente le flux de photons incidents, q la charge élémentaire et I_{ph} le photocourant mesuré par un ampèremètre. ϕ_{ph} et I_{ph} dépendent de la longueur d'onde. L'EQE, souvent exprimée en pourcentage, est mesurée à plusieurs longueurs d'ondes grâce à un faisceau monochromatique d'intensité connue. Pour ce faire, un monochromateur est associé à une ou plusieurs sources lumineuses. La gamme de mesures englobe le spectre d'absorption de la couche active de l'OSC. Ainsi, un spectre d'EQE peut être généré en traçant %EQE = f(λ) où λ est la longueur d'onde incidente. Ce spectre permet alors de recalculer la J_{sc} en utilisant le spectre de référence AM 1.5G. Afin recalculer la J_{sc} , ϕ_{ph} est d'abord déterminé à chaque longueur d'onde en mesurant l'EQE à tension appliquée nulle d'une cellule de référence calibrée. Ensuite, il est calculé selon l'Équation 6 :

Équation 6 : Calcul de la J_{sc} à partir de l'EQE^[27]

$$J_{sc} = -q \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} EQE(\lambda) \phi_{ph}^{AM-1.5G} d\lambda$$

$\phi^{AM-1.5G}$ est le flux de photons du spectre AM 1.5G de référence. L'efficacité quantique interne **IQE** (*Internal Quantum Efficiency*) est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons absorbés. Il permet de s'affranchir de la réflectance et de la transmittance de la cellule. L'IQE peut se déduire de l'EQE en connaissant le spectre d'absorption de la couche active $A(\lambda)$, mesuré en réflexion sur un dispositif de type ITO/ZnO/CA/MoO3/Ag, où toutes les couches ont été déposées sur l'ensemble du substrat. Il s'exprime alors selon l'Équation 7^[28] :

Équation 7 : Expression de l'IQE en fonction de l'EQE et de l'absorption de la CA

$$IQE_{\lambda} = \frac{EQE_{\lambda}}{1 - 10^{A(\lambda)}}$$

3. Physique d'une cellule solaire organique

Il est important de définir les outils nécessaires à la compréhension des différents mécanismes qui gouvernent la conversion de la lumière en électricité en OPV. C'est dans cet objectif qu'a été rédigée cette section, qui se concentre sur les mécanismes ayant lieu dans la couche active. Comme exposé précédemment, cette dernière est classiquement composée d'un mélange intime de deux semi-conducteurs organiques (souvent connu sous le nom d'hétérojonction en volume, *Bulk heterojunction*, **BHJ**). L'un est un donneur d'électron (souvent un polymère), l'autre un accepteur d'électrons (souvent une petite molécule). Cette section explique ces notions de donneur et accepteur.

3.1 Les semi-conducteurs organiques

Les matériaux semi-conducteurs organiques sont des polymères ou petites molécules au sein desquelles les liaisons π sont conjuguées, c'est-à-dire qu'une alternance des liaisons simples et doubles permet une délocalisation des électrons sur toute la chaîne conjuguée. Dans la théorie des orbitales frontières,

- L'orbitale moléculaire π liante la plus haute occupée est appelée **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Elle correspond à la bande de valence des matériaux inorganiques.
- L'orbitale moléculaire π anti-liante la plus basse vacante est appelée **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Elle correspond à la bande de conduction des matériaux inorganiques.

Chaque semi-conducteur organique possède ses propres niveaux énergétiques qui dépendent essentiellement de la structure moléculaire. Ces derniers peuvent être déterminés par plusieurs méthodes de caractérisation, comme la voltammétrie cyclique (*Cyclic Voltammetry*, CV) ou la spectrométrie photoélectronique ultraviolet. La **bande interdite électronique** est la différence énergétique entre le niveau LUMO et HOMO. C'est une bande interdite que les électrons peuvent franchir uniquement grâce à une excitation extérieure. Typiquement, elle est de 1 à 3 eV pour les semi-conducteurs organiques^[29] et nulle pour les conducteurs où la bande de valence et de conduction se recouvrent. Lorsqu'elle est élevée (> 6 eV) le matériau est isolant car aucun transfert d'électrons n'a lieu. Pour plus de détails sur la structure et le mode de fonctionnement des semi-conducteurs organiques en OPV, se référer au Chapitre II de ce manuscrit.

3.2 Mécanismes de conversion

La conversion des photons de la source lumineuse en électricité dans un dispositif OPV peut être décomposée en quatre étapes, comme illustré par la Figure 14 :

1. Absorption des photons et création d'excitons au sein de la couche active.
2. Transport des excitons par diffusion.
3. Dissociation des excitons en charges libres.
4. Transport et collecte des charges aux électrodes.

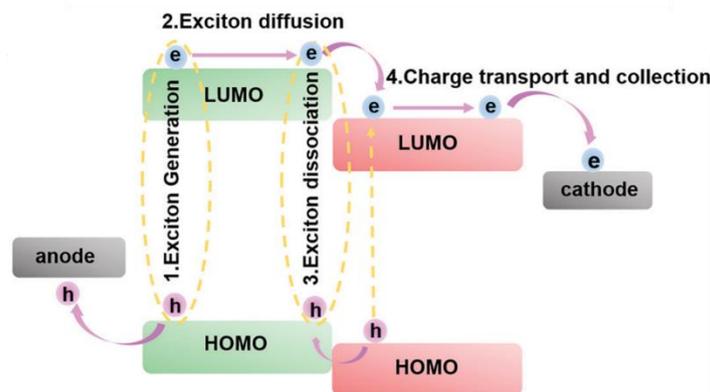


Figure 14 : Schéma bilan des mécanismes de conversion des photons en électricité dans une OSC^[30]

Cette figure présente le cas de la génération d'un exciton au sein du donneur, le mécanisme étant similaire lorsque l'exciton est formé au sein de l'accepteur. Les sections suivantes décrivent ces mécanismes et définissent les grandeurs nécessaires à leur compréhension.

3.2.1 Absorption des photons et génération des excitons

Lorsqu'un semi-conducteur organique absorbe un photon, un électron passe de son état fondamental dans la HOMO vers l'état excité dans la LUMO grâce à l'énergie de ce photon. Une attraction coulombienne est alors générée entre l'électron de la LUMO et le trou laissé à la HOMO. Ainsi, l'électron et le trou sont appariés, formant une quasi-particule appelée **exciton**. La différence d'énergie entre l'électron et le trou appariés dans l'exciton est appelée **bande interdite optique** (*Optical Band gap*, E_{g_opt}). Cette valeur est directement liée au pied de bande du spectre d'absorption (λ_{Edge}) par la relation suivante : $E_{g_opt} = \frac{h.c}{\lambda_{Edge}}$. La bande interdite optique est plus faible que la bande interdite électronique car l'électron est excité à un niveau juste en-dessous de la LUMO et le trou laissé se trouve à un niveau juste au-dessus de la HOMO à cause de l'attraction coulombienne. Deux types d'excitons existent :^[31]

- L'exciton de Mott-Wannier de grand rayon (100 à 400 Å) et d'énergie de liaison (*Binding Energy*, E_b) inférieure à 0,01 eV se produit quand la constante diélectrique du matériau est importante. C'est le cas des semi-conducteurs inorganiques :

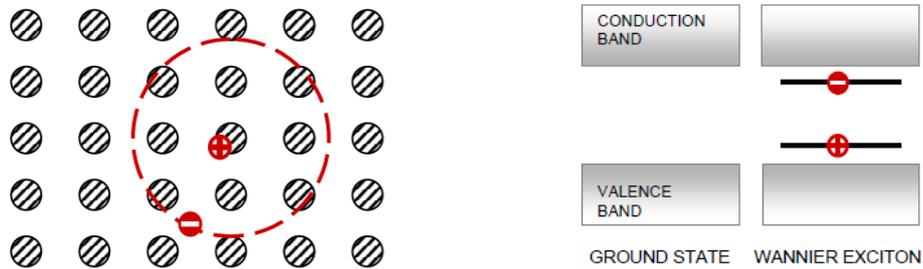


Figure 15 : Représentation de l'exciton de Mott-Wannier et de ses niveaux énergétiques générés au sein d'un semi-conducteur inorganique^[31]

- L'exciton de Frenkel, beaucoup plus petit (< 10 Å), d' E_b comprise entre 0,1 et 1 eV est localisé principalement sur une molécule. Il se produit quand la constante diélectrique du matériau est faible. C'est le cas des semi-conducteurs organiques, matériaux désordonnés :

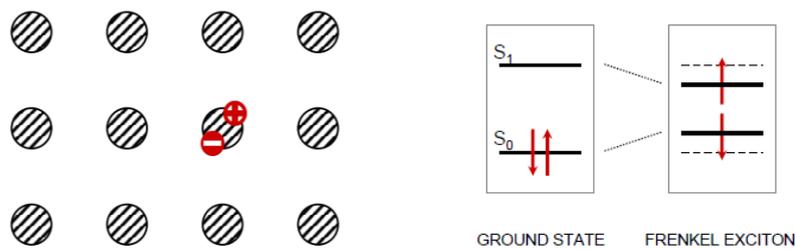


Figure 16 : Représentation de l'exciton de Frenkel et de ses niveaux énergétiques générés au sein d'un semi-conducteur organique^[31]

Ainsi, l'énergie thermique suffit à dissocier un exciton de Mott-Wannier de faible E_b (semi-conducteurs inorganiques). Dans les semi-conducteurs organiques, E_b est plus forte et l'énergie thermique seule est insuffisante pour dissocier l'exciton. C'est grâce à la présence d'un autre semi-conducteur organique de niveaux énergétiques adaptés que la dissociation a lieu, comme expliqué dans la section suivante.^[32]

3.2.2 Diffusion et dissociation de l'exciton en porteurs de charges

L'exciton de Frenkel créé dans un semi-conducteur organique est capable de diffuser au sein de celui-ci. Cependant, sa durée de vie est de l'ordre d'une centaine de picosecondes, soit une longueur de diffusion de 5 à 20 nm.^[32] Cette courte durée de vie est liée à la forte E_b de ces excitons. Ainsi, s'il ne rencontre pas l'autre semi-conducteur de la BHJ, il se recombine par fluorescence et/ou relaxations vibrationnelles : l'électron retourne à son état fondamental. Il s'agit de la recombinaison de l'exciton, dite géminée : deux charges de signes opposés et de même origine se recombinent. C'est pour éviter ce phénomène que la couche active d'un dispositif OPV est constituée d'une BHJ de deux matériaux semi-conducteurs, ce qui *quenche* la fluorescence. Un **transfert d'électrons** a alors lieu entre les deux semi-conducteurs organiques. Celui qui donne l'électron est appelé **donneur d'électrons**, et celui qui le reçoit est appelé **accepteur d'électrons**. Lorsqu'un exciton est créé, il diffuse. Ceux qui diffusent à l'interface donneur/accepteur se dissocient grâce au champ électrique fourni par la différence entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur. Ainsi, l'électron se dissocie du trou en passant de la LUMO du donneur vers la LUMO de l'accepteur, plus basse en énergie : c'est le transfert de charge. Cette configuration de niveaux en cascade (*cf* Figure 14) est nécessaire pour que le transfert se produise. Les entités obtenues sont appelées états de transferts de charge (*Charge-Transfer States*, **CT states**), composés d'un électron et d'un trou. Bien que structurellement séparées, l'électron et le trou sont toujours soumis à l'attraction coulombienne. Lorsque la distance entre ces deux entités excède le rayon de capture de Coulomb (ou rayon d'Onsager, distance pour laquelle l'attraction coulombienne est égale à l'énergie thermique $k_B T$), elles ne se recombinent plus, les porteurs de charges sont alors libres. Ce mécanisme a lieu de la même manière lorsque l'exciton est formé au sein de l'accepteur, où le trou passe de la HOMO de l'accepteur vers la HOMO du donneur, plus haute en énergie.

3.2.3 Transport et collecte des charges

Une fois l'exciton dissocié, les charges obtenues sont transportées jusqu'aux électrodes. L'efficacité du transport des charges dépend notamment de la morphologie de la BHJ. Le transport de charges peut être intrachaîne (les charges sont transportées le long d'une même chaîne conjuguée) ou interchaîne (les charges sont transportées d'une chaîne à une autre par saut d'orbitale π en orbitale π). Les électrons sautent de chaîne en chaîne d'accepteur et les trous de chaîne en chaîne de donneur. La capacité de la couche active à transporter les électrons et les trous est caractérisée par la mobilité des charges (μ_e et μ_h , respectivement, en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), directement liée à la nature des semi-conducteurs organiques et à la morphologie de la BHJ. Il s'agit de la vitesse des charges par unité de champ électrique. Dans le cas des systèmes OPV, un transport de charge optimal est assuré par un comportement ambipolaire : les mobilités des électrons et des trous doivent être assez élevées et du même ordre de grandeur.^[33] Si ce n'est pas le cas, un champ électrique est créé par les charges qui s'accumulent, ce qui bloque le champ électrique induit. La mobilité verticale peut être déterminée via des dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons, alors que la mobilité horizontale peut être caractérisée par des transistors organiques à effet de champ, *cf* section 4.3 de ce chapitre. D'autres méthodes, non abordées ici, existent telles que la méthode du temps de vol^[34].

Les charges sont ensuite collectées par des matériaux conducteurs : les électrodes. La différence entre les niveaux de Fermi des électrodes crée un potentiel interne qui permet aux charges de se mouvoir vers leurs électrodes respectives. Le transport d'une charge est donc déterminé aussi bien par son aptitude à parcourir les chaînes que par le potentiel interne. De plus, les métaux conduisent tous types de charges, mais ils ne les extraient pas toutes. Par exemple, le calcium ne collecte pas les trous, de même, l'or ne collecte pas les électrons. En effet, le calcium n'a pas un niveau de Fermi assez profond pour collecter les trous et l'or a un niveau de Fermi trop profond pour collecter les électrons. Sans couches de transport entre la couche active et les électrodes, le saut d'énergie qu'une charge doit réaliser pour passer de son niveau LUMO ou HOMO vers le niveau de Fermi de l'électrode est important, ce qui peut constituer une barrière énergétique. L'HTL permet de diminuer cette barrière grâce à une HOMO proche de la HOMO du donneur. De même, l'ETL possède une LUMO proche de la LUMO de l'accepteur. Leur rôle est aussi de bloquer la charge de signe opposé avec une LUMO peu profonde et une HOMO profonde, respectivement. Ainsi, l'ETL et la HTL ont pour rôle de diminuer la barrière énergétique d'extraction des charges et de laisser passer sélectivement un seul type de charge. Généralement, la couche intermédiaire possède les 2 caractéristiques de sélection et de transports de charges. Une fois arrivées aux électrodes, les charges vont dans le circuit aidées d'un champ électrique intégré au dispositif.

3.3 Relations entre V_{OC} et physique d'une cellule solaire organique

Sous illumination et en condition de tension à circuit ouvert, les charges générées dans un dispositif OPV s'accumulent aux bornes des électrodes, créant ainsi une différence de potentiel qui neutralise le potentiel induit. Ainsi, le taux de charges recombinées et générées est le même et la cellule ne génère pas de courant. Le niveau énergétique de transport des électrons est alors défini par la LUMO de l'accepteur et celui des trous par la HOMO du donneur. La V_{OC} dépend donc des quasi-niveaux de Fermi (Q_{Fermi}) des électrons et des trous, constants dans ces conditions et alignés avec les niveaux de Fermi de la couche d'injection des électrons et des trous. La différence entre ces deux quasi-niveaux de Fermi est alors égale à $q \cdot V_{OC}$, comme le montre la Figure 17 :

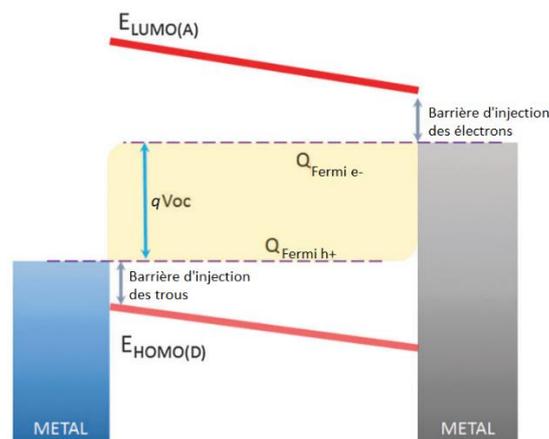


Figure 17: Diagramme énergétique d'une OSC en conditions de V_{OC} ^[35]

Ainsi, la V_{OC} est limitée par la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur, mais pas uniquement.

Les semi-conducteurs organiques présentent un certain désordre énergétique, caractérisé par la dispersion de la densité électronique des niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur. Cette densité électronique a une forme de gaussienne, comme le montre la Figure 18 :^[35]

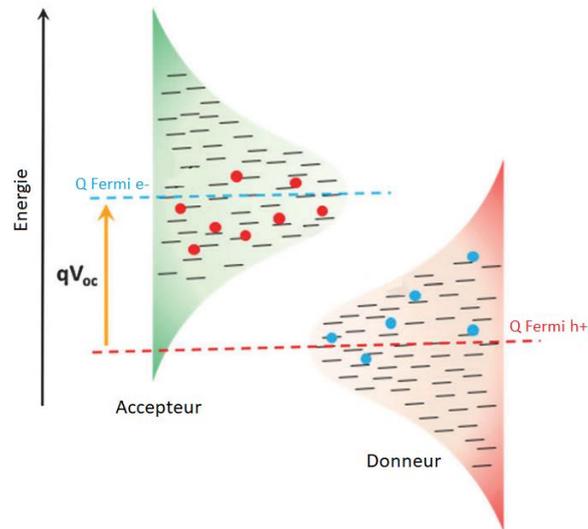


Figure 18 : Distribution des niveaux énergétiques du donneur et de l'accepteur d'électrons dans un dispositif OPV^[35]

Plus le désordre énergétique est important, plus il y a de pertes en V_{OC} . En effet, des états de queue de bande (*tail states*) apparaissent, ce qui diminue le Q_{Fermi} des électrons et augmente celui des trous, réduisant ainsi la V_{OC} .^[35] Ce paramètre dépend en particulier de la structure des semi-conducteurs et de la morphologie de la BHJ. De plus, l'organisation du donneur et/ou de l'accepteur joue sur leurs niveaux énergétiques et donc sur la V_{OC} .^[36] Enfin, la différence des travaux de sortie des électrodes et la nature des couches de transport doivent être adaptés à la nature de la couche active pour maximiser la V_{OC} . De même, les contacts entre les différentes couches doivent être optimaux.^[35] Ces phénomènes induisent des pertes énergétiques (E_{loss}) par rapport à la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur, principalement dû au désordre énergétique important en OPV.^[37] Ces E_{loss} varient fortement d'un système à un autre (typiquement de 0.4 à 0.8 eV).

4. Morphologie de la couche active et mobilité des porteurs de charge

4.1 Description de l'hétérojonction en volume (BHJ)

La morphologie de la BHJ est typiquement constituée de domaines riches en accepteur, de domaines riches en donneur, plus ou moins cristallins, et d'une phase intermixée amorphe. Il est essentiel de contrôler la morphologie de la BHJ car elle gouverne la dissociation des excitons et le transport des charges.

Si les **domaines sont trop gros** (*i.e.* supérieurs à la longueur de diffusion de l'exciton), les excitons sont susceptibles de se recombiner avant d'atteindre l'interface donneur/accepteur (**recombinaison géminée**). Ainsi, le nombre de charges créées est faible. Cependant, les gros domaines purs sont généralement plus cristallins : la distance entre deux orbitales π de deux molécules de semi-conducteurs organiques, ou empilement π - π , est courte. Ainsi, les charges ont moins de distance pour passer d'une chaîne à une autre par transport interchaîne, ce qui favorise leur mobilité. Dans ce cas de figure, la génération des charges est freinée et le transport des charges est favorisé. En termes de performances, cette configuration se traduit typiquement par une J_{SC} faible.

A contrario, si la BHJ est constituée d'une **phase intermixée**, le nombre de charges créées est maximisé car l'interface donneur/accepteur est importante. Cependant, les chemins de percolation sont complexes dans cette configuration, il y a peu de cristallites et la distance des empilements π - π est importante, ce qui freine le transport des charges. Ces charges sont alors susceptibles de se recombiner avec d'autres charges : c'est la **recombinaison non-géminée**, qui peut être de type bimoléculaire (deux charges mobiles de signe opposé ne provenant pas de la même dissociation se recombinent), ou monomoléculaire, assistée par piège (une charge piégée électroniquement, et donc non mobile, se recombine avec une charge mobile de signe opposé). Un nombre important de recombinaisons non-géminées aura un impact négatif sur la J_{SC} et surtout sur le FF.

L'**orientation** de l'empilement π - π joue également un rôle important : ces empilements doivent être idéalement orientés perpendiculairement aux électrodes. On parle d'arrangement moléculaire *face-on* (par opposition à *edge-on*, non désirée en OPV), comme illustré par la Figure 19 :

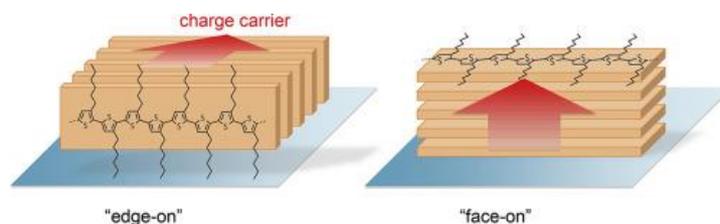


Figure 19 : Différents types d'orientations des empilements π - π dans un dispositif OPV^[38]

Dans les BHJ, ces deux types d'orientation coexistent généralement, mais il est désirable que l'orientation majoritaire soit de type *face-on*. Un arrangement de type *edge-on* rallonge le chemin qu'ont à parcourir les charges, ce qui peut favoriser les recombinaisons bimoléculaires.

Ainsi, la morphologie de la BHJ doit être constituée idéalement de domaines riches en donneurs et de domaines riches en accepteurs, dont la taille est inférieure à la longueur de diffusion de l'exciton. Ces domaines sont liés entre eux par une phase mixte. De plus, les chemins de percolation ainsi formés pour le transport des charges ne doivent pas être trop complexes et être orientés perpendiculairement aux électrodes. Cette morphologie dépend directement de la nature des matériaux actifs et de leurs miscibilités. Elle peut de plus être optimisée grâce au procédé de dépôt. Par exemple, la nature du solvant utilisé, la présence de co-solvant ou encore des post-traitements sont susceptibles d'optimiser la morphologie.^[39] Récemment, le dépôt séquentiel d'une couche de donneur et d'une couche d'accepteur (couche par couche, *Layer By Layer*, LBL) a émergé.^[40] Grâce à ce procédé, les molécules de donneur et d'accepteur sont présentes aux interfaces adéquates. De plus, l'interpénétration des couches permet d'obtenir une assez grande interface donneur/accepteur pour la génération des charges. Cependant, l'épaisseur de chaque couche doit être faible et contrôlée, ce qui est un facteur limitant pour un industriel. De plus, un procédé de dépôt supplémentaire augmente les coûts de production. Le dépôt LBL n'a donc pas été abordé dans le cadre de ces travaux.

La morphologie de la BHJ peut être caractérisée en surface par microscopie optique, par AFM ou encore par microscopie électronique en transmission dans un premier temps.^[41] Des analyses de diffusion résonante aux rayons X mous (*Resonant Soft X-ray Scattering*, R-SoXS) permettent d'accéder à la taille des domaines.^[42] Les empilements π - π peuvent être caractérisés par des analyses cristallographiques comme le GIWAXS par exemple.^[42] Ces méthodes sont présentées dans les sections suivantes.

4.2 Caractérisations de la couche active

La couche active peut être déposée sur un substrat de verre de la même manière que sur les dispositifs. Plusieurs caractérisations peuvent alors être réalisées sur ce dépôt, afin de corréler les performances aux propriétés physiques, optiques et cristallographiques des dispositifs OPV.

4.2.1 Microscopie optique

L'observation du film au microscope optique (Imager A1, Zeiss) permet de déterminer qualitativement l'homogénéité et la qualité du film. En particulier, les *pinholes*, agrégats ou macrocristaux, susceptibles de diminuer les performances d'un dispositif, peuvent être observés.

4.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM permet de cartographier la surface de l'échantillon en exploitant les interactions (attraction/répulsion) entre une pointe et les atomes de la surface. Cette pointe est montée sur un micro-levier flexible sur lequel est envoyé un faisceau laser, puis le signal est mesuré grâce à un photodétecteur. En mode contact intermittent (*tapping mode*), la pointe vibre à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude et la surface de l'échantillon est balayé par une colonne piézoélectrique. L'amplitude d'oscillation de la pointe est dépendante de l'interaction entre la pointe et la surface. La colonne piézoélectrique a également pour rôle de maintenir l'amplitude de la pointe constante à l'aide d'une boucle d'asservissement. Afin de maintenir cette amplitude constante, la force exercée par la colonne est modulée, ce qui permet d'identifier les variations de la morphologie de surface.^[43] Ainsi, en balayant une partie de l'échantillon, la morphologie de surface de la couche active peut être déterminée. Des images AFM ont été réalisés dans le cadre de la thèse pour la compréhension des mélanges ternaires et seront montrés dans le chapitre IV de ce manuscrit. L'appareil utilisé est un AFM de type Bruker dimension ICON de la plateforme PLACAMAT de l'ISM avec l'aide de Julien Hunel. La pointe utilisée est en nitrure de silicium de constante élastique de 0.4 N.m^{-1} , de 2 nm de rayon et de fréquence de résonance de l'ordre de 80 kHz. Une vitesse de balayage rapide (15 Hz.s^{-1}) est d'abord utilisée afin d'extraire rapidement une image. Une fois que l'image est convenable, la vitesse de balayage est réduite afin d'améliorer la qualité d'image (0.4 Hz.s^{-1}).

4.2.3 Mesure de l'épaisseur d'un film

L'épaisseur de la couche active peut être déterminée en rayant. La différence de marche entre la couche et le substrat peut être déterminée grâce à un profilomètre mécanique (Alpha Step IQ de KLA-Tencor). L'épaisseur est mesurée à plusieurs endroits du substrat afin d'obtenir une valeur moyenne. Cette analyse permet aussi d'avoir une idée de l'homogénéité en épaisseur de la couche.

4.2.4 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-vis)

Afin d'accéder au spectre UV-vis de la couche active, un spectromètre d'absorption (SAFAS UV mc2) a été utilisé. La gamme de longueurs d'onde est de 180 à 1010 nm. Toutefois, le verre absorbe jusque 300 nm. Afin de mesurer le spectre d'absorption des matériaux dans la partie UV, il est préférable de déposer la solution sur un substrat en quartz, qui est transparent dans cette gamme. Au début de la mesure, la ligne de base est mesurée à l'air sans substrat de référence.

Il est possible d'utiliser cet appareil pour des mesures en solution, à l'aide d'une cuve en quartz, mais aussi un spectrophotomètre du même type muni d'un régulateur de température à effet Peltier. Ceci permet de mesurer le spectre UV-vis en solution en fonction de la température pour visualiser la potentielle formation d'agrégats par exemple. L'UV-vis en solution permet également de mesurer le coefficient d'absorption molaire d'un matériau.

4.2.5 Spectroscopie de réflexion

L'électrode d'argent des cellules de type ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag fabriquées à l'IMS est réfléchissante. Ainsi, les photons non absorbés par la couche active peuvent être réfléchis par l'électrode d'Ag, ce qui induit un courant supplémentaire. Afin de mesurer cette potentielle contribution, des dispositifs d'empilement ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag ont été fabriqués, en évaporant l'Ag sur toute la surface de la lame pour permettre une mesure spectroscopique en réflexion (Varian Cary 300 Scan ou Shimadzu UV 3600 Plus). Le spectre obtenu (appelé spectre de réflexion) représente la réflectance en fonction de la longueur d'onde. La réflectance (ou facteur de réflexion), exprimée en %, est le rapport entre le flux lumineux réfléchi et le flux lumineux incident. Avant toute mesure, la ligne de base est réalisée à l'aide d'une sphère d'intégration. Ensuite, l'échantillon de référence est mesuré. Dans le cadre de cette étude, l'échantillon de référence est de type ITO/ZnO/PMMA/MoO₃/Ag. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) étant optiquement neutre, cette mesure permet donc de s'affranchir de l'absorption des autres couches en retranchant le spectre de réflexion de cet empilement à celui du substrat avec la couche active.^[44] L'épaisseur de PMMA doit être similaire à l'épaisseur de la couche active pour que les chemins optiques soient similaires.

4.2.6 Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering (GIWAXS)

Il s'agit d'une technique de diffraction à rayons X sur film donnant des informations qualitatives et quantitatives sur le degré de cristallinité, l'orientation, les distances inter-lamellaires et les distances des empilements π - π . Ces analyses sont donc essentielles à la compréhension de l'organisation moléculaire de la couche active lorsqu'une nouvelle BHJ est développée. La GIWAXS fait partie des techniques de diffraction à rayons X à incidence rasante sur l'échantillon, ce qui permet d'avoir accès à des longueurs à l'échelle moléculaire. La Figure 20 représente la géométrie d'une mesure GIWAXS.

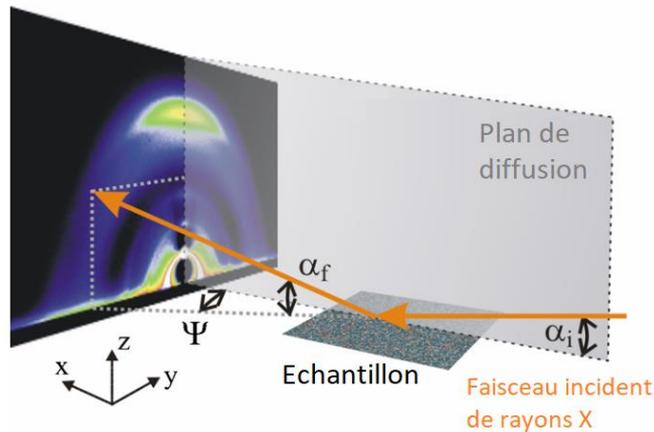


Figure 20 : Représentation schématique de la géométrie d'une mesure GIWAXS^[45]

α_i est l'angle d'incidence par rapport au substrat et le rayon diffusé est caractérisé par l'angle de sortie α_f et l'angle de diffusion horizontal ψ . Le motif détecté par un détecteur de surface est caractérisé par un plan 2D où la distribution des intensités des vecteurs de diffusion q est représentée en Å^{-1} . Le plan x est généralement négligé car le motif en est peu dépendant. La composante horizontale q_y (ou hors du plan, *out-of-plane* OOP) est portée en abscisse et la composante verticale q_z est portée en ordonnée (ou dans le plan, *in-plane* IP). L'intensité est déterminée par un code couleur. Ce motif permet de mettre en évidence des pics de diffraction, dont la position est caractéristique des matériaux et dont l'intensité peut être reliée au degré de cristallinité. Ces caractéristiques sont déterminées dans les plans OOP et IP, ce qui donne accès à l'orientation préférentielle *face-on* ou *edge-on* des matériaux dans la BHJ. Cette analyse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de recherche d'Harald Ade du département de physique de l'Université d'Etat de Caroline du Nord (NCSU) pour la compréhension des mélanges ternaires développés et sera discutée dans le chapitre IV (sections 2.2.2 et 3.2.3).

4.3 Mobilité des porteurs de charges

Les mobilités des trous (μ_h en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et des électrons (μ_e en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont liées à la nature du donneur et de l'accepteur (et donc de la mobilité intrinsèque des porteur de charge dans le matériau), de leur cristallinité et de la distance de l'empilement π - π des molécules. La mobilité peut être mesurée soit perpendiculairement au substrat par des dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons, c'est-à-dire dans le sens du transport des charges dans un dispositif OPV, soit parallèlement au substrat par des transistors organiques à effet de champ (OFET). Lorsque les mobilités verticales et horizontales sont similaires, la mobilité des porteurs de charges de la couche est dite isotrope. Si ce n'est pas le cas, elle est dite anisotrope. Ces deux types de mesures sont présentés ici.

4.3.1 Mobilité verticale : dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons

Un dispositif à injection de trous ou à injection d'électrons possède une configuration symétrique de type électrode1/CA/électrode2.^[46] Les deux électrodes sont idéalement de même nature. Si ce n'est pas possible, elles doivent au moins posséder des travaux de sortie similaires. L'ITO, l'Al, et l'Ag sont les plus utilisées. Pour les dispositifs réalisés dans le cadre de cette thèse, l'électrode inférieure est de l'ITO et l'électrode supérieure est déposée par évaporation sous vide selon le même motif que les cellules solaires (Figure 3a). Selon les travaux de sortie des électrodes, le dispositif est capable d'injecter soit des électrons, soit des trous. Ainsi, chaque type de mobilité (trou et électron) est mesuré indépendamment par un dispositif à injection de trous ou à injection d'électrons. Les courbes JV mesurées dans le noir sont alors idéalement symétriques par rapport à l'origine de l'axe. Dans le cas d'un dispositif à injection d'électrons, une fois connecté, l'une des électrodes injecte des électrons dans la couche active et l'autre les extrait. Ces charges n'étant pas compensées, elles s'accumulent pour former un espace de charges négatives. Le même phénomène a lieu pour les charges positives. En augmentant la valeur absolue de la tension (vers les tensions positives ou négatives), deux régimes peuvent être identifiés :

- A faibles tensions, le courant augmente linéairement avec la tension V . Il n'y a pas de charges d'espace, le régime est dit ohmique.
- En augmentant la tension, le champ électrique devient fort, le courant est alors limité par la charge de l'espace, c'est le régime SCLC (*Space Charge Limited Current*) : le nombre de charges injectées dans la couche active a atteint son maximum (leur potentiel électrostatique empêche l'injection de charges supplémentaires). Le courant augmente linéairement avec V^2 à partir d'une certaine tension.

A titre d'exemple, la courbe $J-V$ d'un dispositif à injection de trous de type ITO/PEDOT:PSS/PSPDTTBT:ICBA/MoO₃/Al est présentée :^[47]

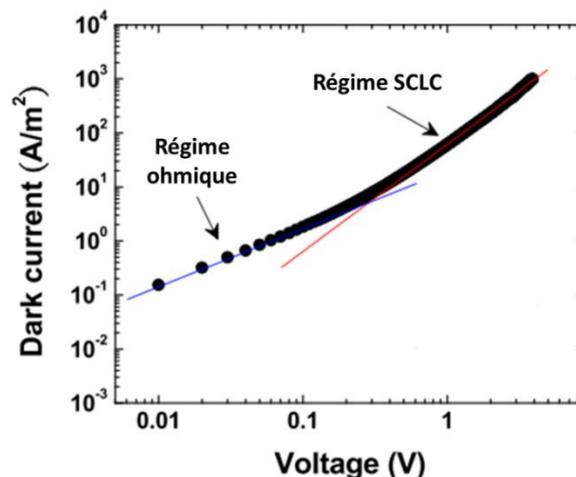


Figure 21 : Exemple d'une courbe JV d'un dispositif à injection de trous de type ITO/PEDOT:PSS/PSPDTTBT:ICBA/MoO₃/Al (adapté de^[47]) où le régime ohmique et le régime SCLC sont mis en évidence

Le régime SCLC permet d'extraire les mobilités selon la loi de Mott-Gurney (Équation 8) :

Équation 8 : Loi de Mott-Gurney^[48]

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3}$$

Dans cette équation, ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu, ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), μ_0 est la mobilité en régime SCLC, V est la tension appliquée et L est l'épaisseur de la couche active. Dans cette expression, la mobilité est supposée indépendante du champ électrique et de la densité des charges. La mobilité s'extrait alors par régression linéaire. Ce modèle est valide lorsque la mobilité trouvée est la même pour plusieurs épaisseurs et si le régime SCLC a une bonne corrélation avec la loi quadratique.

4.3.2 Mobilité horizontale : transistors à effet de champ (OFET)

Les transistors organiques sont des dispositifs à trois bornes, ce qui permet de contrôler le flux de charges (courant) entre deux électrodes (la source et le drain) grâce à un contrôle de potentiel à la troisième électrode (grille). Plusieurs architectures d'OFET existent. Dans le cadre de cette étude, seule l'architecture de type grille basse/contacts hauts (*bottom gate – top contact*, BG-TC) sera abordée (Figure 22).

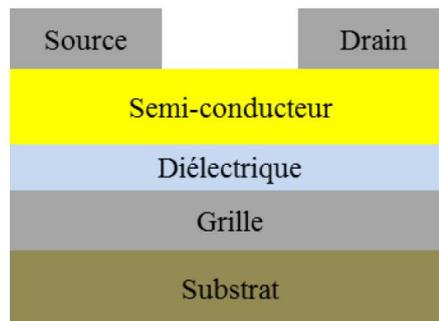


Figure 22 : Représentation de l'architecture d'un OFET de type BG-TC^[49]

Dans cette configuration, la grille est isolée des deux autres électrodes par un diélectrique de capacité surfacique C_i et agit sur la densité des porteurs de charges dans le semi-conducteur, permettant ainsi de moduler le courant entre la source et le drain. Ainsi, lorsqu'une tension est appliquée entre la source et la grille, l'empilement grille/diélectrique/semi-conducteur se polarise. Plusieurs grandeurs peuvent être alors définies à partir de cette représentation :

- La tension et le courant de drain entre la source et le drain V_{DS} et I_{DS} .
- La tension de grille entre la source et la grille V_{GS} .
- Le canal entre le drain et la source est caractérisé par sa longueur L_C et de sa largeur W_C .

Pour un OFET de type n, le drain est polarisé positivement par rapport à la source ($V_{DS} > 0$), contrairement à un OFET de type p où $V_{DS} < 0$. Lorsque V_{GS} dépasse une certaine tension de seuil (*Threshold Voltage*, V_{Th}), un canal conducteur se forme entre la source et le drain par accumulation de charges.

Il est alors possible de mesurer deux courbes caractéristiques.

- Les **courbes de sortie**, $I_{DS} = f(V_{DS})$ à V_{GS} constant où deux régimes de fonctionnement peuvent être identifiés : lorsque $|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_{TH}|$, I_{DS} varie linéairement avec V_{DS} : le régime est linéaire. En augmentant V_{DS} , I_{DS} sature : la densité des charges du côté du drain diminue, c'est le régime de saturation ($|V_{DS}| \gg |V_{GS} - V_{TH}|$). Ces deux régimes sont illustrés par la Figure 23 :

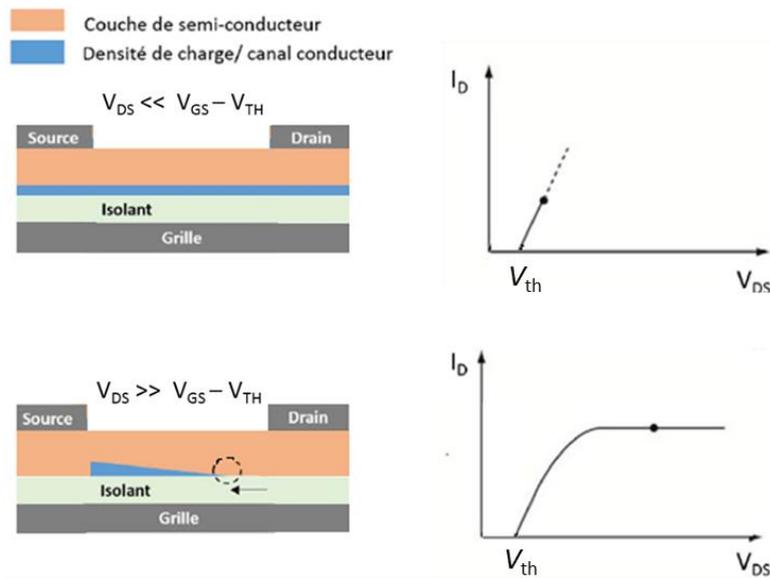


Figure 23 : Régimes et courbes de sortie d'un transistor de type BG-TC, avec un canal de type à $V_{GS} > V_{th}$ ^[50]

Les courbes de sortie ne permettent pas d'accéder à la mobilité. Cependant, elles permettent de déterminer la V_{DS} à laquelle se placer pour se situer dans l'un ou l'autre de ces deux régimes

- Les **courbes de transfert**, $I_{DS} = f(V_{GS})$ à V_{DS} constant, permettent quant à elles d'accéder à la mobilité des porteurs de charges. Selon V_{DS} , le régime est soit linéaire, soit saturé. Des exemples de courbes de sortie et de transfert dans ces deux régimes sont présentés ci-dessous :

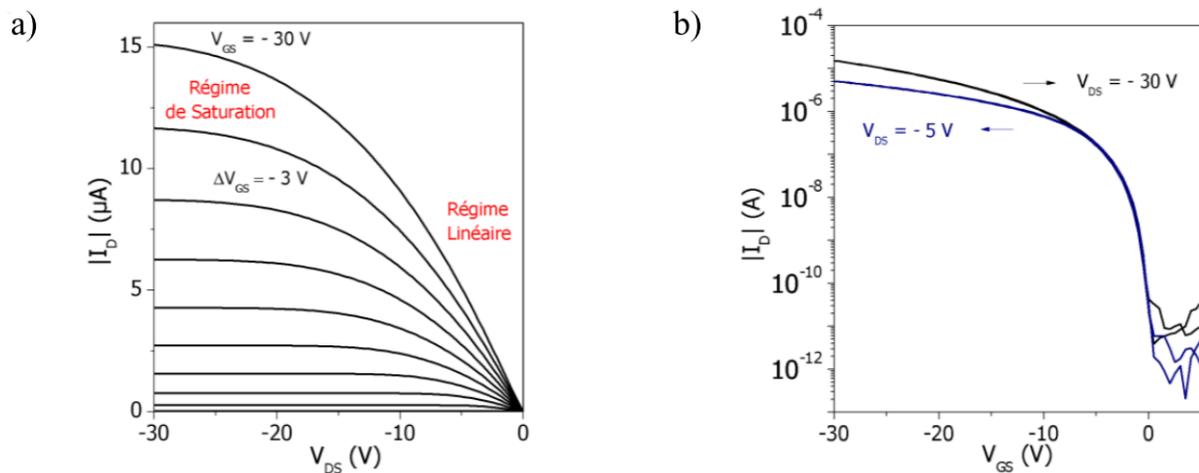


Figure 24 : Exemple de mesures caractéristiques d'un OFET : (a) Courbes de sortie en variant V_{GS} de 0 à 30 V (b) Courbes de transfert en régime linéaire (courbe bleue, $V_{DS} = -5$ V) et en régime de saturation (courbe noire, $V_{DS} = -30$ V)^[49]

La mobilité peut être déduite en traçant les courbes de transfert à l'un ou l'autre de ces régimes selon les équations suivantes :

Équation 9 : Calcul de la mobilité en régime linéaire^[50]

$$\mu_{lin} = \frac{L_c}{W_c C_i V_{DS}} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}}$$

Équation 10 : Calcul de la mobilité en régime de saturation^[50]

$$\mu_{sat} = \frac{2L_c}{W_c C_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right)^2$$

D'abord, V_{Th} est extrait des courbes de transfert, puis le tracé de $\mu = f(V_{GS} - V_{Th})$ permet de déterminer la mobilité par régression linéaire.

Du point de vue expérimental, la grille et le diélectrique est de type Si/SiO₂ formés par croissance thermique (substrat 15x15 mm², $L_{SiO_2} \sim 200$ nm). Une couche supplémentaire de passivation (PVT, Poly(1-vinyl-1,2,4)-triazole) est déposée entre le diélectrique et la couche active afin de réduire l'hystérésis (décalage entre V_{Th_aller} et V_{Th_retour} lors du balayage de V_{GS}) et d'optimiser la mobilité. En effet, cette couche diminue le nombre de pièges en surface de la couche de SiO₂.^[49] Elle est déposée par *spin coating* à l'air à partir d'une solution aqueuse de PVT ($c = 3$ mg.mL⁻¹, $\nu = 2000$ RPM, $L \sim 7$ nm). Ensuite, un recuit thermique à 85 °C en étuve sous vide pendant 2 h est réalisé afin de s'assurer que toute trace d'eau soit enlevée. La capacitance de SiO₂/PVT est de 14.7 nF.cm⁻².^[51] Le dépôt des différentes couches se fait de manière similaire aux cellules solaires (*cf* Annexe). Le diélectrique et la couche active sont déposés par *spin coating* et la source et le drain par évaporation sous vide. Le motif utilisé (Figure 25) est en forme de « T » avec $L_c = 50$ μm et $W_c = 1$ mm.

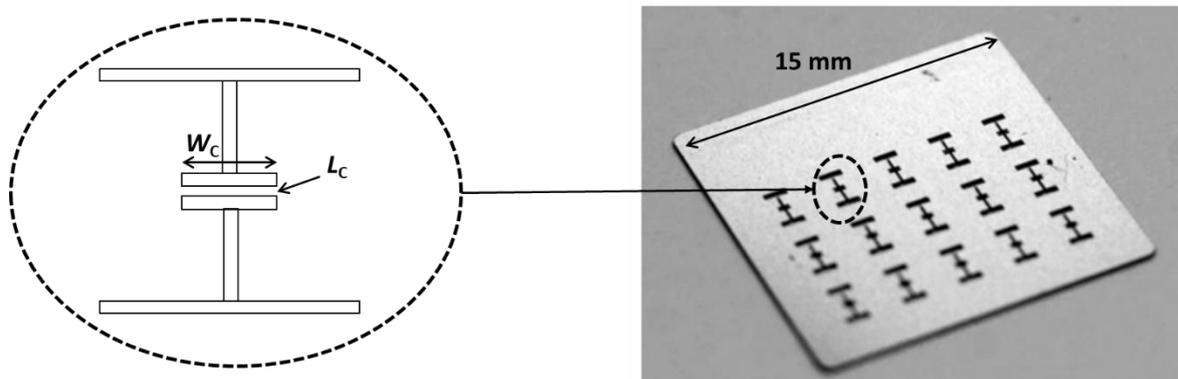


Figure 25 : Photographie des masques en forme de "T" utilisés pour le dépôt de la source et du drain par évaporation sous vide et illustration de W_c et de L_c

5. Contraintes à respecter avant un transfert industriel

Un module OPV doit satisfaire plusieurs critères pour les applications industrielles, résumés par la Figure 26 :

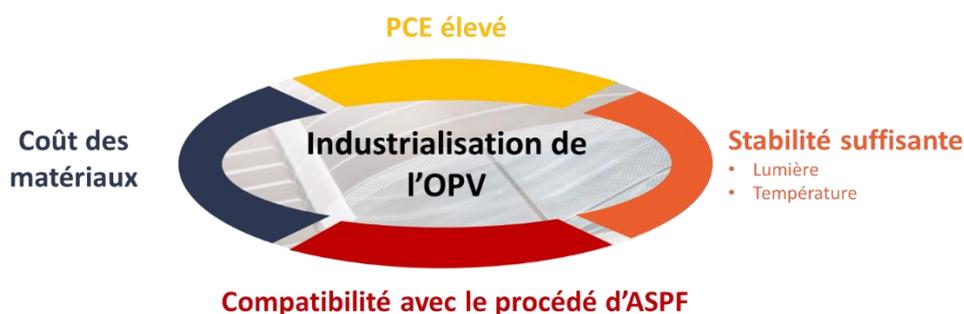


Figure 26 : Ensemble des contraintes industrielles à satisfaire avant un transfert industriel

La première échelle est la fabrication de cellules en laboratoire par *spin coating* et évaporation thermique (*cf* section 2.2 de ce chapitre). Une fois leurs potentiels évalués à cette échelle, il peut être décidé d'aller plus loin ou non dans la mise à l'échelle. Cette décision, prise par l'industriel, se base essentiellement sur quatre critères : le coût des matériaux, les performances, la stabilité et la compatibilité avec la fabrication à grande échelle.

5.1 Performances

Les rendements de conversion en OPV à l'échelle laboratoire ont drastiquement augmentés ces dernières années : le record certifié actuel est de 18.2 % d'après le tableau du NREL^[9]. Une étude bibliographique de l'OPV a été réalisée tout au long de la thèse et est développée dans le chapitre II de ce manuscrit. La Figure 27 ci-contre montre l'évolution en PCE moyen (*i.e.* la moyenne obtenue pour plusieurs cellules identiques) de l'ensemble des articles analysés dans le cadre de ce projet de 2014 à février 2020 :

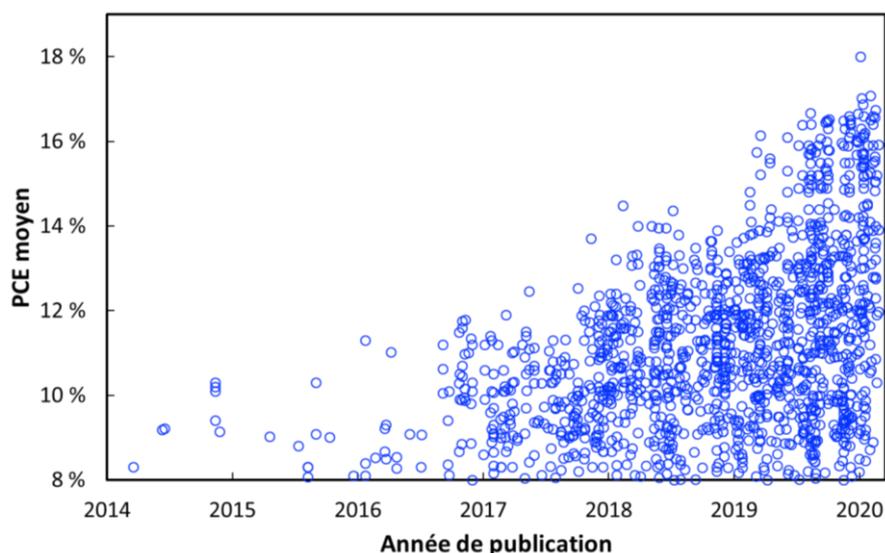


Figure 27 : Evolution du PCE des cellules OPV dans la littérature à l'échelle laboratoire

Cependant, la plupart de ces performances ont été réalisées à l'échelle laboratoire et dans des conditions optimales pas toujours compatibles avec l'industrie. L'intégration des contraintes industrielles telles que la stabilité et la compatibilité avec les lignes de production en *slot die* sont susceptibles de diminuer ces performances, comme discuté dans les sections suivantes.

5.2 Stabilité

Obtenir des performances élevées à échelle laboratoire est essentiel avant d'envisager une industrialisation. Même si le rendement initial est élevé, il peut diminuer à l'usage à cause de plusieurs facteurs : l'humidité, l'oxygène, la lumière, la température ou même dans le temps sans contraintes extérieures. Généralement, une dégradation importante a lieu au cours des premières heures d'illumination : c'est le *burn-in*. Afin de modéliser les conditions environnantes auxquelles seront soumis les futurs modules au cours de leurs vies, les performances peuvent être mesurées en laissant les cellules dans des conditions d'atmosphère, d'éclairage et de température contrôlées. Le PCE est alors mesuré à intervalles réguliers. Cette dégradation peut avoir plusieurs origines^[52] :

- L'instabilité peut être intrinsèque aux matériaux actifs pouvant subir des dégradations photolytiques ou photochimiques en présence ou en absence d'oxygène.^[32]
- Les matériaux actifs sont très sensibles aux traces d'oxygène. L'humidité peut quant à elle dégrader les électrodes (corrosion) ou le PEDOT:PSS.^[53] Ainsi, il est essentiel de protéger les cellules de l'air ambiant à l'aide d'un film barrière ou d'une lame de verre collée sur le dessus de la cellule par une colle photoréticulante.
- La morphologie de la BHJ est gouvernée par la cinétique et la thermodynamique. L'état thermodynamiquement stable n'est pas toujours atteint initialement, surtout si la formation de la couche active est rapide (séchage rapide lorsque les matériaux actifs sont solubilisés en solvant à faible T_{Eb}). Cet état gouverné par la cinétique va donc évoluer dans le temps pour aller vers l'état thermodynamiquement stable, ce qui est susceptible de modifier la morphologie initiale.^[32]
- Les différentes couches, empilées les unes sur les autres peuvent se délaminer si elles ont une mauvaise adhésion entre elles. Il a aussi été montré que certaines couches peuvent s'interpénétrer au cours du temps, ce qui est susceptible de diminuer les performances du système.^[53]

Avant d'envisager tout transfert industriel, un rendement de conversion stabilisé d'au moins 8 % est requis après une exposition prolongée à la lumière d'après le cahier des charges d'ASPF. Comme le montre la Figure 28, les tests de photodégradation restent rares dans la littérature.

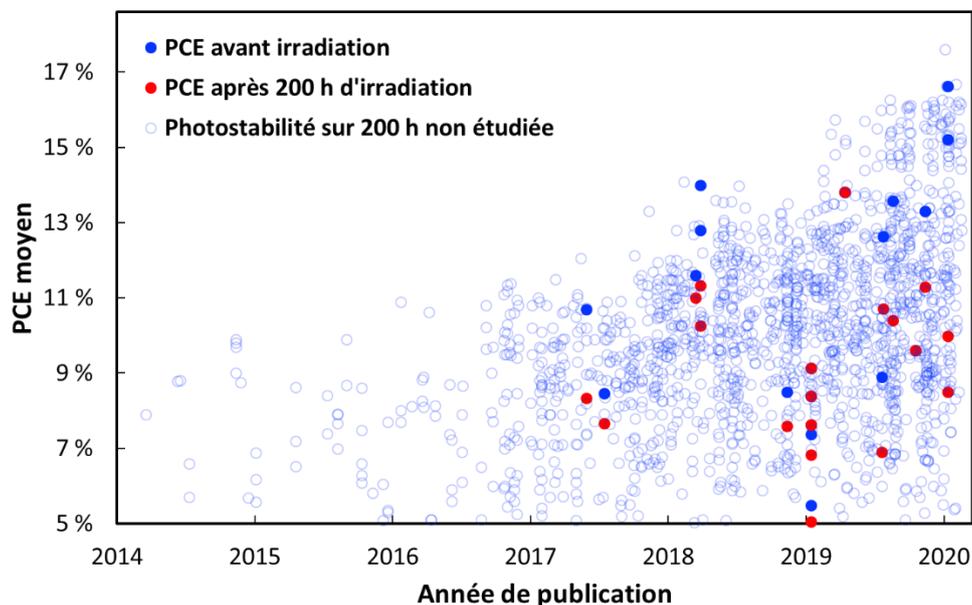


Figure 28 : Evolution du PCE initial et après 200 h d'irradiation des cellules OPV dans la littérature

Dans cette figure, les points bleus non remplis correspondent à des cellules dont la photostabilité n'a pas été testée. Les points bleus pleins correspondent aux performances initiales des cellules dont la photostabilité a été testée. La baisse de PCE de ces cellules est indiquée en rouge. A noter que certains points sont confondus lorsque le PCE ne diminue pas. De plus, les conditions dans lesquelles sont réalisés ces tests diffèrent d'un laboratoire de recherche à un autre. En effet, les conditions environnantes à simuler changent d'une étude à une autre et d'un pays à un autre. En particulier, la lampe peut être une lampe LED ou xénon, et un filtre UV peut (ou non) être utilisé.^{[54][53]} Les rayons reçus n'ont donc pas la même intensité et longueurs d'onde dans tous ces cas étudiés. Ces données restent toutefois comparables, mais ces éléments sont à garder à l'esprit. En plus de cette valeur limite de PCE stabilisé à l'échelle laboratoire, le procédé de fabrication des cellules doit être compatible avec les lignes de production d'ASPF.

5.3 Compatibilité avec les lignes de production d'ASPF

Chez ASPF, toutes les couches des modules ASCA sont déposées en enduction *roll-to-roll* (R2R) à travers une fente (ou *slot die*). Ce n'est pas le cas à l'échelle laboratoire, où les couches sont déposées soit par *spin coating* soit par évaporation sous vide. Les caractéristiques des couches sont donc différentes entre ces méthodes de dépôt. En plus de la méthode de dépôt, des contraintes liées à la couche active (épaisseur, solvant, post-traitement) sont à intégrer avant tout transfert industriel. Cette section présente les méthodes de dépôt semi-industrielles et industrielles ainsi que les contraintes liées aux lignes de production d'ASPF.

5.3.1 Etude à l'échelle semi-industrielle : enduction par lame (*blade coating*)

Il s'agit d'une technique de dépôt par voie liquide pouvant être employée pour la couche active et les couches interfaciales. Passer du *spin coating* au *blade coating* peut être la première étape lors d'un transfert industriel car cette technique se rapproche des conditions de dépôt lors de la production de modules à l'échelle industrielle. Le substrat est d'abord déposé sur un socle. L'encre est alors déposée sur le substrat, puis une lame d'enduction se déplace horizontalement au-dessus du substrat, à vitesse et hauteur contrôlées. Le film est ensuite séché.

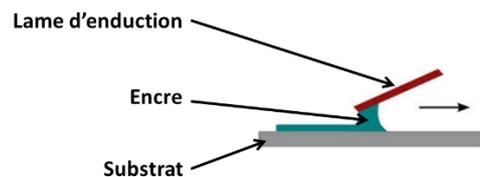


Figure 29 : Schématisation du dépôt par Blade coating^[55]

5.3.2 Etude à l'échelle industrielle : enduction à travers une fente (*slot die coating*)

Toutes les couches des modules produits par ASPF à grande échelle sont déposées par *slot die coating*. Il s'agit d'un procédé de dépôt par voie liquide en continu en *roll-to-roll* (R2R). L'encre est contenue dans un réservoir fin en métal, situé à une hauteur définie du film en mouvement. L'encre est alors déposée directement sur le film, la taille de la fente, sa température et le débit étant contrôlés. Plusieurs formes de fentes existent, ce qui permet de réaliser des bandes lors de l'enduction.

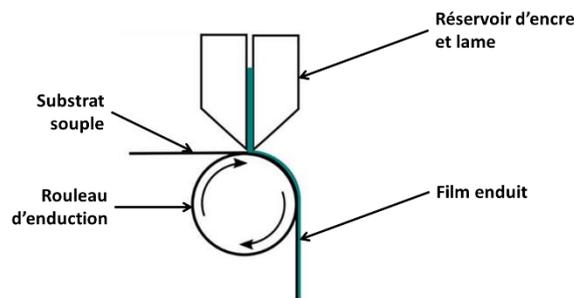


Figure 30 : Schématisation du dépôt par slot-die coating^[55]

D'autres techniques de dépôt existent à l'échelle industrielle, comme l'enduction à la racle (*knife coating*) ou l'impression par jet d'encre (*inkjet printing*), mais ne sont pas présentées ici car non utilisées dans le cadre de ces travaux.

5.3.3 Critères de mise en œuvre à remplir avant transfert industriel

Pour chaque couche, plusieurs critères doivent être remplis à l'échelle laboratoire avant tout transfert industriel :

- En enduction *slot die*, il est difficile de s'assurer qu'il n'y a pas de trou dans la couche active sur des faibles épaisseurs et l'épaisseur peut varier sur quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, les **épaisseurs L** de couche active sont au minimum de 200 nm lors de l'enduction. Il est donc nécessaire que les performances à l'échelle laboratoire restent relativement stables sur une plage d'épaisseur donnée. Cependant, plus la couche active est épaisse, plus les performances ont tendance à diminuer, sauf quelques exceptions. En effet, la probabilité de recombinaisons bimoléculaires augmente lorsque son épaisseur augmente, ce qui est susceptible de diminuer le FF. Il est donc primordial que les mobilités d'électrons et de trous soient équilibrées, suffisamment élevées et que la morphologie de la BHJ soit optimale. A noter qu'augmenter l'épaisseur de la couche active peut dans certains cas améliorer la J_{SC} en améliorant l'absorptivité de la couche active.
- Le **solvant** de la solution des matériaux actifs doit présenter une toxicité modérée et être non-halogéné. En effet, les solvants halogénés (en particulier les solvants chlorés) sont toxiques et peuvent endommager les installations lors de l'extraction des solvants.
- A l'échelle laboratoire, il est possible de réaliser des **post-traitements** sur chaque couche avant de déposer les autres couches afin d'optimiser les performances, comme un recuit thermique et/ou une mise en condition saturée de vapeurs de solvant (*Solvent Vapor Annealing*, SVA). En enduction *slot-die*, un séchage de la couche active est systématiquement réalisé à une température inférieure à 120 °C et d'une durée maximale de quelques minutes à cette température, afin de ne pas détériorer le substrat souple en polyéthylène téréphtalate (PET). Ainsi, le seul post-traitement envisageable est un recuit à une température inférieure à 120 °C.
- L'**aire** des cellules en laboratoire est de l'ordre de 10 mm², ce qui est petit par rapport aux modules produits par ASPF. Il est alors nécessaire d'évaluer l'impact de l'aire de la cellule sur son rendement. En effet, si des défauts ont tendance à se former lors du dépôt de la couche active, leur nombre sera plus important sur des grandes surfaces, et donc leur impact plus fort.
- Toutes les couches doivent être déposées par **voie liquide**, ce qui exclut l'utilisation de MoO₃ évaporé par exemple, utilisé comme HTL dans la plupart des cellules solaires organiques à l'échelle laboratoire. De plus, le MoO₃ est classé CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique).

- Les **substrats** utilisés en enduction en *slot-die* sont souples en PET, contrairement aux lames de verre utilisées en laboratoire. Un tel changement de substrat est donc susceptible d'impacter les performances car le dépôt de la couche active change, ce qui modifie potentiellement son organisation.
- L'enduction en *slot-die* est réalisée en salle blanche (ISO6) à l'air. Or, les couches sont souvent déposées en boîte à gants sous atmosphère inerte à l'échelle laboratoire. Il est donc important de mesurer l'influence de l'**atmosphère ambiante** sur les performances et la stabilité.

5.3.4 Intégration des contraintes liées au transfert en *slot die* dans la littérature

Comme le montre la Figure 31, le passage du *spin coating* au *Blade coating* est de plus en plus étudié dans la littérature, ce qui traduit un intérêt croissant pour l'industrialisation de l'OPV. Lorsque les résultats en *Blade coating* sont prometteurs, le *slot die* est alors testé (souvent à petite échelle et pas forcément sur substrat souple). Tout comme le *Blade coating*, il est de plus en plus fréquent dans la littérature de voir des tests en *slot die*, même si les tests en enduction R2R restent rares (cf Figure 31). Des PCE au-delà de 16 % sont obtenus en *Blade coating* et avoisinent les 13 % en *slot die coating*, ce qui montre que beaucoup de ces nouveaux matériaux sont peu sensibles au procédé de dépôt.^{[56][57]} Ceci est très encourageant pour les industriels de l'OPV.

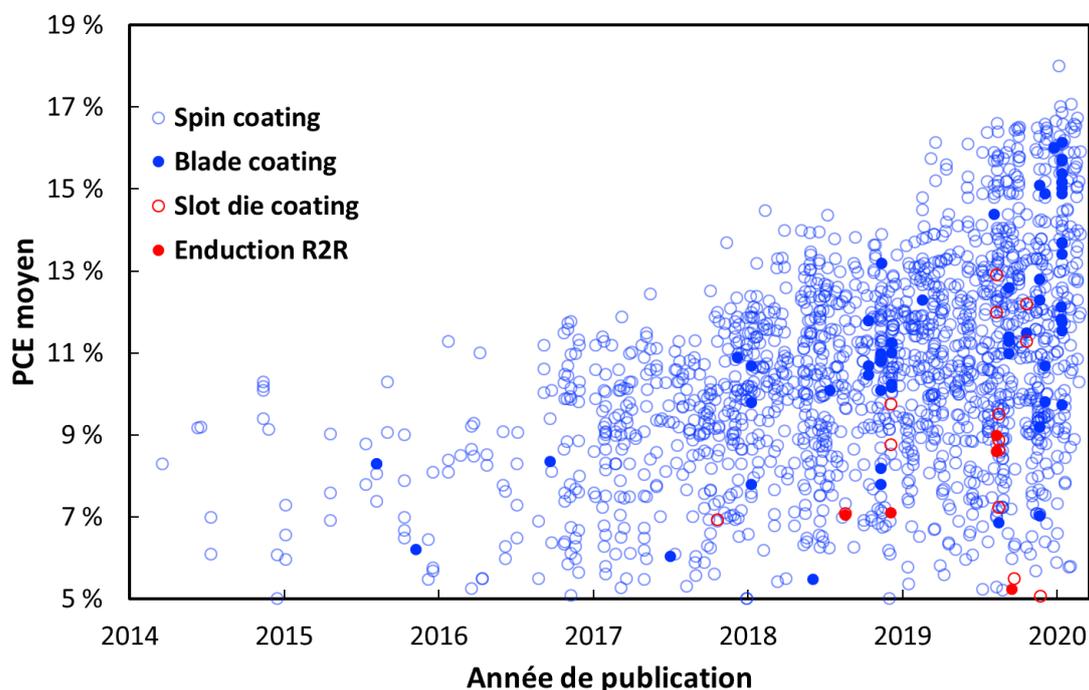


Figure 31 : Evolution du PCE en OPV dans la littérature en intégrant le procédé de dépôt de la CA

Le graphique de la Figure 32 reprend les performances OPV de la littérature en intégrant les contraintes sur le solvant et l'épaisseur L de la couche active :

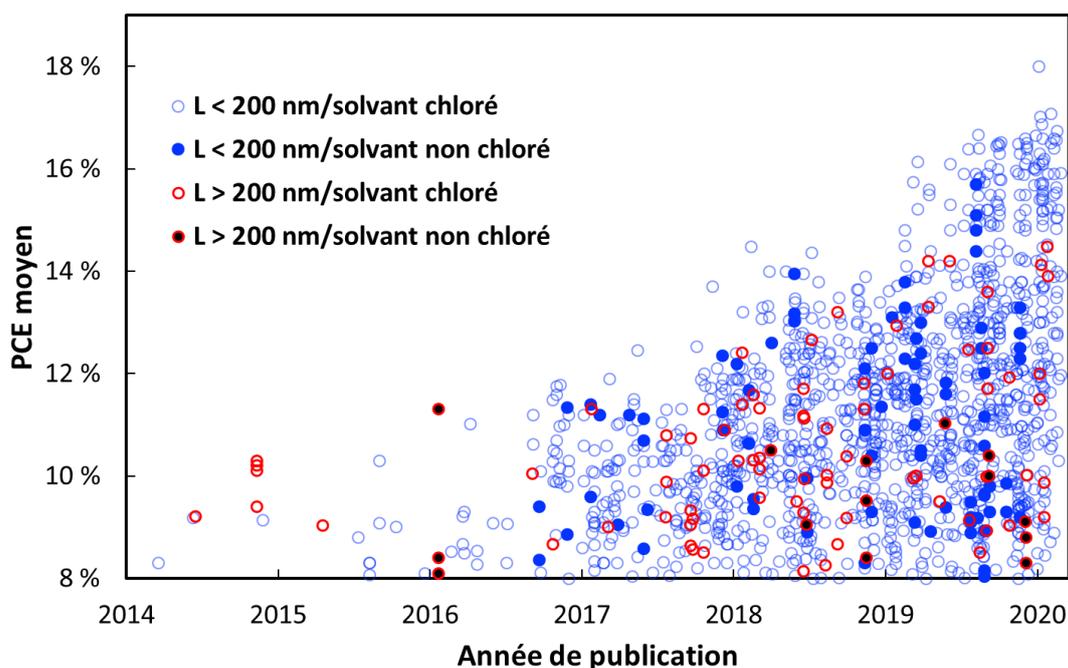


Figure 32 : Evolution du PCE en OPV dans la littérature en intégrant les contraintes industrielles d'épaisseur de CA et de solvant

Ce graphique met en évidence que la plupart des nouveaux systèmes n'ont pas été testés en solvant non-chloré et/ou à forte épaisseur de couche active. Soit les études n'ont pas été réalisées, soit elles ont montré des résultats trop faibles et n'ont pas été publiées. Ces résultats restent tout de même très encourageants pour l'industrie de l'OPV car beaucoup de PCE avoisinant 14 % sont reportés en intégrant l'une ou l'autre de ces contraintes.

5.4 Coût des matériaux actifs : indice de complexité de synthèse

Comme présenté en introduction générale, l'OPV présente un avantage certain de coût en termes de procédé de fabrication par rapport aux autres technologies PV. Toutefois, les matériaux utilisés pour les différentes couches doivent présenter un coût modéré. Le coût de fabrication d'un module OPV dépend essentiellement du coût des matériaux pour les différentes couches.^[58] En particulier, le prix des semi-conducteurs organiques reste élevé car leurs synthèses requièrent souvent plusieurs étapes et la plupart ne sont pas encore synthétisés à grande échelle.^[52] Ces synthèses doivent en effet être transférables pour des grandes quantités de produit. Les matériaux utilisés pour les couches interfaciales tels que le ZnO^[59] ou le PEDOT:PSS^[60] ont quant à eux un coût modéré et sont synthétisés à grande échelle. Afin d'évaluer cet aspect, R. Po *et al.*^[61] ont mis en place un indice de complexité de synthèse (*Synthetic Complexity Index*, SCI) d'un semi-conducteur organique. Cette valeur prend en compte cinq paramètres : le nombre d'étapes de synthèse (*Number of Synthetic Steps*, NSS), les rendements réciproques de synthèse des monomères ou intermédiaires (*Reciprocal Yield*, RY), le nombre d'opérations unitaires de purification (*Number of Unitary Operations*, NUO), en particulier le nombre de purification par chromatographie sur colonne (*Number of Column Chromatographies*, NCC) et le nombre de produits toxiques utilisés (*Number of Hazardous Compounds*, NHC). Il se calcule selon l'Équation 11.

Équation 11 : Calcul de la complexité de synthèse d'un semi-conducteur organique^[61]

$$SCI = 35 \frac{NSS}{NSS_{max}} + 25 \frac{\log(RY)}{\log(RY_{max})} + 15 \frac{NUO}{NUO_{max}} + 15 \frac{NCC}{NCC_{max}} + 10 \frac{NHC}{NHC_{max}}$$

La détermination du SCI de la couche active se fait en fonction du SCI de chaque semi-conducteur présent dans la couche et de leurs ratios massiques (*wt%*) respectifs. Ce modèle a toutefois ses limites pour un industriel : les synthèses des nouveaux matériaux sont évolutives et souvent non-optimisées car elles ont été publiées pour des faibles quantités de matériaux et ont été réalisées à l'échelle laboratoire.^[62] La synthèse peut donc tout à fait être modifiée pour la réalisation de plus grandes quantités de semi-conducteur organique. Le SCI reste pertinent car son calcul est devenu fréquent dans la littérature.

5.5 Figure industrielle de mérite

A l'échelle laboratoire (*spin coating*), remplir au moins les critères de performances stabilisées et de compatibilité avec le procédé industriel est indispensable avant d'envisager un transfert vers ASPF. Afin de comparer l'ensemble des matériaux actifs dans l'optique d'industrialisation, une figure industrielle de mérite (*Industrial Figure of Merit, i-FoM*) a été définie en 2017.^[63] Elle prend en compte le SCI de la couche active, les performances et la photostabilité du dispositif et se détermine selon l'Équation 12 :

Équation 12 : Calcul de l'i-FoM^[63]

$$i-FoM = \frac{PCE.Photostabilité}{SCI_{Blend}}$$

La photostabilité représente ici le pourcentage de perte en PCE après 200 h d'irradiation à une source *I-sun*. Toutefois, ce modèle a ses limites :

- La compatibilité avec le procédé d'enduction en R2R n'est pas prise en compte.
- La complexité de synthèse est évaluée sur des synthèses non optimisées réalisées à l'échelle laboratoire, et donc évolutives pour des quantités plus importantes. De plus, certaines synthèses ne sont pas transférables à grande échelle, ce qui peut être un frein.
- Les valeurs de photostabilité sont des résultats repris par différents groupes de recherche. Ainsi, les paramètres de mesures ne sont pas les mêmes (nature de la lampe, température, emploi ou non d'un filtre ultraviolet, encapsulation ou non des cellules).
- Enfin, le SCI influe fortement sur la valeur de l'i-FoM, si bien qu'une couche active de très faible SCI ayant un rendement de conversion stabilisé de 2-3 % peut avoir une i-FoM élevée, alors que cette configuration n'a pas intérêt pour un industriel. Il est donc nécessaire de fixer une limite de rendement stabilisé, 8 % par exemple.

L'i-FoM reste un indicateur pertinent, régulièrement déterminé pour caractériser le potentiel d'industrialisation d'une couche active.

6. Conclusion du chapitre I

En conclusion, ce chapitre permet d'appréhender les bases de l'OPV tout en incluant des notions nécessaires à la compréhension des résultats et de l'enjeu de la thèse. En particulier, la morphologie de la couche active joue un rôle essentiel et doit être analysée pour comprendre les performances photovoltaïques. Il en va de même pour la mobilité de porteurs de charges, qui est d'ailleurs liée à la morphologie. De plus, lors du choix des matériaux actifs, il est important de maximiser la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur afin d'avoir une V_{OC} élevée, paramètre qui est susceptible d'être le moins affecté lors d'un transfert industriel. Avant d'envisager tout transfert d'une nouvelle couche active développée à l'échelle laboratoire, de nombreuses étapes sont à franchir. En particulier, les cellules solaires organiques doivent présenter des performances stabilisées acceptables ($PCE > 8\%$) et une bonne compatibilité avec le procédé d'enduction en *slot die* d'ASPF, ce qui implique un procédé en solvant non-chloré, peu dépendant de l'épaisseur de couche active et de la méthode de dépôt, processable à l'air et sans post-traitement lourds. Ces nombreuses contraintes sont de plus en plus étudiées dans la littérature, ce qui montre un intérêt croissant des laboratoires de recherches pour l'industrialisation de l'OPV. Les performances reportées sont de plus en plus prometteuses, même en intégrant quelques contraintes industrielles. Les enjeux de la thèse impliquent donc d'intégrer l'aspect industriel de l'OPV et la compréhension des relations entre les performances, la morphologie et la nature des semi-conducteurs de la BHJ à l'aide d'analyses. Le chapitre suivant se concentre sur la structure et les mécanismes de ces semi-conducteurs organiques émergents qui ont permis l'augmentation des performances ces dernières années en OPV, ainsi que sur la stratégie des mélanges ternaires.

Chapitre II : Etude
bibliographique des
semi-conducteurs
organiques et des
mélanges ternaires

Table des matières chapitre II

1. Introduction	55
2. Les semi-conducteurs organiques.....	56
2.1 Les donneurs polymériques	57
2.1.1 Mode de fonctionnement et évolution	57
2.1.2 Principales familles.....	58
2.1.3 Relations structure-propriétés	62
2.1.4 Bilan.....	66
2.2 Les accepteurs moléculaires	66
2.2.1 Evolution des accepteurs en OPV : des fullerènes vers les non-fullerène	66
2.2.2 Design et classification des accepteurs de type A- π -D- π -A.....	70
2.2.3 Accepteurs de type A-DA'D-A.....	75
2.3 Evolution de la balance coût-performances-photostabilité (i-FoM)	76
3. Les mélanges ternaires.....	79
3.1 Généralités	79
3.2 Les différents types de mélanges ternaires dans la littérature.....	81
3.3 Mécanismes et morphologies des mélanges ternaires	82
4. Conclusion du chapitre II.....	84

1. Introduction

Le sujet de cette thèse requiert une connaissance approfondie des semi-conducteurs organiques, en particuliers les matériaux les plus récents et les plus prometteurs. Comme évoqué précédemment, le développement de nouveaux donneurs et accepteurs d'électrons a permis de porter le rendement de conversion de l'OPV à des valeurs très élevées à l'échelle laboratoire (> 18 %). Sélectionner un couple de semi-conducteurs adapté au projet (*i.e.* performant et répondant aux exigences d'ASPF) s'avère complexe étant donnée la multitude d'accepteurs non-fullerène et de polymères reportés ces dernières années. Ce chapitre vise donc à expliquer la physico-chimie de ces nouveaux matériaux, en particulier, l'effet *push-pull*. Il vise également à être un outil pour se repérer plus facilement dans la jungle qu'est devenue l'ensemble de ces matériaux en les classant selon leurs structures. Pour ce faire, une base de données a été réalisée sous forme d'un tableau Excel qui analyse 1710 articles publiés entre 2014 et février 2020 et présentant des rendements supérieurs à 6 %. A noter que cette base de données comprend 1991 lignes (appelées « entrées » par la suite), car certains articles reportent plusieurs PCE. Pour chaque entrée, les données suivantes ont été reportées :

- **Caractéristiques de l'article** : *Digital Object Identifier* (DOI), auteurs, date de publication et pays représentés.
- **Matériaux** : nature du mélange (binaire, ternaire ou quaternaire), noms du donneur, de l'accepteur, famille du bloc donneur et accepteur pour les copolymères *push-pull* et les NFA, niveaux énergétiques mesurés par voltammétrie cyclique et $E_{g,opt}$ des NFA.
- **Paramètres de la CA** : nature du solvant, de l'additif, du post-traitement, technique et atmosphère de dépôt, dépôt en BHJ ou en couche par couche et épaisseur.
- **Paramètres des OSC** : architecture, nature des électrodes, de l'ETL, de la HTL et du substrat.
- **Performances** : initiales ou après 200 h d'exposition à la lumière, J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE_{moyen} et PCE_{max} .
- **Stabilité** : présence ou non d'étude de stabilité au stockage, à la température, à la lumière, à l'air, à l'humidité et aux contraintes mécaniques.

Les relations structures-propriétés (nature des blocs, des hétéroatomes, des chaînes latérales) seront également discutées. Les figures industrielles de mérite (*i-FoM* qui quantifient l'équilibre coût-performances-stabilité) ont également été déterminées pour les systèmes où les données de photostabilité sur 200 h sont reportées. Ces analyses ont permis de classer ces matériaux en prenant en compte non seulement le PCE initial, mais aussi le coût et la photostabilité, critères essentiels pour ASPF. Enfin, une étude bibliographique sur les mélanges ternaires sera présentée, en particulier sur les mécanismes qui ont lieu dans ces BHJ ainsi que les différentes morphologies.

2. Les semi-conducteurs organiques

Depuis l'apparition de l'électronique organique, le nombre de semi-conducteurs organiques différents n'a cessé de croître, si bien qu'il en existe une multitude actuellement. C'est grâce aux travaux de recherche de la communauté scientifique travaillant sur ces composés que de telles performances ont été possibles en OPV. Cette section présente succinctement leur histoire, leurs structures, ainsi que les mécanismes régissant les donneurs et accepteurs d'électrons en OPV. Leurs propriétés physico-chimiques (solubilité et cristallinité par exemple) et électroniques (niveaux énergétiques, spectre d'absorption, mobilité intrinsèque) sont directement liées à leurs structures. Il apparaît donc crucial d'établir des liens entre structure et propriétés. Ainsi, ceux qui ont donné les meilleures performances dans la littérature ont été relevés et un classement par familles a été réalisé afin de les identifier plus facilement. Afin de cibler cette étude, il a été décidé de se concentrer uniquement sur les accepteurs moléculaires (qui comprend les accepteurs fullerène, *Fullerene Acceptors* FA, dérivés du C₆₀ ou du C₇₀ et les NFA) et les donneurs polymériques, dans la mesure où cette configuration est la plus répandue dans la littérature et donne les performances les plus prometteuses, comme le montre le graphique suivant :

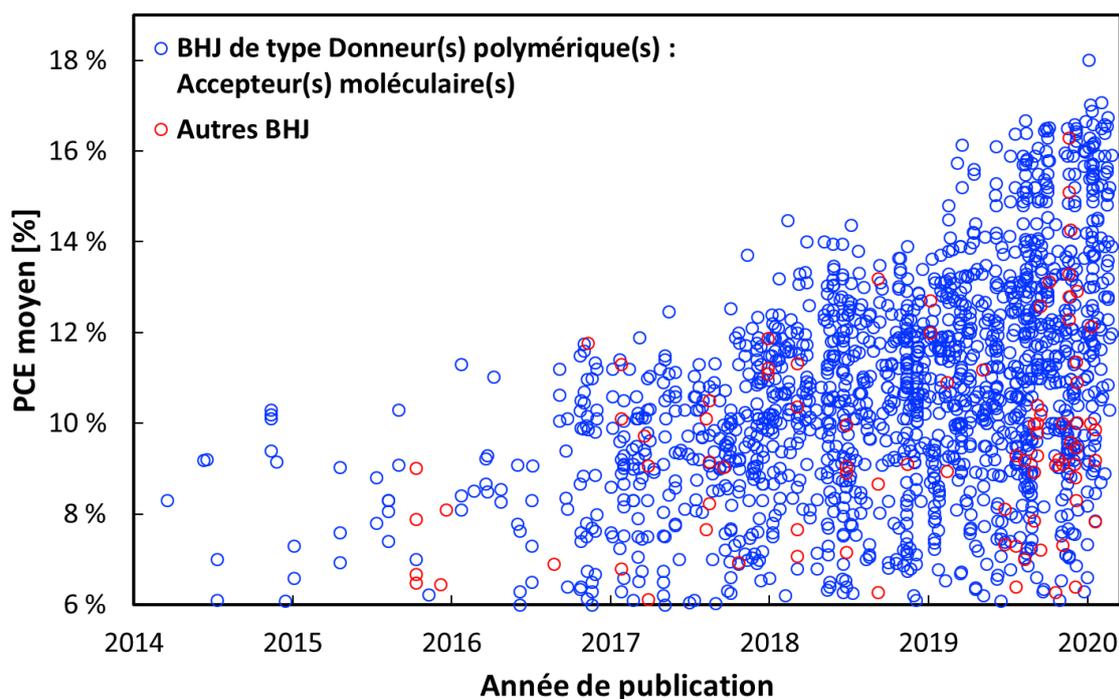


Figure 33 : Evolution chronologique du PCE en OPV dans la littérature selon la composition de la BHJ

2.1 Les donneurs polymériques

2.1.1 Mode de fonctionnement et évolution

L'étude des polymères conjugués pour l'OPV a commencé dans les années 1990 avec des homopolymères de structure simple. En particulier, le poly[2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) et le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P3HT) sont les polymères phares du début de l'OPV.^[64] En BHJ avec des FA, les rendements avoisinent alors les 3 % à 5 % dans les années 2000 (par exemple avec P3HT:PC₆₁BM).^{[65][66]} Ces polymères ont l'avantage d'avoir de faibles indices de complexité de synthèse (SCI, cf Chap. I section 5.4), ce qui est intéressant du point de vue du coût et de la disponibilité de ces matériaux. A l'état excité, ils forment une structure de résonance le long de la chaîne polymérique (passage de la forme mésomère aromatique à la forme mésomère quinoïde, Figure 34), ce qui facilite la délocalisation des électrons.

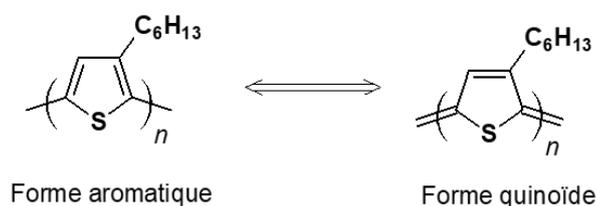


Figure 34 : Formes de résonances du P3HT

S'en est suivi l'apparition de copolymères de structures plus complexes, dont l'unité de répétition est composée de l'alternance d'une unité donneur d'électrons (D), riche en électrons, et d'une unité accepteur d'électrons (A). Ils sont communément appelés copolymères *push-pull* ou D-A. Cette stratégie a permis d'ajuster les niveaux énergétiques des donneurs polymériques et ainsi d'absorber à de plus grandes longueurs d'ondes que le P3HT (> 600 nm). À l'état excité, l'électron se délocalise grâce à la formation du mésomère quinoïde, comme illustré ci-dessous :

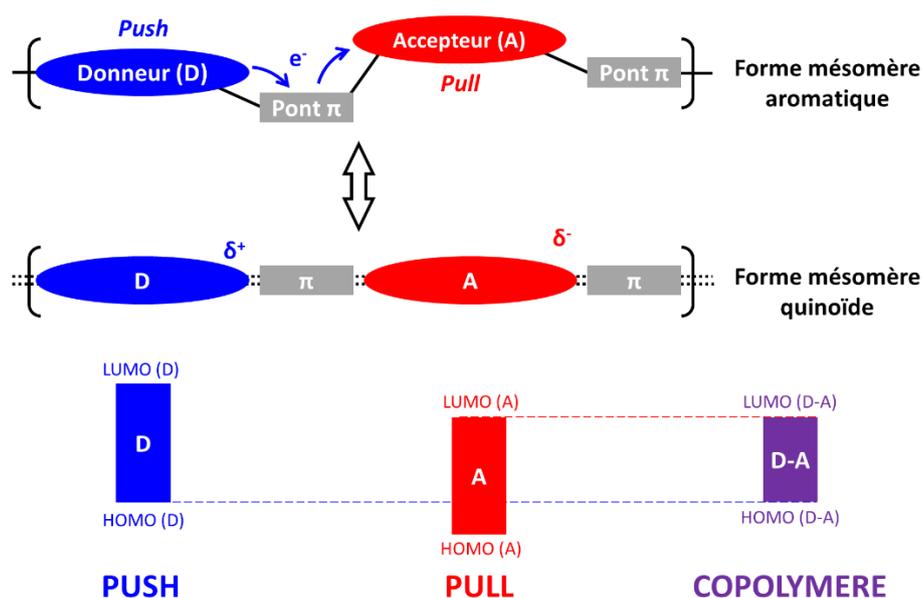


Figure 35 : Schématisation de la structure d'un copolymère push-pull et de la délocalisation de l'électron π

En plus de ces unités D et A, il est possible d'insérer des ponts π conjugués (ou *spacer*) entre elles, donnant des structures de type D – π – A – π (Figure 35). Il s'agit dans la plupart des cas de dérivés du thiophène. Ces ponts affectent les propriétés optiques et électroniques en modifiant la distribution spatiale des orbitales moléculaires le long du squelette du polymère, et donc l'effet *push-pull*. Ils affectent également la conformation des chaînes du polymère, ce qui joue sur ses propriétés.^[67] Ces copolymères présentent donc de fortes interactions de transferts de charges intramoléculaires le long leur squelette π -conjugué. Plus le squelette adopte une conformation planaire, plus la longueur de conjugaison est susceptible d'être élevée induisant des empilements π - π à plus courte distance. Ainsi, plus les électrons π sont délocalisés et plus la bande interdite optique du copolymère est faible. La HOMO de l'unité D gouverne la HOMO du copolymère et la LUMO de l'unité A gouverne sa LUMO (Figure 35). De nombreuses unités D et A plus ou moins électrodonneur ou électroattracteur ont été développées et leur copolymérisation peut donner naissance à un grand nombre de polymères de ce type. En plus de modifier les unités D et A, il est possible de modifier leurs chaînes latérales ainsi que les substituants atomiques sur les cycles aromatiques (d'autres modifications structurales, moins courantes, existent comme l'extension des cycles sur l'un ou l'autre des blocs ou le remplacement des atomes de S par des Se, mais elles ne seront pas abordées ici). Ces nombreuses possibilités de développement de copolymères D-A permettent d'ajuster précisément leurs spectres d'absorption et leurs propriétés physiques (solubilité et organisation moléculaire).^[68]

2.1.2 Principales familles

Dans un premier temps, de faibles bandes interdites optiques ont été recherchées afin d'étendre l'absorption des couches actives de type Polymère:FA. Ces nouveaux polymères ont permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 7-8 % à la fin des années 2000, avec en 2009 le PTB7 par exemple, de type benzodithiophène – thiénothiophène (BDT-TT).^{[69][70]} A noter que l'unité TT est de type pro-quinoidé ici : le thiophène prend un caractère quinoidé inclus dans la conjugaison. Ceci mène à des matériaux à faible bande interdite. Cette unité a été mise dans la catégorie A par simplification, même si ce groupement n'est pas fortement électroattracteur. S'en est suivi l'émergence d'autres blocs A donnant naissance à plusieurs familles de copolymères de type BDT-A, avec notamment les blocs A de type benzotriazole (BTz) et benzothiadiazole (BTDz)^[71] en 2011 et ceux de type benzodithiophènedione (BDD) en 2012.^[72] A partir de 2015, les accepteurs non-fullerène apparaissent et remplacent progressivement les FA. Ces derniers ont permis d'étendre l'absorption des couches actives tout en conservant les propriétés physiques et électroniques désirées en OPV. La recherche en copolymères D-A s'est alors focalisée sur les bandes interdites optiques élevées et les HOMO profondes pour être complémentaires à l'absorption des accepteurs non-fullerène. Ceci permet d'obtenir simultanément des V_{OC} et J_{SC} élevées. L'OPV a ainsi pu franchir la barre de 15 % de rendement de conversion en 2019. La Figure 36 montre les principaux blocs (*i.e.* monomères D, A et π) des copolymères *push-pull*. Par convention, les blocs D sont représentés en bleu, les ponts π en gris et les blocs A en rouge.

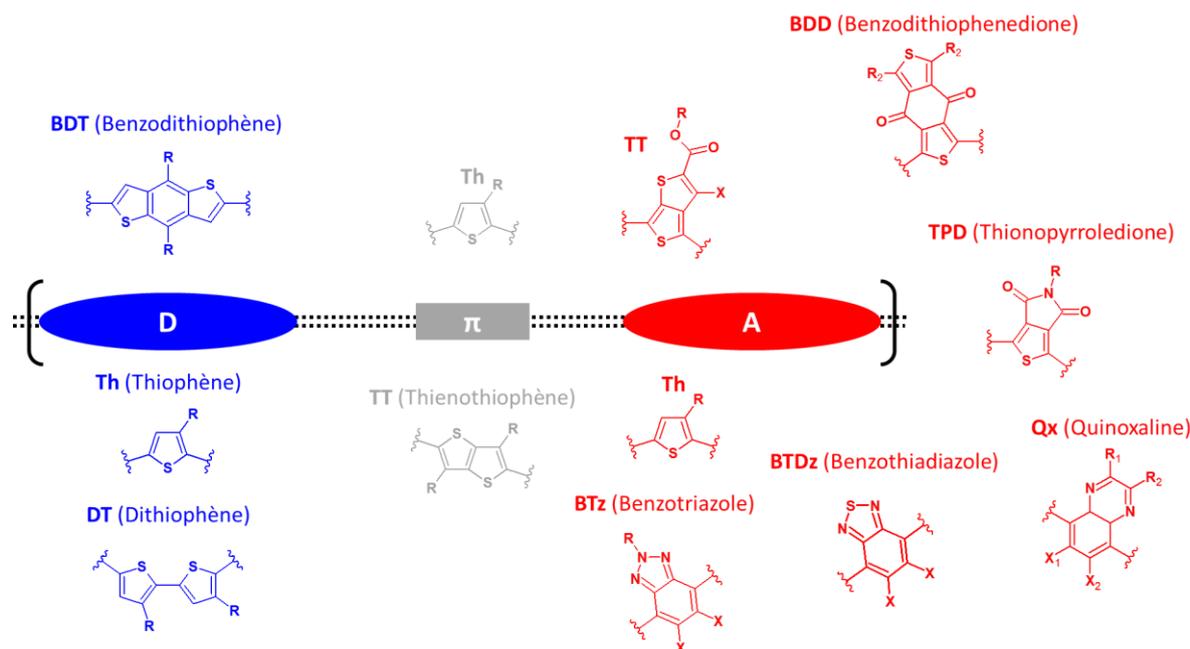


Figure 36 : Principaux blocs pour former les copolymères de type D-A

Avec ces blocs, environ 90 % des polymères analysés peuvent être construits, comme le montre le graphique ci-dessous où les polymères de type « Autres » sont minoritaires :

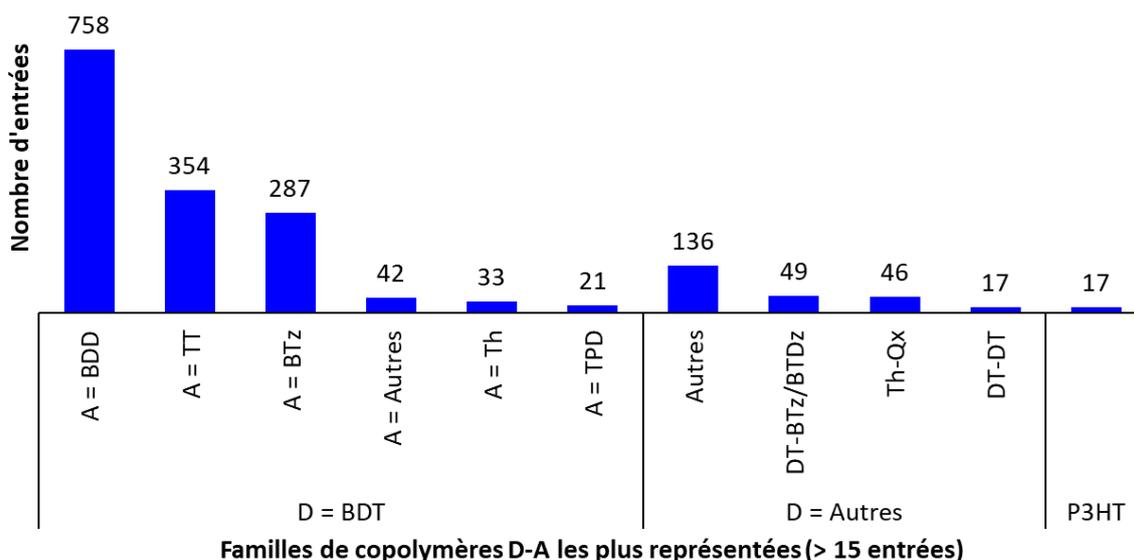


Figure 37 : Familles de polymères les plus représentées dans la littérature en OPV

Il apparaît également qu'environ 85 % des copolymères D-A de cette analyse bibliométrique ont leur bloc D à base de BDT. Les 3 familles de polymère évoquées précédemment (BDT-BDD, BDT-TT et BDT-BTz/BTDz) sont donc les plus représentées dans la littérature (environ 80 % des entrées).

En se concentrant sur les polymères, sept apparaissent comme étant les plus présents dans la littérature :

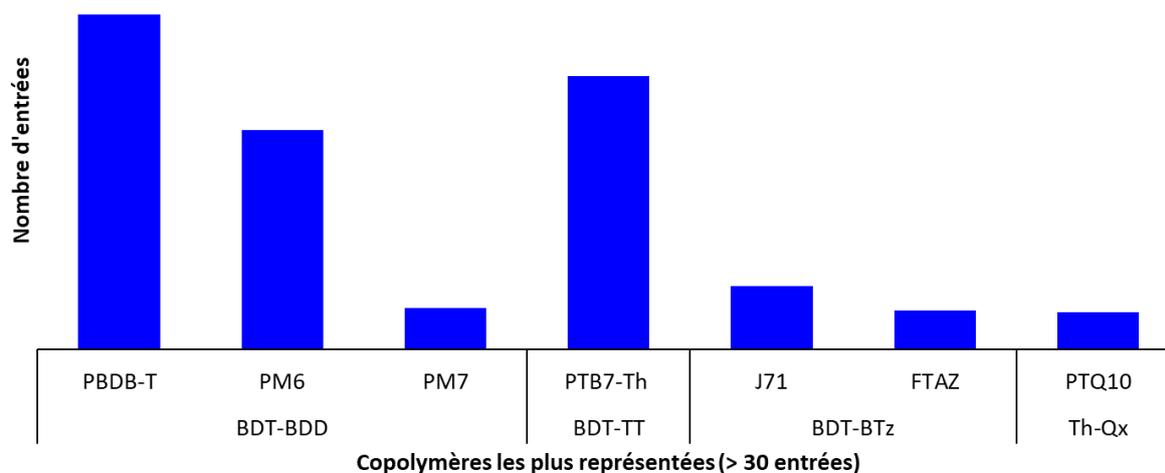


Figure 38 : Copolymères les plus présents dans la littérature en OPV

Seul un, le PTQ10, n'est pas à base de BDT. Ce graphique met en évidence qu'environ la moitié des articles en OPV dans la littérature sont à base d'un des trois polymères suivants : le PBDB-T, le PM6 ou le PTB7-Th. Leurs structures, leurs niveaux énergétiques et les meilleurs rendements obtenus en cellule avec ces sept polymères sont présentés ci-dessous :

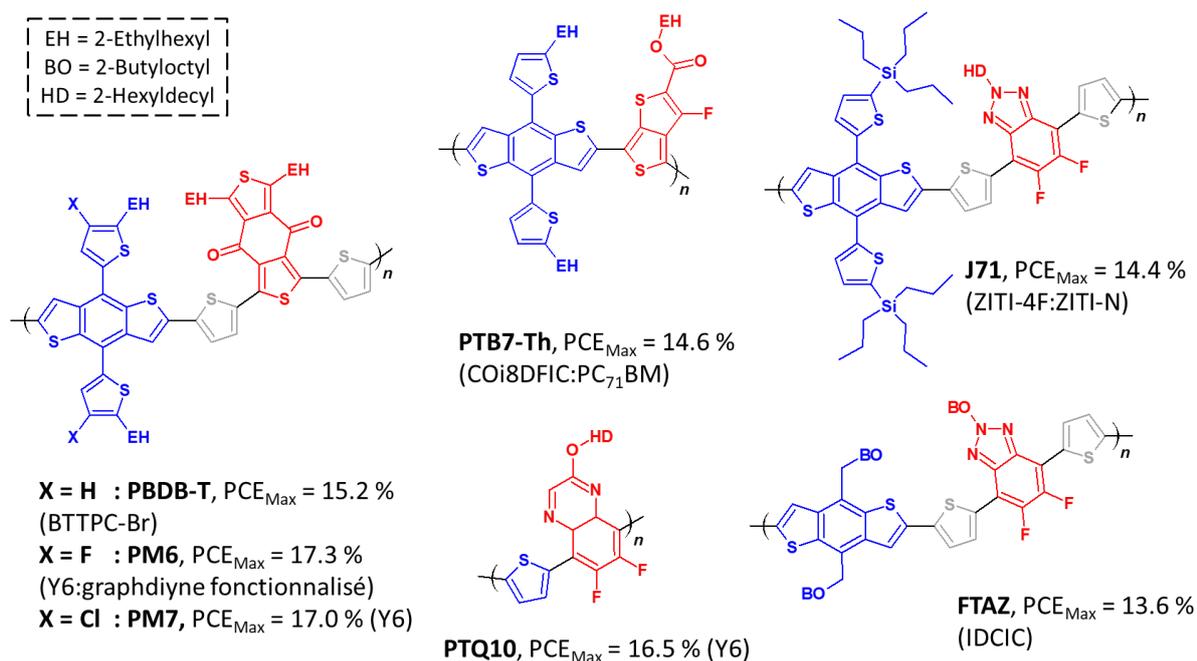


Figure 39 : Structure, niveaux énergétiques et PCE records des copolymères les plus présents dans la littérature^{[73][74][75][76][77][78][79]}

Le PBDB-T, le PM6 et le PM7 ont une structure très similaire, seul deux atomes sont modifiés. Les autres présentent quant à eux des structures différentes. Il apparaît que les polymères avec les HOMO peu profondes ont des PCE_{Max} limités à environ 14.5 %. Ceci s'explique par une limitation en V_{OC} (à noter que la HOMO du PBDB-T mesurée par CV varie de -5.23 eV^[80] à -5.52 eV,^[81] ce qui peut expliquer le PCE élevé de 15.2 %). Ces polymères peuvent toutefois donner de hauts V_{OC} , mais la LUMO du NFA devra être peu profonde pour compenser la HOMO peu profonde du polymère, et donc ce type de cellule n'absorbera pas à des longueurs d'onde élevées ($\lambda < 800$ nm), ce qui limite la J_{SC} et donc le PCE. En d'autres termes, il est complexe de réaliser des dispositifs OPV de $J_{SC} > 25$ mA.cm⁻² et de $V_{OC} > 0.8$ V avec ces polymères de HOMO $> \sim -5.4$ eV. Récemment, des nouveaux blocs A ont permis de développer des polymères à hautes performances (PCE > 15 %) avec l'unité BDT, comme le bloc BTBTDz (dithiènobenzothiadiazole), DTTP (dithiènothiopyranone) ou encore OP (*o*-phénylène) par le groupe de recherche de L. Ding.^{[82][83][84]} Ces nouvelles structures et les performances les polymères les plus performants de la littérature sont présentées dans la Figure 40 :

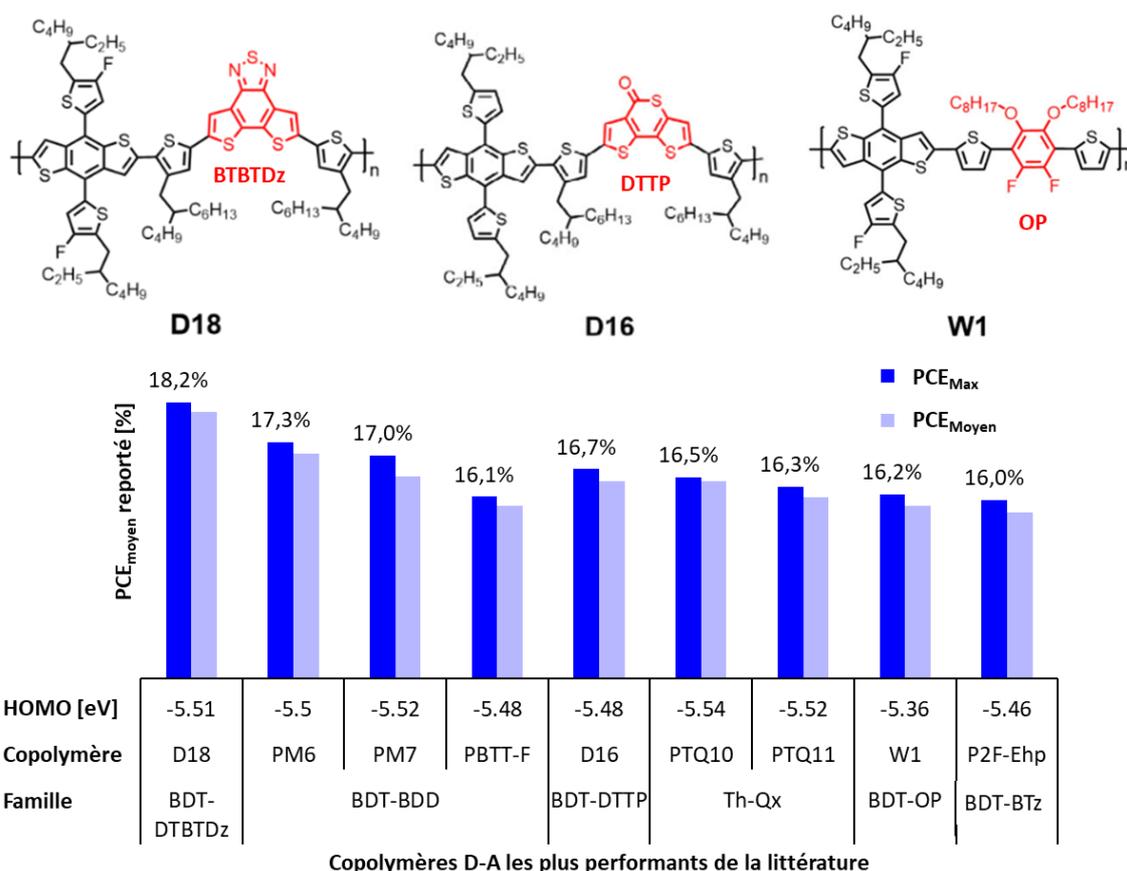


Figure 40 : Structure de copolymères émergents à haute performances et polymères les plus performants dans la littérature ($PCE_{moyen} > 15$ %)^{[82][74][76][85][83][79][86][84][87]}

L'ensemble de ces performances ont été obtenues en binaire avec l'accepteur Y6 (sauf pour le PTQ11 où il s'agit du BTP-2Br, dérivé du Y6). Tous ces polymères, sauf le PTQ10 et le PTQ11, ont en commun un bloc D de type BDT. Il s'agit également de polymères à bandes interdites optiques élevées avec des HOMO profondes ce qui permet d'obtenir des V_{OC} supérieurs à 0.8 V. Leur absorption complémentaire avec le Y6 permet à ces binaires d'atteindre simultanément des $J_{SC} > 25$ mA.cm⁻².

2.1.3 Relations structure-propriétés

Comme évoqué précédemment, il est possible de modifier la structure des copolymères D-A en modifiant les chaînes latérales des blocs ou les substituants atomiques. Suite à l'analyse de la base de données réalisée dans le cadre de ce projet, ces stratégies ont pu être reliées aux propriétés des polymères en question.

1. Modification des chaînes latérales

Tout d'abord, il est important de distinguer les copolymères BDT-A uni et bidimensionnels (1D et 2D). Selon le substituant R du bloc BDT, le polymère appartiendra à l'une ou l'autre de ces catégories, la partie A étant généralement unidimensionnelle. Il est de type 1D lorsque le substituant R est une chaîne alkyle (PTB7 ou FTAZ^[71] par exemple), et de type 2D lorsqu'il s'agit d'un groupement aromatique substitué (PTB7-Th^[88] ou PBDB-T^[72] par exemple). Pour les polymères de type 2D, la conjugaison du squelette est plus étendue, ce qui améliore l'empilement $\pi\pi$ et donc le transport interchaîne des charges, comme illustré ci-dessous :^[89]

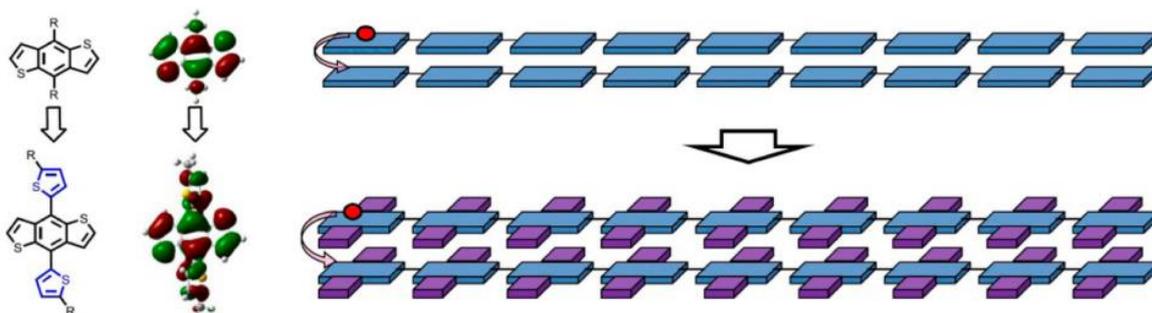


Figure 41 : Illustration de l'arrangement dans l'espace des unités BDT de type 1D et 2D^[89]

Comme expliqué précédemment, la bande interdite optique est directement liée à la longueur de conjugaison. Les polymères 2D ont donc une bande interdite plus faible que leurs analogues 1D et absorbent à de plus grandes longueurs d'onde. Les chaînes alkyles latérales, quant à elles, influent surtout sur la solubilité du polymère. Plus elles sont longues, plus le polymère sera soluble et filmogène. La longueur de ces chaînes influe également sur l'organisation du polymère, ce qui affecte le transport des charges. Selon leur position et la structure du polymère, la longueur de ces chaînes influenceront différemment sur ses propriétés, comme illustré ci-après avec des dérivés du PBDB-T et du J52-2Cl.

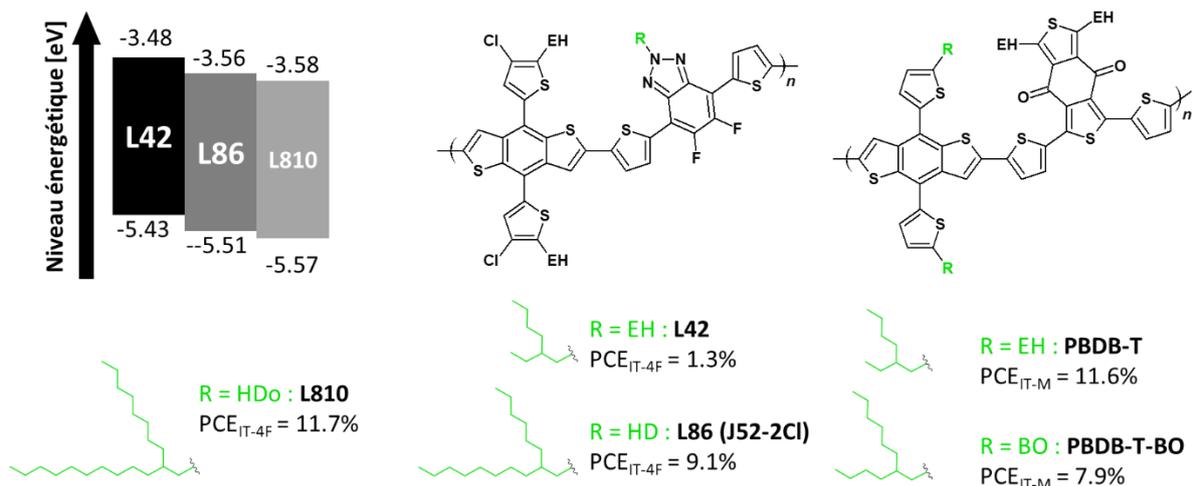


Figure 42 : Modification des chaînes alkyles de plusieurs polymères^{[90][91]}

- Plus la longueur de la chaîne alkyle du bloc BTz des dérivés du J52-Cl augmente, plus les HOMO et LUMO sont profondes (avec une E_{g_opt} similaire), plus le polymère s'agrège (empilement $\pi\pi$ à plus courte distance) et plus son coefficient d'absorption est élevé, ce que est contrintuitif. En binaire avec l'accepteur IT-4F, le meilleur rendement est obtenu avec le L810.^[90]
- A contrario, plus la longueur de la chaîne alkyle du bloc BDT est grande, moins les dérivés du PBDB-T ont tendance à s'agréger et donc moins les performances sont élevées car les phases sont trop intermixées.^[91]

Il apparaît donc compliqué d'établir une règle sur l'organisation du polymère dans la BHJ et la longueur de la chaîne latérale. Il est également possible d'ajouter des chaînes alcoyle (O-R), alkylthio (S-R) ou alkylsilyl (Si-R₃). Plus le groupement est électroattracteur, plus la HOMO et la LUMO sont profondes (à noter que d'autres paramètres peuvent entrer en jeu dans le changement des niveaux énergétiques).

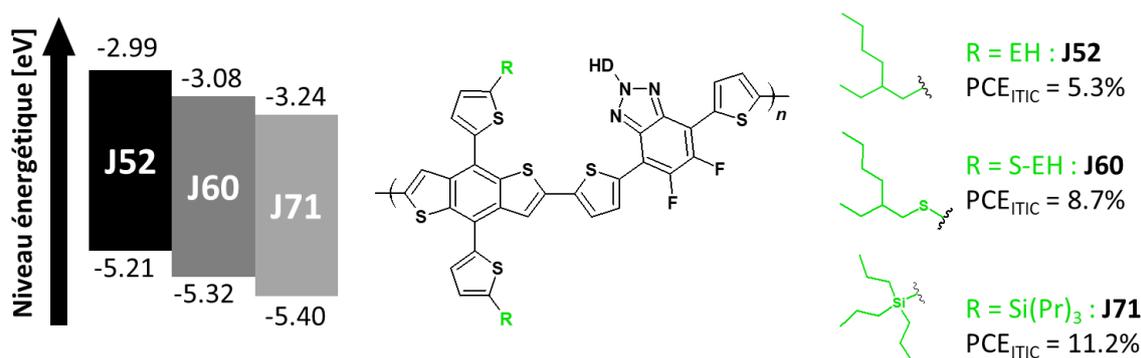


Figure 43 : Influence du groupement de la chaîne latérale sur une série de copolymères BDT-BTDz^{[92][93]}

Rajouter des groupements fonctionnalisés permet donc d'améliorer les interactions $\pi\pi$ entre les chaînes polymère, et donc les performances en OPV. Ainsi, modifier les chaînes latérales induit des modifications en termes de solubilité, d'empilement $\pi\pi$ et de niveaux énergétiques. Pour chaque structure de polymère, il est alors nécessaire de trouver le bon équilibre entre ces 3 paramètres, et les chaînes latérales du bloc D et du bloc A doivent être considérées séparément.

2. Modification des hétéroatomes

Il est également possible de substituer les hydrogènes greffés aux cycles aromatiques par d'autres atomes tels que F ou Cl, que ce soit sur la partie D ou A du copolymère. F et Cl étant fortement électronégatifs, la fluoration et la chloration diminuent les niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) des polymères. Cette stratégie a montré dans plusieurs cas une amélioration du transfert et du transport des charges, et donc du rendement.^[94] Le Tableau 1 résume les différents apports de la fluoration et de la chloration en OPV par rapport aux analogues hydrogénés :

Tableau 1 : Résumé des atouts de la fluoration et de la chloration des donneurs en OPV^{[95][96]}

Paramètre	Fluoration	Chloration	Discussion
Amélioration de la cristallinité	++	++	Formation de liaisons non covalentes de type F--H/ F--S ou Cl--H/ Cl--S
Diminution des niveaux énergétiques	++	+++	Moment dipolaire M_p de C-Cl > C-F : $M_{P_Th-Cl} = 1.13$ D $M_{P_Th-F} = 0.78$ D
Amélioration du transfert de charges intermoléculaire	++	+++	
Gêne stérique	-	+	Rayon atomique r : $r_{Cl} > r_H > r_F$
SCI	Plus complexe	Similaire aux analogues H	Moins d'étapes de synthèse requises pour les monomères chlorés

La synthèse des précurseurs fluorés pour l'unité BDT requiert en effet plus d'étapes que son analogue non fluoré, comme illustré ci-dessous :

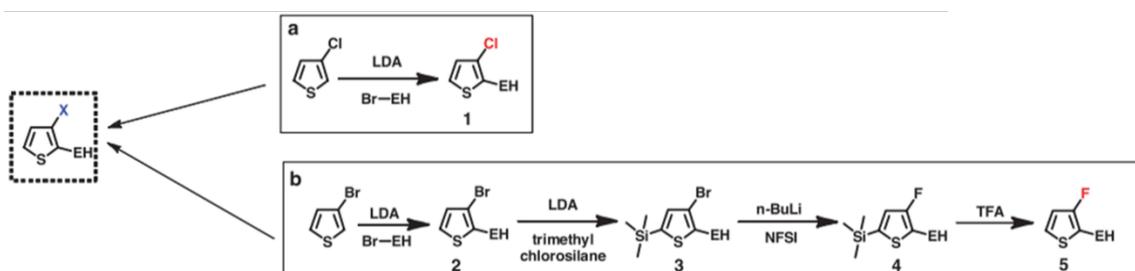


Figure 44 : Comparaison de la synthèse du 2-(2-éthylhexyle)-3-chlorothiophène et du 2-(2-éthylhexyle)-3-fluorothiophène^[96]

La Figure 45 montre trois exemples de polymères phares de l'OPV où la fluoration ou la chloration ont permis de diminuer significativement les niveaux énergétiques et d'améliorer les rendements :

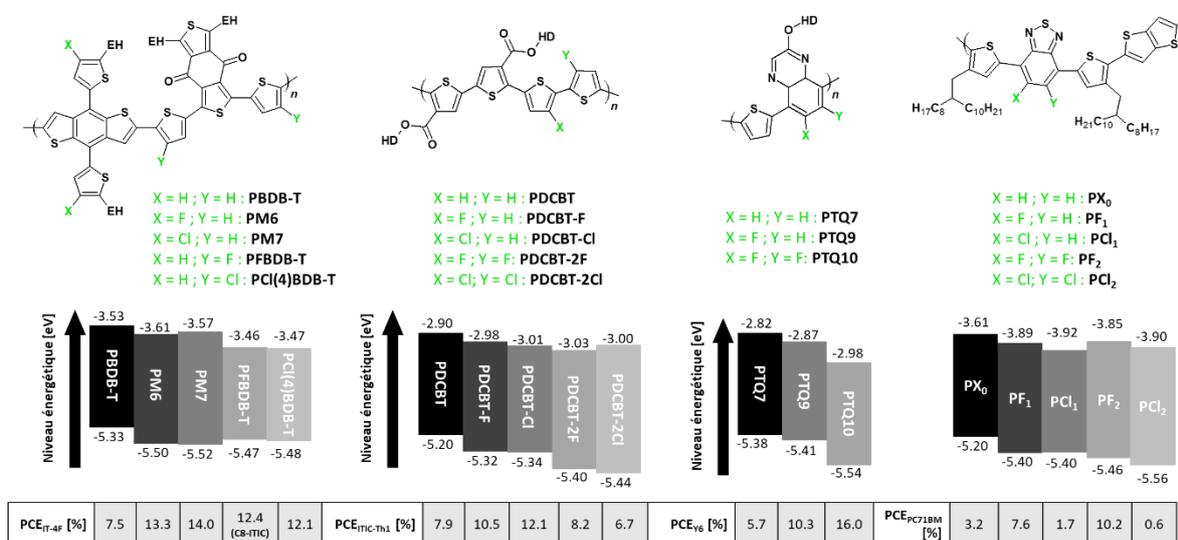


Figure 45 : Quatre exemples de polymères fluorés et chlorés reportés dans la littérature^{[97][98][99][100]}

Ces substitutions atomiques peuvent être réalisées sur le bloc D (cas du PM6, du PM7 et des analogues du PDCBT), sur les ponts π (cas du PFBDB-T et du PCI(4)BDB-T) ou sur le bloc A (cas du PTQ10 et des PX_n). Ces cas sont discutés ci-dessous :

- La fluoration ou chloration sur les ponts π améliorent la planéité du squelette. Ainsi, un meilleur rendement de conversion est obtenu dans plusieurs cas, résultant d'une meilleure organisation de la BHJ.^[94] Les atomes de Cl peuvent toutefois dans certains cas induire une gêne stérique. Par exemple, la chloration du pont thiophène du PBDB-T améliore le rendement lorsqu'il est en position 4 (PCI(4)BDB-T)), mais le réduit lorsqu'il est en position 3, plus proche de l'unité BDD. Dans ce dernier cas, le PCE est quasi-nul, la structure moléculaire devenant twistée, et donc l'empilement $\pi\pi$ moins ordonnée, dû à la gêne stérique induite par l'atome de Cl.^{[100][101]} Le même phénomène est observé avec PDCBT-2Cl, qui donne un rendement plus faible (6.7 %) et avec PCI₁ et PCI₂ (< 2 %).^{[98][100]}
- La fluoration ou chloration sur le thiophène du bloc BDT améliore considérablement le rendement des cellules à base de dérivés du PBDB-T, grâce à une meilleure organisation de la BHJ induite par un meilleur transfert de charge, une HOMO plus profonde et une meilleure cristallinité (cf Tableau 1).^{[95][96]} Le même phénomène est observé en comparant les dérivés du PDCBT (sauf pour le dichloré).
- La fluoration du bloc Qx des dérivés de PTQ améliore considérablement les performances. Cette amélioration est due à une HOMO plus profonde et à la formation d'agrégats $\pi\pi$ ordonnés, grâce aux atomes de F. Ces derniers diminuent la distance d'empilement $\pi\pi$ de par leur petite taille et améliorent la cristallinité.

2.1.4 Bilan

Les donneurs polymériques de type copolymères D-A dominent largement l'OPV actuellement : cette structure de type *push-pull* permet d'avoir de fortes interactions $\pi\pi$. Plus de 80 % des performances présentées en OPV dans la littérature sont à base de copolymères de type BDT-A avec l'unité A de type BDD, TT ou BTz. La liberté de design de ces copolymères a permis de donner naissance à une multitude de copolymères : la modification des ponts π , des hétéroatomes et des chaînes latérales permet de contrôler précisément leurs niveaux énergétiques, leur capacité à s'agréger, leur solubilité et leur planéité. Les plus prometteurs sont à HOMO profonde. Le PM6, le PM7 et le PTQ10 sont les plus connus et donnent des rendements de conversion supérieurs à 15 % avec l'accepteur Y6. Lors du design d'un polymère, il est donc crucial de comprendre les relations structure-propriétés, ce qui permet ainsi de trouver le bon équilibre entre solubilité, agrégation $\pi\pi$ et niveaux énergétiques. Le contrôle de la longueur et du type de chaînes latérales ainsi que la fluoration ou la chloration sont deux stratégies complémentaires et efficaces afin d'atteindre cet équilibre.

2.2 Les accepteurs moléculaires

2.2.1 Evolution des accepteurs en OPV : des fullerènes vers les non-fullerène

Avant 2016, les accepteurs fullerène (FA) dominaient largement l'OPV. Ces accepteurs ont l'avantage d'avoir de fortes mobilités d'électrons et leurs synthèses sont accessibles. Cependant, leur absorption dans le visible est limitée (pied de bande < 650 nm et faible coefficient d'absorption). Ces caractéristiques permettent à ces couches actives à base de polymère à bande interdite élevée et d'accepteurs fullerène d'atteindre des FF élevés de l'ordre de 0.75, même à épaisseurs supérieures à 300 nm, comme avec le PffBT4T-2OD en 2014.^[102] Cependant, ces dispositifs étaient limités en J_{SC} à cause de l'absorption limitée de la couche active et en V_{OC} à cause des HOMO peu profondes des polymères utilisés (> -5.35 eV). Les accepteurs non-fullerène ont commencé à concurrencer les accepteurs fullerène vers 2016. Ils absorbent à de plus grandes longueurs d'onde que les accepteurs fullerène, ce qui permet d'améliorer les photocourants. D'autre part, les V_{OC} peuvent aussi être améliorées grâce aux accepteurs non-fullerène, leur design moléculaire permettant de moduler leurs niveaux énergétiques. Enfin, les dispositifs à base d'accepteurs non-fullerène présentent des pertes énergétiques E_{loss} plus faibles que ceux à base d'accepteurs fullerène (typiquement de l'ordre de 0.7 – 0.8 eV pour les FA et de 0.4 – 0.6 eV pour les NFA). En effet, les états de transfert de charges dans les dispositifs OPV à base d'accepteurs non-fullerène ont des durées de vie supérieures à celles à base d'accepteurs fullerène.^{[103][37]} Les graphiques suivants montrent que les accepteurs non-fullerène ont permis de franchir les limitations des accepteurs fullerène en termes de J_{SC} et V_{OC} , tout en maintenant des FF élevés.

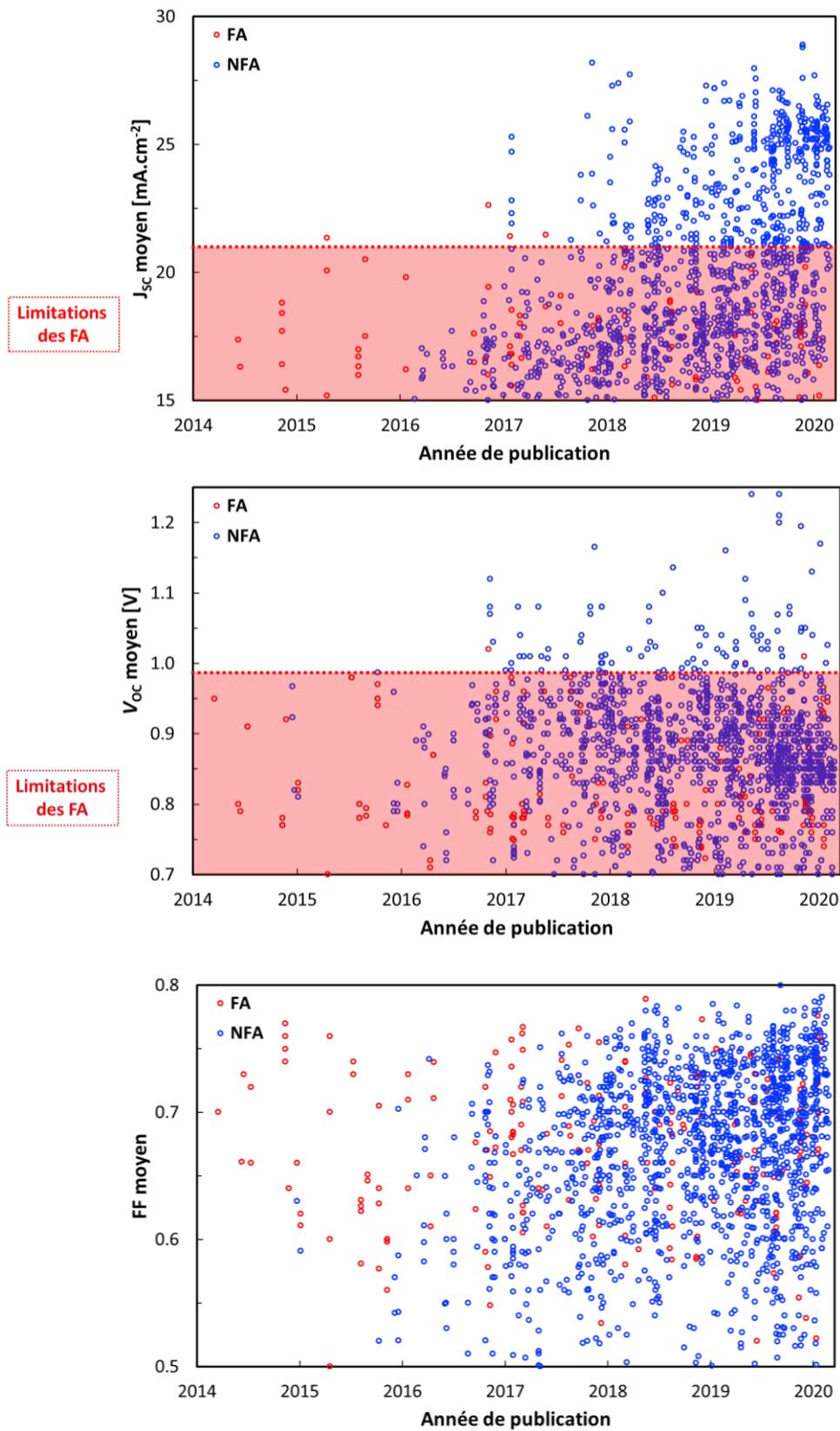


Figure 46 : Comparaison des J_{sc} , V_{oc} et FF reportés entre les CA à base de FA et de NFA

Leurs synthèses restent plus complexes que les accepteurs fullerène, mais leurs structures modulables à façon permettent d’ajuster leurs niveaux énergétiques, spectres d’absorption et propriétés physiques (solubilité et organisation moléculaire). Il existe trois principaux types d’accepteurs non-fullerène :

- Les **rylènes diimides**, dont les plus courants sont les colorants de type pérylènes diimides. Il s’agit des premiers accepteurs non-fullerène capables de concurrencer les fullerènes en termes de performances. Cette catégorie ne sera toutefois pas abordée ici car ces molécules sont moins représentées que les autres types de NFA et donnent des rendements plus modestes (11 % maximum).^[104]
- La plupart des accepteurs non-fullerène sont de type **push-pull d’architecture A- π -D- π -A**, de mécanisme similaire aux copolymères D-A. Bien que leur développement ait commencé depuis à peine 10 ans, leurs performances dépassent maintenant largement celles des accepteurs fullerène et des PDI d’où leur intérêt pour le projet. Par exemple, l’IT-4F donne des rendements de conversion supérieurs à 14.5 % avec plusieurs polymères.^{[105][106]} Plusieurs unités D et A ont émergées ces dernières années, ce qui leur confère une très grande liberté de design. En ajoutant des ponts π et en jouant sur la force électro-attractrice de l’unité A et/ou électro-donneuse de l’unité D, il est possible de moduler les niveaux énergétiques et le spectre d’absorption. Tout comme les polymères, il est également possible de modifier les chaînes latérales et terminales et les hétéroatomes sur les cycles aromatiques afin d’optimiser les propriétés de ces molécules.
- En 2019, une nouvelle classe d’accepteurs non-fullerène est apparue et a fait basculer l’OPV dans une nouvelle ère : les accepteurs de type **A-DA’D-A (ou série des Y)**.^[107] Cette architecture du cœur permet de renforcer les effets *push-pull* intramoléculaires^[108] et a permis à l’OPV de franchir la barre des 15 % en rendement de conversion énergétique, et même récemment celle des 18 % avec le polymère D18.^[82]

A l’aide de la base de données, les accepteurs de type A- π -D- π -A et A-DA’D-A les plus représentés dans la littérature ont été identifiés :

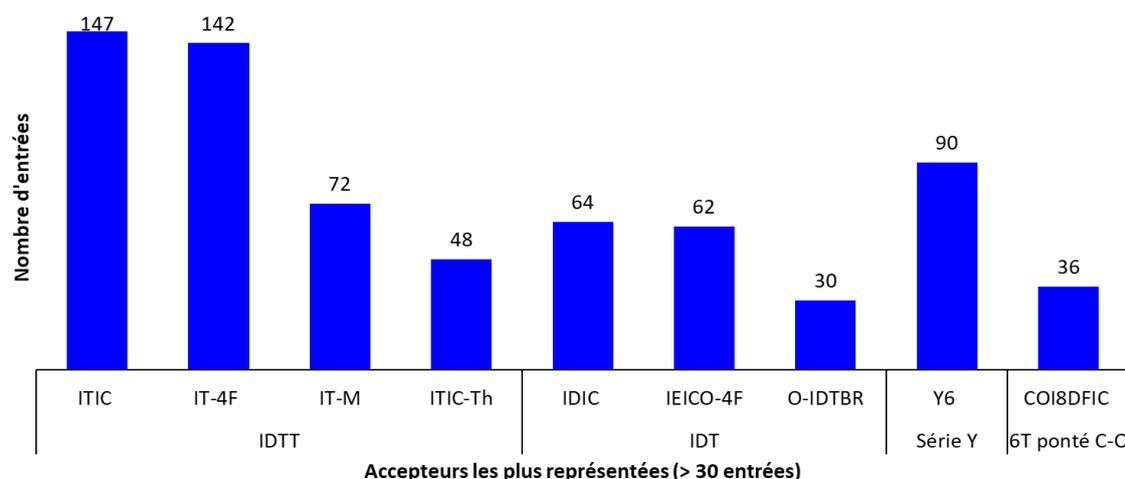


Figure 47 : NFA de type A- π -D- π -A et A-DA’D-A les plus représentés dans la littérature

Dans ce graphique, les accepteurs de type A- π -D- π -A ont été classés selon la nature de leur cœur (unité centrale D), ces familles étant présentées dans la section suivante. Ainsi, ces neuf accepteurs non-fullerène représentent environ un tiers des entrées de la base de données, les plus phares étant l'Y6, l'ITIC et l'IT-4F. Leurs structures et performances sont montrées ci-dessous :

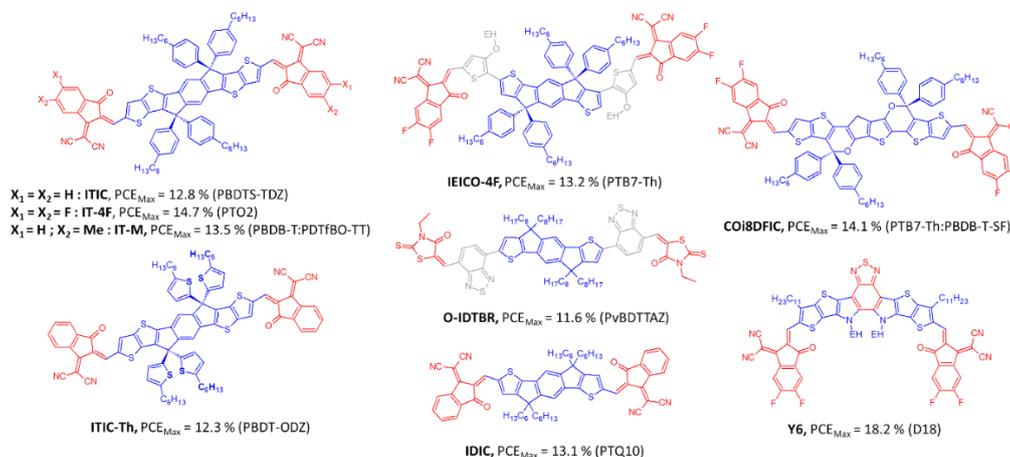


Figure 48 : Structure et PCE_{max} des NFA A- π -D- π -A et A-DA'D-A les plus étudiés dans la littérature^{[109][110][111][112][113][114][79][115][82]}

L'ITIC est de moins en moins utilisé, son analogue fluoré, l'IT-4F étant plus performant. Ainsi, les accepteurs « phares » en OPV (*i.e.* les plus étudiés et avec des PCE supérieurs à 14 %) sont l'IT-4F, l'Y6 et le COi8DFIC. La Figure 49 présente l'évolution du PCE dans le temps des trois principaux types d'accepteurs (accepteurs fullerène, accepteurs non-fullerène A-D-A et accepteurs non-fullerène A-DA'D-A).

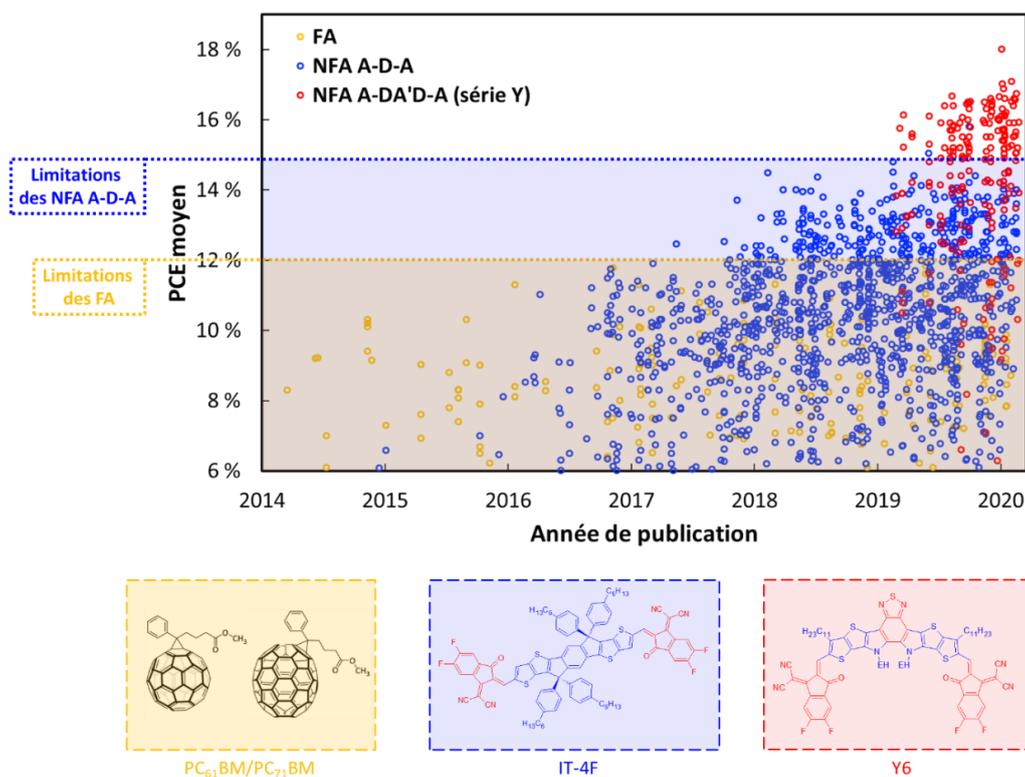


Figure 49 : Evolution de chaque famille de NFA étudiée en fonction de l'année de publication

Ce graphique met clairement en évidence que ces trois types d'accepteurs correspondent à trois temps forts en OPV, chacun d'eux ayant permis de franchir un cap en termes de performances photovoltaïques : les 12 % pour les accepteurs de type A- π -D- π -A et les 15 % pour les accepteurs de type A-DA'D-A.

2.2.2 Design et classification des accepteurs de type A- π -D- π -A

Plusieurs blocs donneurs, accepteurs et ponts π ont été développés et ont permis de réaliser plusieurs familles d'accepteurs non-fullerène. Tout comme pour les copolymères, la HOMO est principalement gouvernée par l'unité donneur et la LUMO par l'unité accepteur.

- **Unités accepteur et ponts π**

Les unités A et π les plus courantes sont présentées ci-dessous, les différents blocs D (ou cœurs) étant discutés dans la suite de cette section :

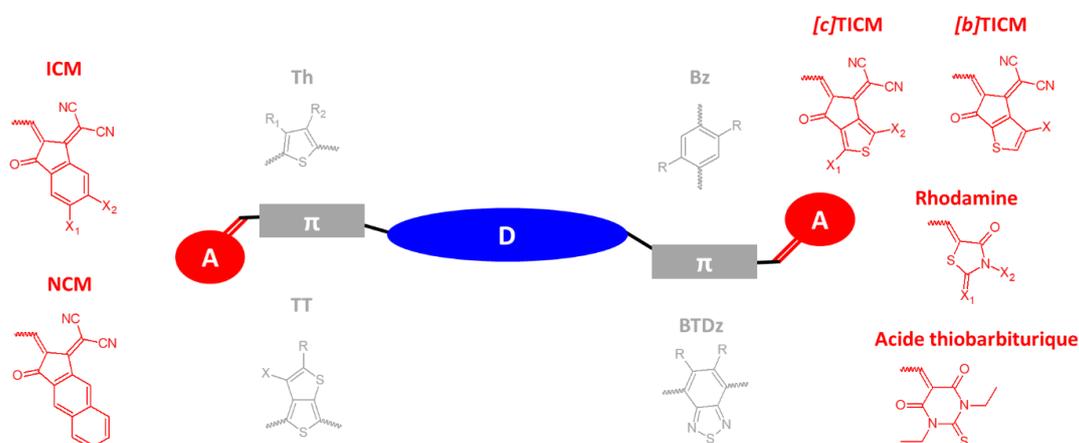


Figure 50 : Principaux blocs A et π pour former les NFA de type A-D-A

Comme le montre la Figure 51, plus de 85 % des accepteurs non-fullerène ont deux blocs accepteurs de type ICM (2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidène)malononitrile), substitués ou non, l'unité ICM-2F étant la plus représentée :

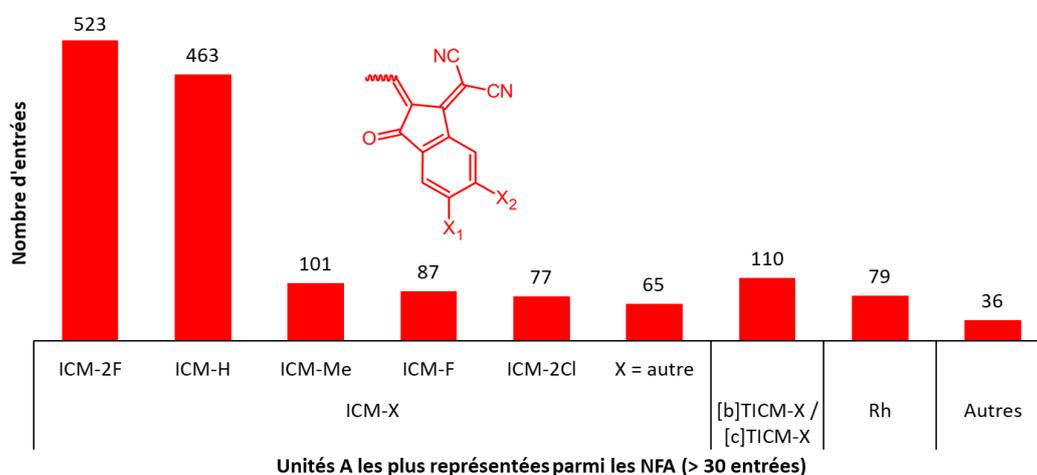


Figure 51 : Unités A les plus représentées des NFA de type A- π -D- π -A

Substituer les atomes terminaux des bloc ICM par F ou Cl permet de diminuer la E_{g_opt} de ces accepteurs en améliorant le transfert de charges intramoléculaire, comme en témoigne ces trois exemples :

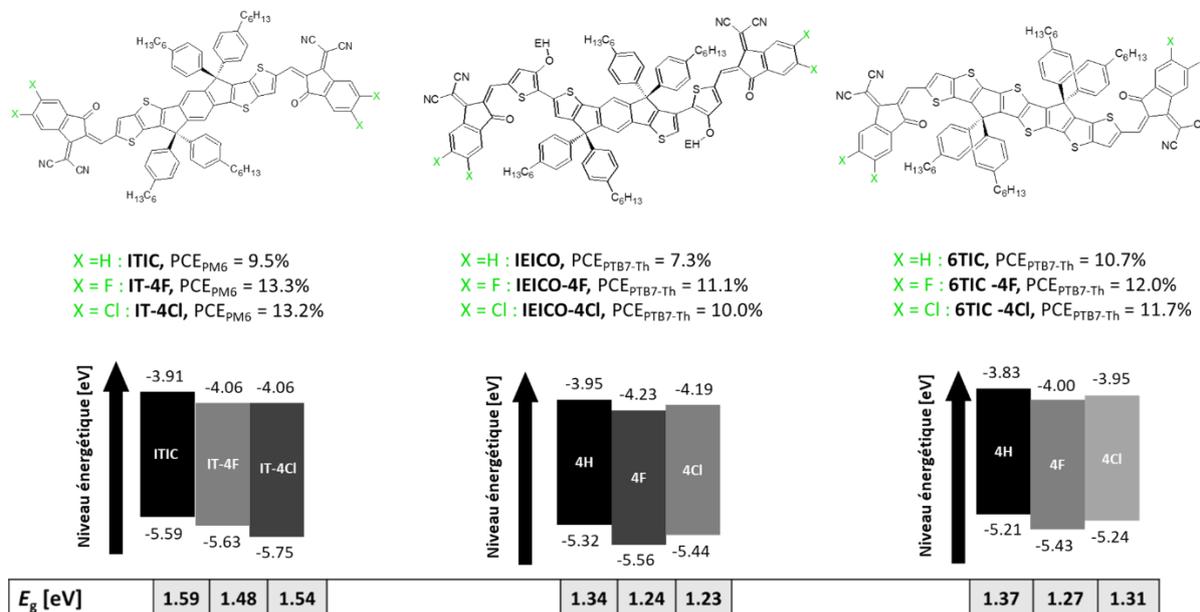


Figure 52 : Trois exemples de NFA de blocs ICM fluorés ou chlorés reportés dans la littérature : structures, PCE_{max} , niveaux énergétiques et E_{g_opt} ^{[95][116][117]}

La fluoration ou la chloration des blocs ICM de ces accepteurs diminue la bande interdite optique et décale l'absorption de l'accepteur vers les grandes longueurs d'onde. Les performances en accepteurs fluorés sont souvent meilleures que les analogues hydrogénés, d'où la forte présence du bloc ICM-2F dans la littérature. D'autres substitutions peuvent être réalisées, telles que la méthylation (ICM-Me) qui diminue la bande interdite, augmente la V_{oc} et améliore la morphologie selon le polymère utilisé (IT-M à la place de l'ITIC),^[118] ou la méthylation (ICM-OMe) qui crée des liaisons hydrogènes qui figent la conformation.^[119] Les ponts π peuvent aider eux aussi à bloquer la conformation par la création de liaisons hydrogènes. C'est le cas des dérivés de l'IEICO par exemple, où le pont thiophène alkoxy est susceptible de créer de telles interactions et de bloquer la conformation. Ceci permet de plus d'améliorer la stabilité des NFA car la molécule est plus figée et est donc moins sensible aux agressions extérieures. L'unité accepteur TICM présente également un fort intérêt : remplacer le cycle benzène par un cycle thiophène, plus électron-donneur, permet d'augmenter sa LUMO et la mobilité d'électrons.^[120] La Figure 53 ci-dessous, issue de la revue de S. Dey,^[121] classe les groupements ICM-X selon la capacité à accepter les électrons des dérivés de l'ITIC avec différentes unités accepteur.

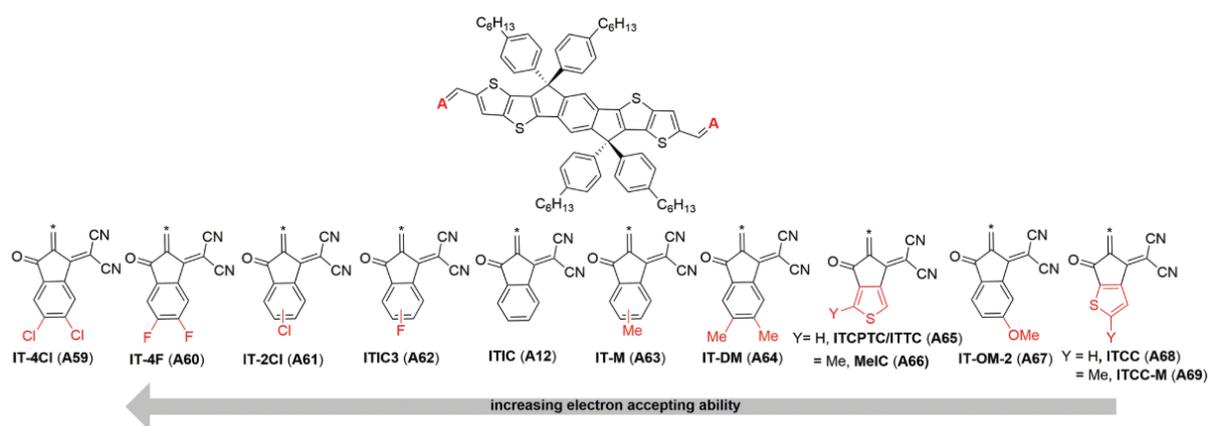


Figure 53 : Classement des NFA de même unité D et de différentes unités A selon leurs capacité à accepter les électrons^[121]

Les unités A de type rhodamine, quant à elles, donnent des accepteurs potentiellement plus stables et de LUMO élevée, mais de mobilités inférieures, et donc donnant des FF et J_{SC} plus faibles en BHJ (O-IDTBR par exemple).^[122] Des isomérisations sont également envisageables ou des blocs accepteurs asymétriques sont également envisageables afin d'ajuster les propriétés, mais elles ne seront pas abordées ici.^[123]

- **Unités donneur centrale (ou cœur)**

Le cœur est constitué d'une succession de cycles aromatiques π conjugués riches en électrons. Plus il y a de cycles, plus la conformation devient planaire et figée. Il existe de nombreuses unités D. Pour comprendre plus facilement leur design, il est proposé ici de se concentrer dans un premier temps sur l'une des unités centrales les plus courantes : l'unité IDT (indacenodithiophène), aussi nommé DTCB (dithiènocyclopentabenzène), cœur dont sont dotés les NFA de type IEICO, IDIC ou IDTBR.^{[124][125] [122]} A partir de cette unité, il est alors possible de construire pratiquement l'ensemble des cœurs des NFA : soit en remplaçant le benzène central par un autre groupement aromatique (thiènothiophène DTC-TT = 6T, benzodithiophène DTC-BDT, fluorène DTC-F, indénoindène DTC-II, carbazole DTC-C...), soit en augmentant le nombre de thiophènes adjacents, ou encore en créant un pont oxygène. Ceci permet de classer les accepteurs non-fullerène selon leurs unités centrales. Ajouté à la base de données, ceci permet de faire émerger les principales familles de NFA selon leurs cœurs.

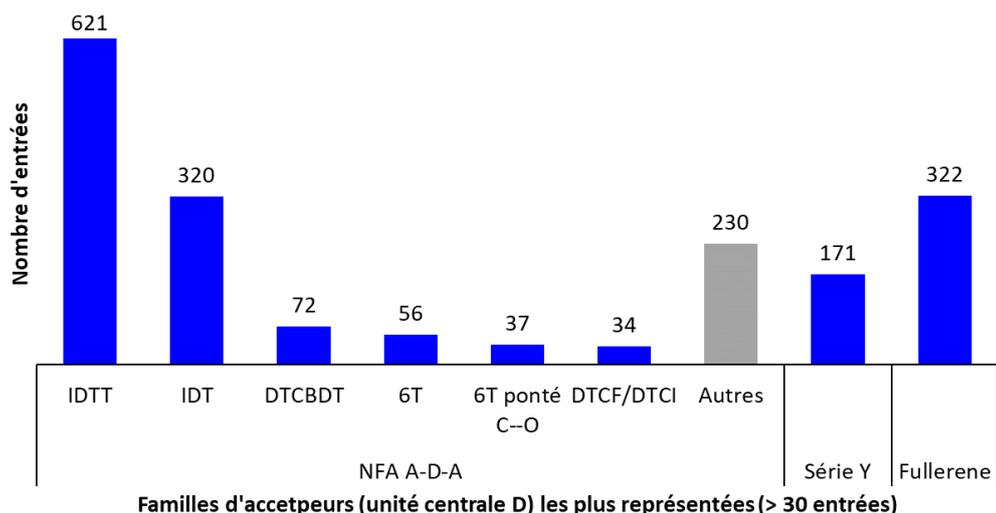


Figure 54 : Familles d'accepteurs classées selon leurs unités D les plus représentées dans la littérature (mélanges binaires et ternaires)

Ces unités D ont alors été construites à partir de l'unité IDT :

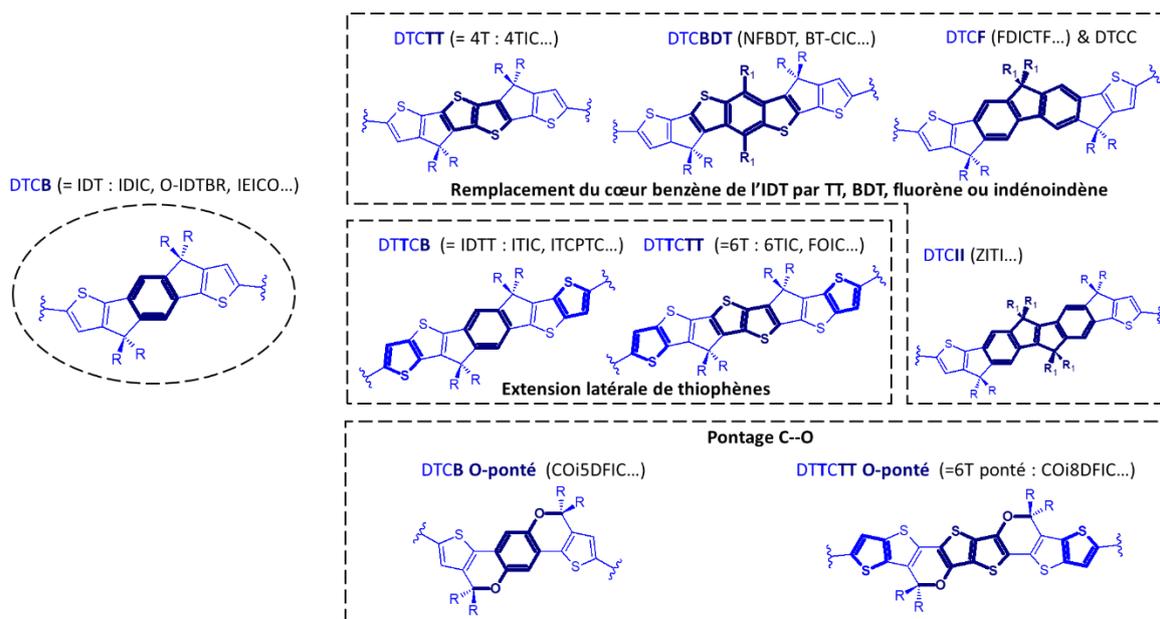


Figure 55 : Principaux blocs D utilisés dans le design des NFA de type A- π -D- π -A construits à partir du bloc IDT

Les accepteurs fullerène restent fortement présents dans la littérature, mais cette présence est liée à leur utilisation fréquente en petite concentration en mélanges ternaires, les binaires à base d'accepteurs fullerène devenant de plus en plus rares (seuls 100 binaires à base de FA ont en effet été reportés entre 2018 et 2020 d'après la base de données). Il apparaît qu'environ 80 % des accepteurs A-D-A sont à base des cinq cœurs suivants : IDTT, IDT, DTC-BDT, 6T et 6T ponté C-O. De manière générale, les règles suivantes permettent de décrire les relations structure/propriétés des accepteurs de ce type :

- Plus le cœur comprend de cycles aromatiques (classiquement entre 3 et 8), plus la longueur de conjugaison augmente, améliorant potentiellement l'empilement $\pi\pi$, et donc diminuant la bande interdite optique en film. Ajouter des thiophènes permet également d'accentuer le caractère donneur de l'unité centrale, et donc de diminuer la bande interdite d'absorber à des longueurs d'onde plus grandes.^[126]
- Remplacer le benzène central de l'unité IDT modifie la capacité à donner les électrons. Plus l'unité centrale est un fort donneur (par exemple l'unité TT ou la substitution d'atomes S par des atomes N), plus la bande interdite diminue et plus le NFA absorbe à de grandes longueurs d'onde.^[121]
- Le remplacement des cyclopentadiènes par des pyranes permet de renforcer le caractère donneur du cœur. En effet, l'atome d'oxygène permet d'étendre la conjugaison grâce aux doublets non liant de l'atome d'oxygène.^[127]
- Tout comme pour les polymères, il est possible de modifier les chaînes latérales aux cycles aromatiques afin de moduler les propriétés des NFA. L'influence de ces chaînes est similaire aux polymères : leur nature influe sur la solubilité, l'agrégation, la bande interdite et les niveaux énergétiques. De manière générale, les chaînes alkyles linéaires (octyle par exemple) induisent davantage d'agrégation que les chaînes branchées (EH par exemple).^[122] Tout comme pour les polymères, des chaînes de type phényle-alkyle (ITIC par exemple) ou thiophène-alkyle (ITIC-Th par exemple) permettent d'étendre la conjugaison des NFA, à noter que les chaînes alkyles induisent un empilement $\pi\pi$ à plus courte distance, comme avec le C8-ITIC.^{[128][129]}
- Il est également possible de créer des NFA asymétriques, par exemple en étendant les cycles thiophènes d'un côté uniquement. Le moment dipolaire des NFA asymétriques s'est avéré plus élevé que celui des analogues symétriques, permettant donc d'améliorer le transfert des charges et donc le PCE.^[130]

2.2.3 Accepteurs de type A-DA'D-A

Comme montré dans la Figure 49, cette stratégie récente (publiée pour la première fois en avril 2019)^[107] a permis à l'OPV de franchir la barre des 15 % de rendement de conversion énergétique. Les unités centrales des accepteurs de type A-DA'D-A sont, quant à elles, de type TTPBTDz (dithiènothiophène dipyrrolobenzothiadiazole), TTBTz (dithiènothiophène dipyrrolobenzotriazole) ou TTPQx (dithiènothiophène dipyrroloquinoxaline), comme présenté ci-dessous :

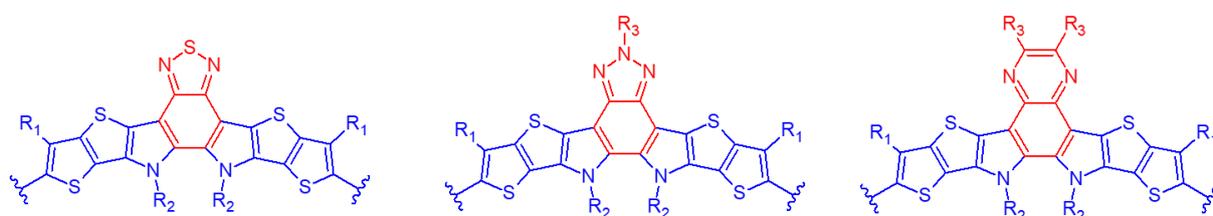


Figure 56 : Blocs DA'D utilisés pour les NFA de la série des Y

L'introduction d'atomes d'azote dans le cœur renforce son caractère donneur. De plus, rajouter une unité A au centre permet de renforcer les interactions $\pi\pi$, et donc de diminuer significativement la bande interdite optique tout en gardant des niveaux énergétiques appropriés aux polymères donneurs.^[131] L'absence de cycles sur les chaînes latérales permet de plus de diminuer la distance d'empilement $\pi\pi$, comme illustré ci-dessous.^[132]

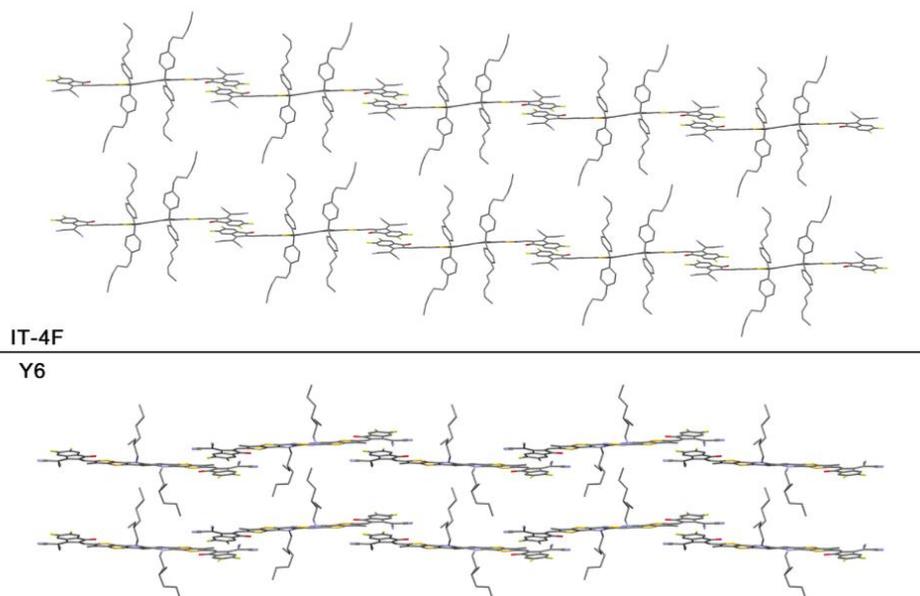


Figure 57 : Comparaison de l'organisation moléculaire de l'IT-4F et de l'Y6

Tout comme les accepteurs de type A- π -D- π -A, il est possible d'ajuster leurs propriétés optiques, électroniques, leur solubilité et leur organisation en BHJ en modifiant l'unité accepteur liée à l'unité centrale DA'D et les chaînes latérales R₁, R₂ et R₃ (nature et longueur).

2.3 Evolution de la balance coût-performances-photostabilité (i-FoM)

Comme présenté dans le chapitre I, l'indice de complexité de synthèse (SCI) d'un semi-conducteur organique est une grandeur quantitative qui détermine la complexité de la synthèse organique d'un polymère ou d'une molécule. Plus il est élevé, plus la synthèse est complexe. Ce paramètre permet ainsi de classer les semi-conducteurs sur une échelle de coût. Le SCI des matériaux dont les performances après 200 h d'exposition à la lumière sont reportées a été calculé en vue de comparer les figures industrielles de mérite (i-FoM) de plusieurs mélanges binaires ou ternaires. Les paramètres nécessaires à son calcul (NSS, RY, NCC, NUO et NHC, Équation 11, Chap. I. section 5.4) ont été calculés en se basant sur des synthèses de la littérature (nombre d'étapes, rendement de synthèse, purifications, toxicité). Le tableau suivant montre ces paramètres et les références utilisées pour leurs calculs :

Tableau 2 : Détails des paramètres pour déterminer le SCI des semi-conducteurs étudiés

Semi-conducteur	NSS	RY	NCC	NUO*	NHC**	SCI	Références
4TIC-4F	13	4.4	7	16	47	56.8	[133][117][134][135][136][137]
COi8DFIC	23	16.4	12	24	76	97.9	[117][134][135][138][139][140][141]
Y6	17	16.5	6	17	57	74.5	[117][142][143][107]
BTP-M	17	17.6	7	18	60	77.3	[142][143][107][118]
IT-4F	10	4.9	6	11	45	48.5	[117][134][144][145][146]
IT-4CI	9	4.3	6	11	45	45.9	[117][134][144]
ITIC	7	6.4	5	9	41	43.1	[134][144][145][147][81]
IT-M	10	4.2	7	12	48	49.6	[134][118][144][145]
ITIC-Th	7	5.3	4	10	33	39.9	[144][147][148][149][128]
IT-2Cl-y	9	20.9	6	15	46	61.5	[134][144][145][150][151][152]
IDTBR (O & EH)	14	8.0	5	19	42	62.0	[153][154][122]
IEICO-4F	14	6.9	9	17	46	65.1	[117][134][124][154][155]
PCBM (C ₆₁ & C ₇₁)	4	2.0	2	6	7	18.9	[156]
TPA-H	1	1.4	1	0	4	6.0	[157]
N2200	6	5.2	1	6	28	31.3	[158][159][160]
PTQ10	5	1.2	1	7	23	17.9	[161][162][163]
DT-PDPP2T-TT	6	4.9	4	8	23	35.2	[161][162][164][165][166]
PBDB-T	13	4.2	5	18	70	58.1	[167][168][169][170][171][72]
PM6	16	8.3	9	24	77	78.0	[167][169][170][72][96][172][80]
PM7	13	7.2	6	18	70	63.9	[167][169][170][72][96]
P(Cl-Cl)(BDD=0.2)	9	5.6	3.6	10	59.2	46.3	[167][169][170][72][96][173][174]
PTB7-Th	12	9.8	5	12	62	58.8	[167][168][175][88]
PffBT4T-2OD	8	1.7	4	8	36	31.3	[165][176][177][178][179][102]
PffBT4T-2DT	9	5.3	4	11	47	45.5	[137][165][176][177][178][179][180]
PDCBT	5	3.4	3	5	24	27.8	[158][181]
P3HT	3	1.1	0	4	4	8.4	[61]
Valeurs maximales	23	20.9	12	24	77		

* Les opérations unitaires comprennent les extractions, les quenchings, les recristallisations et les distillations. Les filtrations, précipitations, rinçages et lixiviations n'ont pas été prises en compte

** Cette grandeur a été déterminée en additionnant le nombre de phrases H à haut risques (sélectionnées selon la réglementation CLP 1272/2008/EC) associées à chaque composé utilisé lors de la synthèse. Les composés utilisés pour les purifications et les analyses n'ont pas été pris en compte

Ces données permettent ainsi de classer les principaux donneurs et accepteurs de la littérature présentés dans les deux parties précédentes selon leur coût de synthèse, ce qui peut être un critère de sélection supplémentaire :

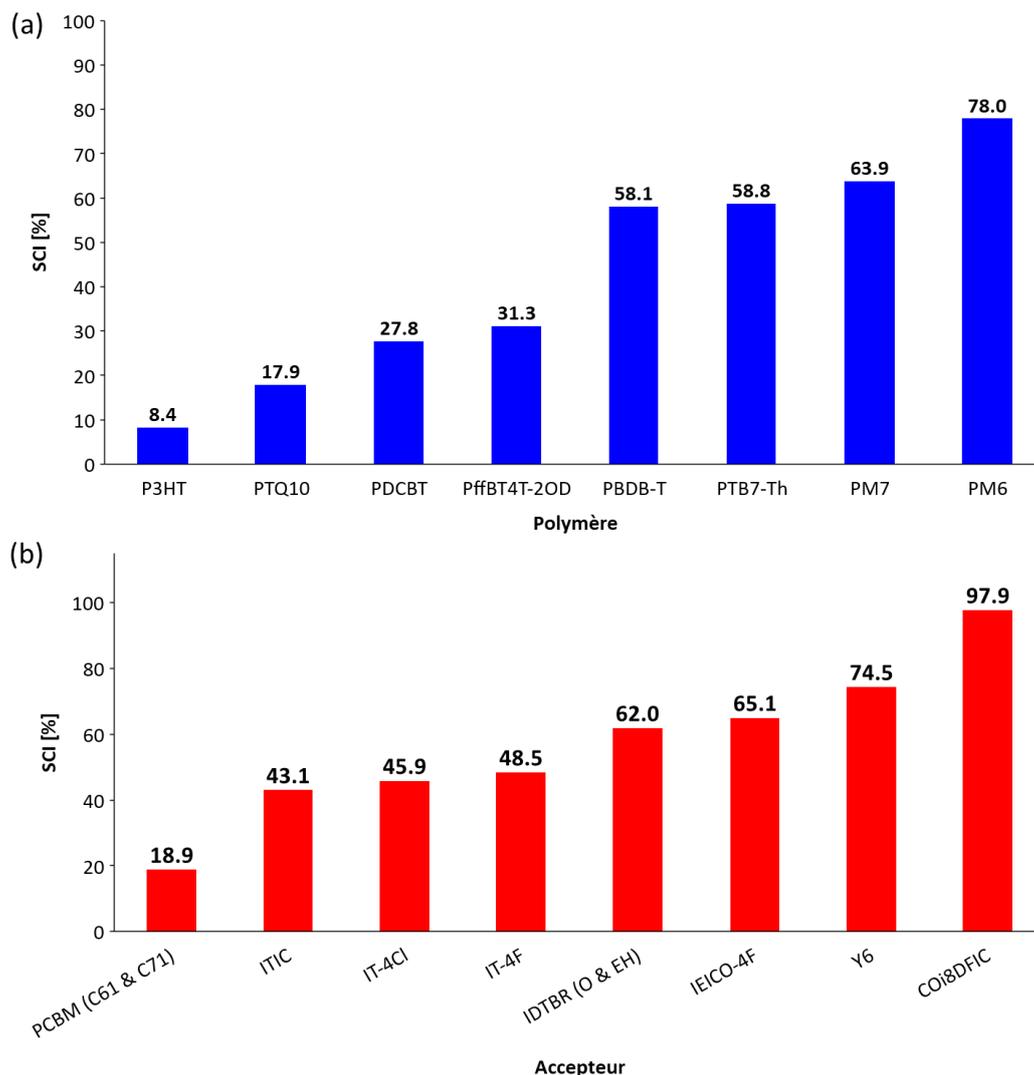


Figure 58 : SCI des principaux (a) donneurs et (b) accepteurs selon les synthèses reportées dans la littérature

Le P3HT reste le polymère le plus simple et le moins cher à réaliser. De nouveaux polymères tels que le PTQ10 ou le PDCBT ont donné des rendements de conversion prometteurs dans la littérature et présentent un indice de complexité de synthèse plus faible que le PM6, polymère phare en OPV. Ceci montre également que la fluoration de l'unité BDT induit une forte augmentation en SCI (passage de 58.1 % pour le PBDB-T à 78.0 %). La chloration de cette unité semble donc plus intéressante car elle augmente modérément le SCI ($SCI_{PM7} = 63.9\%$) tout en augmentant significativement les performances. La fluoration ou la chloration de l'unité ICM des accepteurs induit quant à elle une augmentation très modérée du SCI (43.1 % pour l'ITIC, 45.9 % pour l'IT-4Cl et 48.5 % pour l'IT-4F). Cette stratégie est donc efficace pour améliorer le rendement sans augmenter drastiquement les coûts de synthèse. Le pontage C-O du cœur des NFA induit quant à lui de fortes augmentations de coûts (23 étapes de synthèse pour le COi8DFIC). Les accepteurs de la famille des Y restent, quant à eux, complexes à synthétiser (17 étapes de synthèse pour le Y6).

En combinant ces données avec les PCE reportés après 200 h de dégradation, il est également possible de classer plusieurs couches actives selon leur i-FoM (Équation 12) : plus elle est élevée, plus la balance coût de synthèse-performances-photostabilité est meilleure :

Tableau 3 : i-FoM de différentes CA d'après les données de la littérature

Référence	CA	wt%D	wt%A1	wt%A2	SCI [%]	PCE initial [%]	PCE _{200h} [%]	i-FoM [u.a.]
[40]	PffBT4T-2OD:PC ₇₁ BM	50 %	50 %	0 %	33.1	9.1	8.0	0.319
[182]	PTB7-Th:PC ₇₁ BM	33 %	67 %	0 %	32.2	8.9	8.1	0.253
[174]	P(Cl-Cl)(BDD=0.2):IT-4F	50 %	50 %	0 %	47.4	12.7	10.8	0.228
[96]	PM7:IT-4F	50 %	50 %	0 %	56.2	13.8	11.7	0.209
[183]	PTB7-Th:COi8DFIC:PC ₆₁ BM	42 %	42 %	17 %	68.4	14.2	14.2	0.208
[184]	PTB7-Th:O-IDTBR	40 %	60 %	0 %	60.7	12.0	11.4	0.188
[184]	P3HT:PC ₆₁ BM	50 %	50 %	0 %	13.65	2.8	2.6	0.183
[185]	PM6:IT-4F:COi8DFIC	50 %	45 %	5 %	65.7	13.7	11.7	0.178
[186]	PBDB-T:IT-M	50 %	50 %	0 %	53.9	9.5	9.5	0.177
[186]	PBDB-T:ITIC	50 %	50 %	0 %	50.6	8.8	8.8	0.174
[96]	PM6:IT-4F	50 %	50 %	0 %	63.3	13.0	10.7	0.169
[186]	PBDB-T:ITIC-Th	50 %	50 %	0 %	49.0	8.0	8.0	0.164
[187]	PffBT4T-2DT:EH-IDTBR	50 %	50 %	0 %	53.7	11.1	8.7	0.163
[188]	PTB7-Th:IEICO-4F	40 %	60 %	0 %	62.6	10.0	10.0	0.160
[152]	PM6:IT-2Cl-γ	50 %	50 %	0 %	69.8	13.0	11.1	0.159
[186]	PBDB-T:PC ₇₁ BM	50 %	50 %	0 %	38.5	5.9	5.5	0.142
[54]	PM6:IT-4F:N2200	50 %	45 %	5 %	52.9	11.9	7.3	0.138
[53]	PM6:Y6:BTP-M	45 %	44 %	11 %	76.4	17.0	10.4	0.136
[186]	PBDB-T:IT-4F	50 %	50 %	0 %	53.3	7.8	7.2	0.136

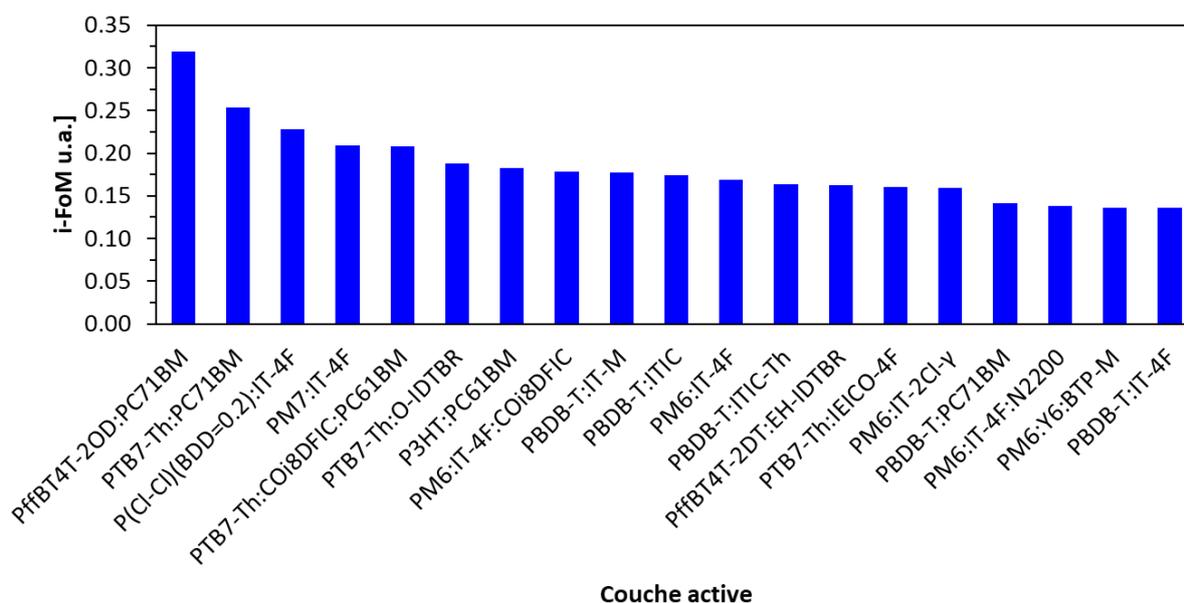


Figure 59 : Représentation graphique de plusieurs CA selon leur i-FoM

Classiquement, les couches actives sont hiérarchisées selon leurs PCE initiaux reportés dans la littérature. L'i-FoM permet d'appréhender ces couches actives d'une autre manière qui a du sens pour un industriel, le coût et la stabilité étant pris en compte. Par exemple, la couche active PM6:Y6:BTP-M est classée dans les dernières, bien qu'elle donne un haut rendement initial de 17 % : son coût est élevé et le PCE baisse jusqu'à 10.4 % après 200 h d'irradiation. Ce graphique permet également de confirmer que la chloration de l'unité BDT est plus intéressante que la fluoration du point de vue d'un industriel ($i\text{-FoM}_{\text{PM6:IT-4F}} = 0.169$ et $i\text{-FoM}_{\text{PM7:IT-4F}} = 0.209$). Le coût des accepteurs non-fullerène reste quant à lui élevé, les couches actives les plus stables et performantes à base de PCBM ont donc une meilleure i-FoM que celles à base d'accepteurs non-fullerène. Il faut tout de même garder en tête que le PC₇₁BM est plus coûteux que le PC₆₁BM, même s'ils ont la même i-FoM. En effet, l'i-FoM ne prend pas en compte le coût des produits de départ des synthèses et le fullerène C₇₀ a un coût plus élevé que le fullerène C₆₀, produits de départ de la synthèse du PCBM. C'est l'une des limitations du calcul du SCI.

3. Les mélanges ternaires

3.1 Généralités

Comme présenté en introduction générale de ce manuscrit, la stratégie des mélanges ternaires est prometteuse pour améliorer les performances et la stabilité des modules OPV sans en augmenter le coût de production. Il s'agit d'ajouter un troisième matériau à la BHJ, donneur ou accepteur, moléculaire ou polymérique. Cette stratégie a commencé à se généraliser en 2017, avec l'apparition des NFA, comme le montre la figure suivante :

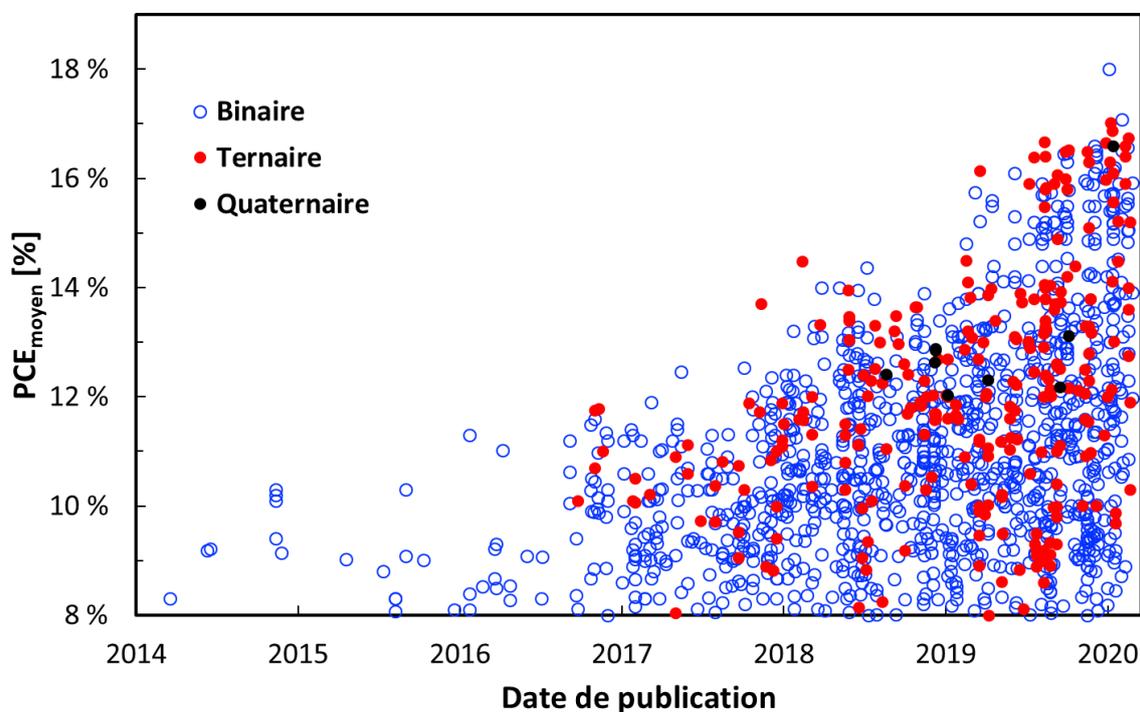


Figure 60 : PCE reportés en OPV en fonction du nombre de semi-conducteurs dans la CA

Le choix du troisième composé doit être réalisé en considérant un mélange binaire hôte dont les performances sont déjà suffisamment élevées. Le composé ternaire est alors sélectionné selon le paramètre photovoltaïque limitant du mélange binaire hôte. Il peut également s'agir d'un paramètre morphologique (taille des domaines, orientation des empilements $\pi\pi$), des mobilités des porteurs de charges ou même de la stabilité. Ainsi, il est crucial de maîtriser le mélange binaire hôte et d'en connaître ses points forts et ses limitations. Cette stratégie permet ainsi d'améliorer un ou plusieurs paramètres photovoltaïques. Selon l'amélioration recherchée, les démarches suivantes peuvent être entreprises :

- L'ajout d'un composé ternaire de spectre d'absorption complémentaire au mélange binaire hôte peut améliorer la J_{SC} en étendant le spectre d'absorption de la couche active.
- Lorsque deux accepteurs ou deux donneurs sont fortement miscibles, la V_{OC} dépend des concentrations relatives des deux matériaux. Dans cette mesure, ce raisonnement peut améliorer la V_{OC} . La stratégie des mélanges ternaires permet également dans certains cas d'améliorer la V_{OC} en diminuant E_{loss} .^[189]
- Optimiser la morphologie de la BHJ grâce au composé ternaire est susceptible d'améliorer le FF et/ou la J_{SC} . Le composé ternaire agit alors en tant que régulateur morphologique et peut aussi améliorer le transport des charges.^[189]

Du point de vue expérimental, une fois le composé ternaire sélectionné, il est nécessaire de trouver le ou les ratios massiques (*weight percent, wt%*) optimaux en testant plusieurs, tout en maintenant la concentration massique totale (*weight concentration, c_w*) en semi-conducteur dans la solution constante. Deux démarches peuvent alors être suivies : soit la modification de $wt\%_{D1:D2}$ (mélange ternaire de type D1:D2:A) ou $wt\%_{A1:A2}$ (mélange ternaire de type D:A1:A2) en maintenant le $wt\%$ en accepteur ou en donneur constant, soit en conservant le $wt\%$ du mélange binaire hôte et en ajoutant différents $wt\%$ en composé ternaire. Les deux démarches se sont avérées pertinentes dans la littérature. Etant donné que la V_{OC} en mélange ternaire peut dépendre de $wt\%_{D1:D2}$ ou de $wt\%_{A1:A2}$, il a été décidé d'adopter la première démarche. Les conditions de fabrication du mélange binaire hôte (*i.e.* le donneur et l'accepteur en plus fort ratio dans le mélange ternaire) sont généralement maintenues avec les différents mélanges ternaires. Il reste possible dans un second temps d'optimiser ces conditions expérimentales sur le mélange ternaire optimal.

3.2 Les différents types de mélanges ternaires dans la littérature

A l'instar des mélanges binaires, les mélanges ternaires les plus répandus dans la littérature et les plus prometteurs sont à base de deux donneurs polymériques et un accepteur moléculaire ou d'un donneur polymérique et de deux accepteurs moléculaires, comme le montre la Figure 61 :

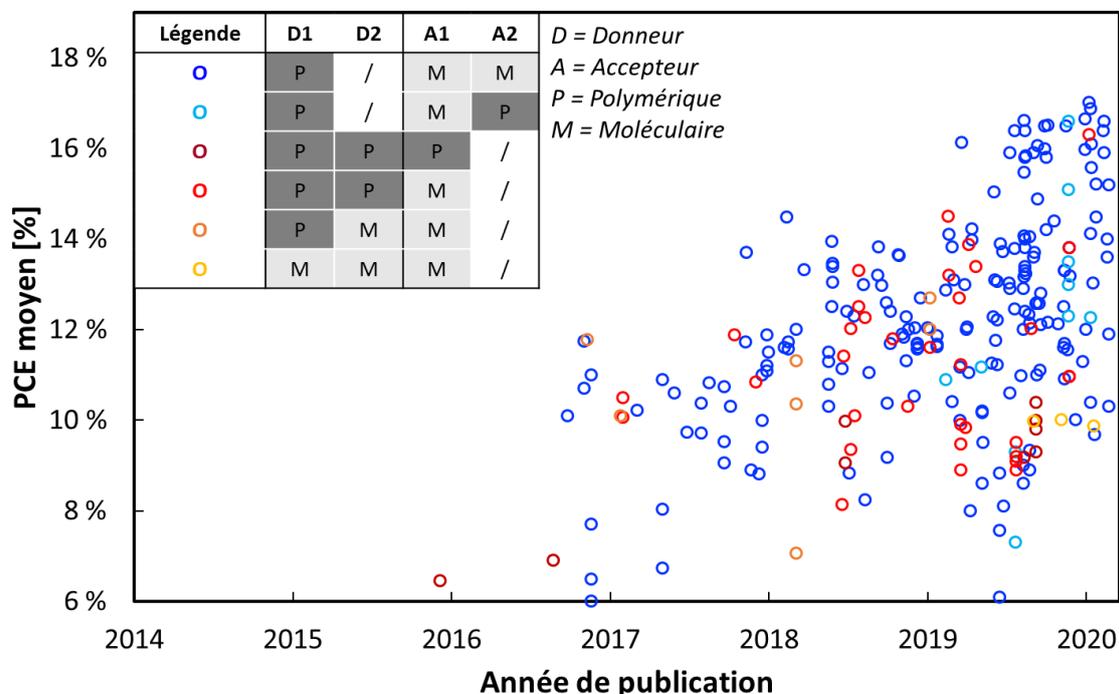


Figure 61 : PCE reportés en mélange ternaire en fonction du type de mélange ternaire

Etant donné que la masse molaire (*Weight Average Molecular Weight, M_w*) et l'indice de polydispersité (*Polydispersity Index, PDI*) d'un polymère en mélange binaire peuvent affecter considérablement la morphologie de la BHJ, et donc les performances des cellules et la répétabilité des résultats, il a été décidé d'écarter la piste des mélanges ternaires à base de 2 polymères. L'influence des propriétés des polymères en mélange binaire a d'ailleurs été évaluée et est discuté dans le chapitre III (sections 3.3 et 4.2.8). Ainsi, il a été décidé de focaliser l'étude sur les mélanges binaires hôtes de type donneur polymérique : accepteur moléculaire, le composé ternaire étant un donneur ou un accepteur moléculaire.

3.3 Mécanismes et morphologies des mélanges ternaires

Du point de vue morphologique, plusieurs modèles existent selon l'endroit où s'insère le troisième composé dans la BHJ, ce qui donne lieu à différents mécanismes :

- Lorsque la molécule ternaire est fortement miscible à l'un ou l'autre des semi-conducteurs du mélange binaire hôte, il forme un **alliage moléculaire et électronique** avec ce dernier.^[189] La morphologie du mélange ternaire est alors similaire à celle du mélange binaire hôte. Si le composé ternaire est miscible aux deux matériaux du mélange binaire, il est en revanche susceptible de modifier la morphologie. Pour obtenir un alliage efficace, il est nécessaire que les deux composés miscibles soient de même nature (donneurs ou accepteurs). Le mélange ternaire se comporte alors comme un mélange binaire. Les niveaux énergétiques des deux donneurs ou accepteurs moléculaires dépendent alors du ratio entre les deux composés, et il en va de même pour la V_{OC} . Ce phénomène de dépendance entre la V_{OC} et $wt\%_{D1:D2}$ ou $wt\%_{A1:A2}$ a été observé à plusieurs reprises en mélange ternaire dans la littérature.^[189] En particulier, Su *et al.* ont montré que les niveaux énergétiques du mélange IDIC:ITIC, deux NFA miscibles, dépendent linéairement de leurs ratios massiques.^[190] Pour les alliages, il y a donc peu de limitations sur la configuration énergétique du troisième composé, tant que l'alliage formé est en cascade énergétique avec l'accepteur ou le donneur. L'alliage permet non seulement de moduler la V_{OC} , mais aussi la mobilité des porteurs de charge et d'étendre le spectre d'absorption de la couche active.
- Lorsque le troisième matériau n'est miscible ni à l'un, ni à l'autre des matériaux du mélange binaire, il a tendance à former des domaines purs dans la BHJ. La morphologie du mélange ternaire est alors différente de celle du mélange binaire étant donné que quatre phases coexistent : une phase mixte et trois phases riches en chacun des trois matériaux. La phase riche en troisième composé peut alors être localisée à plusieurs endroits de la BHJ. Lorsqu'elle forme une phase riche et indépendante, la morphologie est dite « **en parallèle** ». Chaque couple donneur:accepteur se comporte de manière indépendante car l'exciton peut se dissocier à chaque interface (par exemple, donneur:accepteur1 ou donneur:accepteur2 dans le cas d'un mélange ternaire avec deux accepteurs) et les charges sont transportées via trois canaux différents. Il est alors nécessaire que les deux couples aient leurs niveaux en cascade. Le dispositif est alors assimilé à deux cellules solaires organiques indépendantes branchées en parallèle et la V_{OC} du mélange ternaire est indépendante de la proportion entre les deux accepteurs ou entre les deux donneurs. Sa valeur est alors proche de celle du mélange binaire de plus faible V_{OC} . La J_{SC} , quant à elle, est alors liée à la somme de la J_{SC} des deux mélanges binaires présents dans la BHJ.
- Lorsque le 3^e composé s'insère entre les domaines d'accepteur et de donneur sans modifier la morphologie du mélange binaire et que les niveaux énergétiques du composé ternaire sont compris entre ceux du mélange binaire hôte, le modèle de la **cascade énergétique** peut être considéré. L'intérêt de cette configuration est un transfert de charges facilité grâce aux niveaux en cascade. Si les niveaux ne sont pas en cascade, des pièges peuvent se former, ce qui peut générer des recombinaisons. Dans cette configuration, la V_{OC} du mélange ternaire est proche de la plus petite V_{OC} des deux mélanges binaires.^[191]

- Enfin, un **transfert énergétique** peut avoir lieu si le spectre d'émission du donneur d'énergie recouvre le spectre d'absorption de l'accepteur d'énergie. Ce phénomène augmente la J_{SC} . Il est important de ne pas confondre les notions de donneur et accepteur d'énergie et les notions de donneur et accepteur de charges. Le transfert énergétique se fait par transfert d'énergie par résonance de type Förster (*Förster Resonance Energy Transfer*, **FRET**) : il s'agit d'un procédé non radiatif qui a lieu à longue portée grâce à des interactions dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur d'énergie. Les 2 molécules doivent être physiquement proches, *i.e.* à une distance inférieure au diamètre de Förster (~10 nm). Ce procédé a généralement lieu simultanément avec d'autres phénomènes décrits plus haut. Le FRET peut se caractériser par spectroscopie de photoluminescence ou d'absorption transitoire. Dans ce cas, le V_{OC} du mélange ternaire est proche du V_{OC} le plus faible des deux mélanges binaires.^[191]

La figure suivante résume, de manière schématique et simplifiée, les différentes configurations présentées ci-dessus :

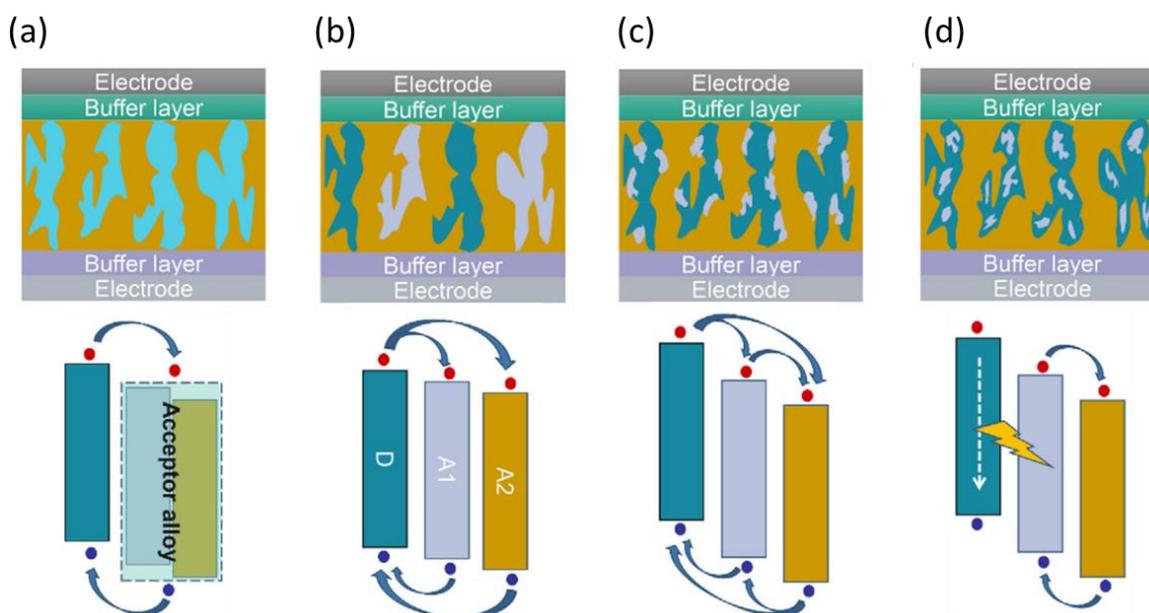


Figure 62 : Morphologies et mécanismes possibles en mélange ternaire adapté de Xu et al. ^[189] (a) Alliage de deux accepteurs, (b) Morphologie en parallèle (c) Composé ternaire localisé à l'interface D:A induisant un transfert de charges par cascade et (d) Composé ternaire incorporé dans une phase, ce qui génère un FRET

Il est important d'insister sur le fait que plusieurs des modèles décrits ci-dessus coexistent généralement dans la BHJ d'une cellule solaire organique ternaire. De plus, les phases en accepteur et donneur ne sont pas pures, mais riches en composé et une phase intermixée est très souvent présente dans les BHJ des dispositifs OPV. Tout ceci complexifie la morphologie réelle des BHJ ternaires par rapport à cette représentation schématique.

4. Conclusion du chapitre II

Le développement des semi-conducteurs organiques a fortement amélioré les performances en OPV, que ce soit les donneurs ou les accepteurs d'électrons. Une multitude de molécules a émergé, ce qui rend leur sélection complexe. Il s'est donc avéré nécessaire pour le projet de classer ces molécules en familles. Ce classement a permis d'identifier les molécules les plus prometteuses et les plus performantes, et également de comprendre leur design. La plupart des semi-conducteurs sont de type *push-pull*, ce qui permet un bon transfert de charges et des propriétés optiques et énergétiques adaptées à l'OPV. Ces derniers temps, la recherche s'est davantage portée sur les copolymères à faible bande interdite et de HOMO profonde, permettant d'être complémentaire en absorption avec les accepteurs non-fullerène. La fluoration et la chloration de ces semi-conducteurs ont permis d'améliorer considérablement le rendement de conversion en OPV, de même que d'autres modifications structurales (chaînes latérales, substitutions atomiques, synthèse de nouveaux blocs). En particulier, l'OPV a franchi un nouveau cap grâce à l'émergence d'une nouvelle famille d'accepteurs de type A-DA'D-A en 2019, grâce à laquelle les rendements ont dépassé les 15 %. Ce développement est très encourageant pour la recherche dans ce domaine. Pour l'industrie, ceci est très encourageant également, d'autant plus que certains polymères à hautes performances, tels que le PTQ10, présentent une synthèse accessible. Des études de photostabilité sont de plus en plus récurrentes dans la littérature, et les résultats actuels sont prometteurs pour beaucoup de systèmes. L'i-FoM permet de comparer les couches actives entre elles en incluant non seulement les performances initiales, mais aussi la photostabilité du dispositif et le coût des matériaux actifs. A l'aide de données issues de la littérature, plusieurs couches actives ont été classées selon leur i-FoM. Cette étude a permis d'extraire des tendances, comme le fait que la chloration de l'unité BDT du PBDB-T est plus avantageuse que la fluoration, même si le PM6 (ou PBDB-T-2F) est l'un des copolymères les plus présents dans la littérature. La stratégie des mélanges ternaires permet aussi d'améliorer l'i-FoM, en améliorant le coût, les performances, et/ou la stabilité de la couche active. La plupart des mélanges ternaires sont à base de deux petites molécules car les morphologies sont moins complexes à appréhender. Elles demeurent malgré tout complexes : plusieurs morphologies peuvent exister au sein d'une même BHJ, et par conséquent plusieurs mécanismes de transfert et de transport de charges. En conclusion, les mélanges ternaires constituent une stratégie très prometteuse pour l'OPV, mais plusieurs phénomènes restent à comprendre afin de sélectionner le composé ternaire approprié. C'est ainsi que cette thèse sur les mélanges ternaires prend tout son sens. Les deux chapitres suivants sont dédiés aux résultats expérimentaux obtenus en mélange binaire et ternaire, leurs interprétations ainsi que l'utilisation des énergies de surface pour prédire la morphologie des mélanges ternaires.

Chapitre III :
Développement de
mélanges binaires de
référence compatibles
avec les contraintes
industrielles d'ASPF

Table des matières chapitre III

1. Introduction	87
2. Sélection du DT-PDPP2T-TT et du PTQ10 comme donneurs	87
3. Etudes sur le mélange binaire DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM.....	89
3.1 Propriétés des matériaux actifs.....	89
3.2 Performances en conditions semi-industrielles.....	90
3.3 Influence du lot de DT-PDPP2T-TT sur les performances	93
3.4 Bilan	95
4. Développement de mélanges binaires de type PTQ10:NFA compatibles avec les contraintes d'ASPF	96
4.1 Propriétés du PTQ10.....	96
4.1.1 Spectroscopie UV-vis.....	96
4.1.2 Absorptivité en solution	98
4.1.3 Mobilité des trous	99
4.1.4 Bilan de ces analyses	103
4.2 Etude approfondie du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F	104
4.2.1 Le 4TIC-4F : absorptivité et mobilité d'électrons	104
4.2.2 Choix du solvant pour les cellules solaires	108
4.2.3 Influence du ratio PTQ10:4TIC-4F et études de mobilité.....	109
4.2.4 Influence de la méthode de dépôt du MoO ₃	112
4.2.5 Influence de la température ambiante sur le rendement.....	112
4.2.6 Recuit thermique et température de solution	112
4.2.7 Influence de l'épaisseur de la couche active et phénomène d'interférences.....	114
4.2.8 Variation des performances avec différents lots de PTQ10.....	115
4.2.9 Bilan de ce mélange binaire	116
4.3 Etude d'autres accepteurs non-fullerène avec le PTQ10.....	117
4.3.1 Mélanges binaires avec l'ITIC-Th et l'IT-4F	117
4.3.2 Etude du mélange binaire PTQ10:Y6.....	119
4.4 Etude de la photostabilité.....	122
5. Conclusion du chapitre III.....	124

1. Introduction

Comme discuté dans le chapitre précédent, les mélanges ternaires à base de deux petites molécules sont les plus étudiés dans la littérature. Avant d'étudier les mélanges ternaires, il est nécessaire de développer des mélanges binaires à fort potentiel industriel. Dans cette mesure, les premiers travaux de recherche se sont concentrés sur la sélection de donneurs polymériques. Ce chapitre présente les donneurs sélectionnés et le développement des mélanges binaires en vue de l'étude en mélange ternaire. En se basant sur les critères de performances, de coût et de compatibilité avec les lignes de production d'ASPF, deux donneurs polymériques ont été retenus : Le DT-PDPP2T-TT^[162] et le PTQ10^[163]. Des cellules binaires ont alors été réalisées avec plusieurs accepteurs, en particulier des NFA de bandes interdites et structures variées, ce qui a permis de sélectionner le PTQ10 comme socle de l'étude. Ces nouveaux mélanges binaires, non répertoriés dans la littérature à ce jour, ont été développés dans le respect de plusieurs contraintes industrielles d'ASPF : solvant non-halogéné, performances modérément dépendantes de l'épaisseur de la couche active et absence de recuit à température élevée ou en vapeur saturée de solvant. Cette étude des mélanges binaires a également permis d'identifier leurs paramètres limitants à améliorer grâce à la stratégie des mélanges ternaires. Volontairement, les mélanges binaires sélectionnés pour l'étude des mélanges ternaires ont différents paramètres limitants. Ceci permet d'étudier plusieurs approches en mélange ternaire. Leurs optimisations, les analyses spectroscopiques et morphologiques des BHJ ainsi que l'étude du transport des charges ont de plus permis de mieux comprendre la morphologie et les propriétés de transport des mélanges binaires présentés dans ce chapitre.

2. Sélection du DT-PDPP2T-TT et du PTQ10 comme donneurs

Comme évoqué en introduction, les premiers travaux de recherches se sont concentrés sur la sélection de polymères donneurs avec les critères suivants :

- Rendement de conversion énergétique supérieur à 9 % reporté à forte épaisseur (> 200 nm).
- HOMO profonde afin d'accéder à des V_{OC} élevées (voir Chap. I section 3.3) : la V_{OC} est en effet peu impactée par les effets d'échelle, il est donc intéressant de viser une V_{OC} haute.
- Solubilité en solvants non-halogénés.
- Le coût de synthèse des matériaux a aussi été considéré avec leurs indices de complexité de synthèse, présenté dans le chapitre I section 5.4 et calculé dans le chapitre II section 2.3 pour plusieurs matériaux.

Aucune étude reportée n'a permis d'identifier un système présentant à la fois une photostabilité suffisante et répondant aux critères d'épaisseur, de solvant et de performances (comme développé dans le Chap. I en section 5.2, les études de photostabilité restent rares dans la littérature sur les nouveaux systèmes de type polymère:NFA). De plus, les études de photostabilité réalisées dans la littérature peuvent différer des critères d'ASPF (filtre et source lumineuse utilisés, temps d'exposition, couches interfaciales, méthode d'encapsulation...).

Sans tenir compte de ce critère, six polymères donneurs ont alors été identifiés en début de thèse (avril 2018). Leurs caractéristiques et leurs structures sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Donneurs potentiels pour le projet (étude bibliographique réalisée en 2018)

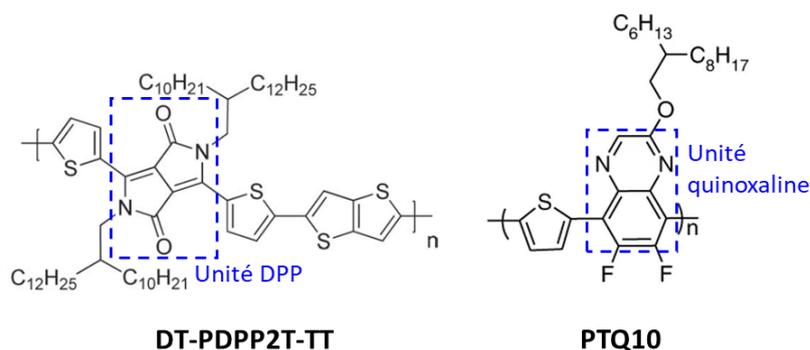
Date de publication	Nom	SCI ^(a) [%]	HOMO [eV] ^(b)	Solubilité en solvant non-chloré	PCE _{moyen} à L > 200 nm [%]
23/10/2017 24/01/2018	PM6	78.0	-5.50 ^[192]	o-xylène ^[193]	11.3 % ^[194] 12.8 % ^[195]
03/04/2018	PM7	63.9	-5.52 ^[196]	Toluène ^[196]	11.0 % ^[196]
07/09/2016	PDCBT	27.8	-5.26 ^[181]	Inconnue	10.2 % ^[197]
15/01/2018 23/01/2018	PTB7-Th	58.8	-5.20 ^[88]	1.2.4-TriméthylbenzèneTMB ^[165] / Ethylbenzène (EBZ) ^[198]	10.3 % ^[199] 11.4 % ^[200]
21/02/2018	PTQ10	17.9	-5.54 ^[163]	Plusieurs (cf Annexe)	11.6 % ^[163]
21/04/2015	DT-PDPP2T-TT	35.2	-5.10 ^[162]	o-xylène	9.0 % ^[201]

(a) Les calculs de ces SCI sont présentés dans le Tableau 2 de la section 2.3 du chapitre II

(b) Mesurés par CV

Parmi ces polymères, il a été décidé de se concentrer sur le **DT-PDPP2T-TT** et le **PTQ10**, dont les structures sont présentées ci-dessous :

Figure 63 : Structure des polymères considérés dans le cadre du projet



Le **DT-PDPP2T-TT** est un polymère conjugué de la famille des diketopyrrolopyrroles (DPP), dont les longues chaînes alkyles lui assurent une bonne filmogénéité lors du dépôt. L'unité de répétition DPP est fortement électrophile et polaire. Ainsi, ces types de polymères s'organisent fortement en solution et en film, ce qui permet une absorption dans les longueurs d'ondes élevées et une forte mobilité de trous.^[202] C'est le cas du DT-PDPP2T-TT qui a un pied de bande à 890 nm en film (Figure 65), ce qui est rare pour un polymère en OPV. De plus, sa mobilité de trous en transistor est reportée à $0.37 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,^[201] soit l'une des plus élevées pour un polymère semi-conducteur, permettant d'atteindre des FF élevés à forte épaisseur de couche active. En particulier, Choi *et al.*^[201] ont montré qu'en mélange binaire avec le PC₇₁BM, ce polymère permet d'atteindre un rendement de 9.0 % avec un FF de 0.70 à une épaisseur de couche active de l'ordre de 300 nm. Enfin, ses coûts de synthèse sont modestes (SCI = 35.2 %), ce qui est avantageux. Ainsi, même si sa HOMO (-5.10 eV) ne permet pas d'atteindre des hautes V_{oc} , il a été retenu pour ses propriétés prometteuses.

Le **PTQ10** a également été retenu : c'est un polymère de la famille des quinoxalines dont la HOMO profonde (-5.54 eV) permet d'atteindre des V_{OC} élevées. Un premier rendement supérieur à 11 % a été reporté avec l'IDIC à forte épaisseur de couche active (11.6 % à 210 nm et 10.3 % à 310 nm).^[163] Plus tard en 2019 et 2020, d'autres combinaisons de type PTQ10:NFA se sont montrées très prometteuses : Luo *et al.*^[203] ont montré un rendement de conversion qui dépasse 10 % à une épaisseur de couche active de 400 nm avec l'IDTPC et Wu *et al.*^[79] ont obtenu un rendement de 16.5 % avec l'Y6, soit l'un des plus élevés pour des cellules solaires organiques binaires à jonction simple. De plus, ce polymère est particulièrement facile à synthétiser (SCI = 17.9 %), ce qui constitue un grand atout pour un industriel.

Ces résultats publiés sont très encourageants pour le projet, mais plusieurs points restent à retravailler : les performances reportées ont été obtenues en solvants chlorés (CF ou CB) ou avec le tétrahydrofurane (THF),^[204] dont la toxicité exclut une utilisation à l'échelle industrielle. Des traitements incompatibles avec les contraintes industrielles d'ASPF ont également souvent été appliqués avant le dépôt des électrodes (par exemple un recuit à 140 °C suivi d'un recuit en atmosphère saturée en solvant pour PTQ10:IDIC).^[163] De plus, peu d'informations sur la stabilité des dispositifs à base de ces polymères sont reportées.

La section 3 présente les résultats en mélange binaire avec le DT-PDPP2T-TT et la section 4 ceux avec le PTQ10.

3. Etudes sur le mélange binaire DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM

3.1 Propriétés des matériaux actifs

Comme présenté dans la section précédente, ce polymère a été utilisé en mélange binaire avec le PC₇₁BM donnant un rendement moyen de 9.0 %.^[201] Bien que les synthèses du PC₆₁BM et du PC₇₁BM présentent le même SCI de 18.9 %, le rendement de production du fullerène-C₇₀, produit de départ de la synthèse du PC₇₁BM, est très inférieur à celui du fullerène-C₆₀. Le PC₇₁BM est donc plus cher que le PC₆₁BM (3995 USD \$/5 g contre 1329 USD \$/5 g sur solarischem.com le 22/10/2020). Pour cette raison, il a été décidé de travailler avec le PC₆₁BM plutôt qu'avec le PC₇₁BM lorsque les rendements obtenus avec ces deux accepteurs sont similaires (recommandation d'ASPF).

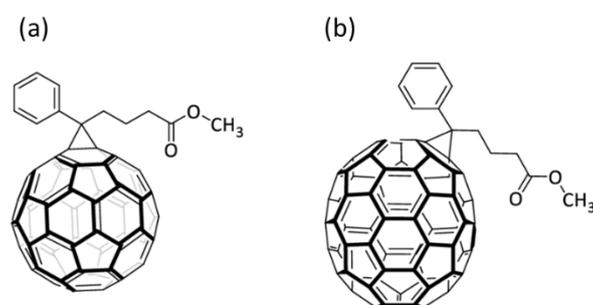


Figure 64 : Structures du PC₆₁BM et du PC₇₁BM

Comme présenté en annexe, le DT-PDPP2T-TT, le PC₆₁BM et le PC₇₁BM présentent une bonne solubilité dans l'o-xylène (> 12 mg.mL⁻¹), solvant non-halogéné compatible avec les contraintes industrielles d'ASPF. Le DT-PDPP2T-TT a été fourni par Brilliant Matters. Sa masse moléculaire en poids (M_w) et son indice de polydispersité (PDI) sont de 540 kg.mol⁻¹ et de 2-2.5, respectivement, ce qui est du même ordre de grandeur que ceux de la littérature.^[201] Le PC₇₁BM est fourni par Solaris et le PC₆₁BM est un lot interne d'ASPF. Les propriétés optiques et électroniques de ces matériaux sont présentées dans la Figure 65.

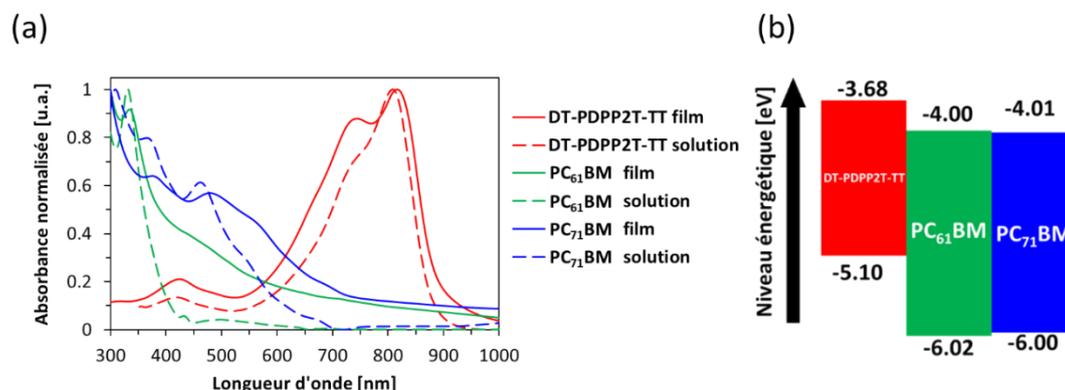


Figure 65 : (a) UV-vis normalisé du DT-PDPP2T-TT, du PC₆₁BM et du PC₇₁BM en film (substrat quartz) et en solution (CB (chlorobenzène), 15 mg.mL⁻¹, 25 °C) et (b) Niveaux énergétiques issus de la littérature mesurés par CV^{[162][205][206]}

3.2 Performances en conditions semi-industrielles

Dans un premier temps, le PC₆₁BM et le PC₇₁BM ont été comparés afin de sélectionner l'un ou l'autre. Les paramètres de la couche active de Choi *et al.* ont été repris^[201] et des cellules en architectures directe (ITO/PEDOT:PSS/CA/Ca/Al) et inverse (ITO/ZnO_{SG}/CA/MoO₃/Ag) ont été fabriquées. Le protocole de fabrication exposé en section 2.2.3 du chapitre I a été suivi (à noter que le MoO₃ ($L = 10$ nm) et l'Ag ont été évaporés successivement avec le masque sans couper le vide de l'évaporateur). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 :

Tableau 5 : Comparaison du PC₆₁BM et du PC₇₁BM en mélange binaire avec le DT-PDPP2T-TT en architectures directe et inverse

Accepteur	Architecture	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]*	PCE _{max} [%]
PC ₆₁ BM	Inverse	0.66 ± 0.01	8.7 ± 0.3	0.64 ± 0.06	4.0 ± 0.4	4.4
PC ₇₁ BM	Inverse	0.64 ± 0.01	9.6 ± 0.1	0.52 ± 0.01	4.2 ± 0.1	4.3
PC ₇₁ BM	Directe	0.58 ± 0.01	8.2 ± 0.1	0.62 ± 0.01	2.8	2.9
Littérature ^[201]		0.67	20.1	0.70	9.0	9.4

Paramètres expérimentaux : solvant = CB + 3 % DPE (diphényle éther), concentration massique totale $c_w = 24$ mg.mL⁻¹, $T_{encr} = 80$ °C, ratio massique donneur:accepteur (wt%_{D:A} = 1:3, $a = 3$ s, $v = 2000$ RPM, $t = 60$ s, $L \sim 270$ nm, simulateur solaire HMI, $P_{in} = 90.5$ mW.cm⁻²

Ces performances sont nettement inférieures à celles de la littérature. En particulier, les cellules présentent une faible J_{sc} . Afin d'améliorer ces performances, un travail d'optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisé avant de débiter l'étude des mélanges ternaires. Les performances obtenues avec le PC₆₁BM et le PC₇₁BM étant similaires, il a été décidé de poursuivre avec le PC₆₁BM. L'architecture inverse a donné de meilleures performances et est aussi utilisée par ASPF, il a donc été décidé de poursuivre avec cette architecture pour la suite.

Dans un premier temps, le chlorobenzène (CB) a été remplacé par l'o-xylène afin d'évaluer le potentiel de cette couche active en solvant non-halogéné. En conservant les paramètres expérimentaux du Tableau 5, un PCE de 4.6 ± 0.1 % est obtenu ($V_{OC} = 0.65 \pm 0.01$ V, $J_{SC} = 9.1 \pm 0.3$ mA.cm⁻², FF = 0.70 ± 0.01). La concentration massique totale c_w est de 28 mg.mL⁻¹ afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 270 nm à 2000 RPM. L'o-xylène a donc été utilisé pour la suite. Un paramètre important dans ce mélange binaire est le co-solvant, le diphenyle éther (DPE). Dans la littérature, cet additif permet d'augmenter significativement la J_{SC} et le FF grâce à la création d'un réseau de D:A bicontinu et interpénétré dans les directions verticales et horizontales.^[201] Cette morphologie optimisée permet d'augmenter la mobilité des électrons et des trous, de limiter les recombinaisons, et ainsi d'avoir des performances élevées à forte épaisseur de couche active. Ainsi, plusieurs concentrations volumiques (%vol) en DPE ont été testées en conservant les autres paramètres expérimentaux afin de déterminer le %vol optimal de DPE. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6 et la Figure 3 :

Tableau 6 : Variation des performances des OSC à base de DP-PDPP2T-TT:PC₆₁BM en fonction du %vol de DPE

%vol DPE	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm⁻²]*	J_{sc} intégrée [mA.cm⁻²]	FF	PCE [%]	PCE_{max} [%]
0	0.67 ± 0.01	5.7 ± 0.3	5.2	0.67 ± 0.01	2.7 ± 0.1	2.8
1	0.66 ± 0.01	6.2 ± 0.1	6.8	0.61 ± 0.02	2.7 ± 0.1	2.8
2	0.66 ± 0.01	7.7 ± 0.4	8.4	0.69 ± 0.01	3.9 ± 0.2	4.2
3	0.65 ± 0.01	9.1 ± 0.3	11.9	0.70 ± 0.01	4.6 ± 0.1	4.7
4	0.65 ± 0.01	9.6 ± 0.2	13.1	0.71 ± 0.01	5.0 ± 0.1	5.1
5	0.65 ± 0.01	10.3 ± 0.2	13.6	0.67 ± 0.01	5.1 ± 0.2	5.3
6	0.64 ± 0.01	10.3 ± 0.2	13.8	0.65 ± 0.01	4.8 ± 0.2	5.0

* $P_{in} = 89.0$ mW.cm⁻²

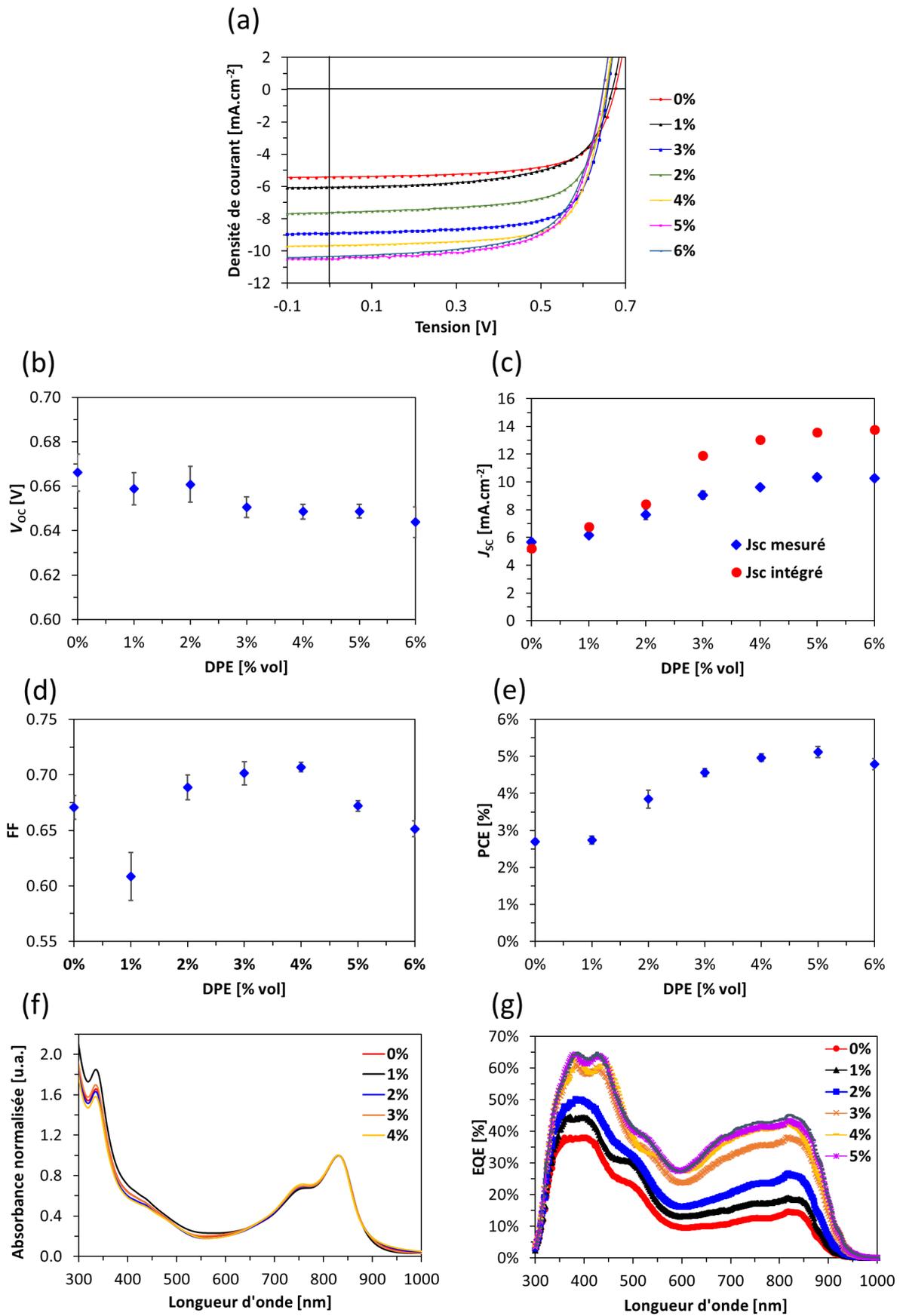


Figure 66 : Evolution (a) Des courbes J-V, (b) De la V_{oc} , (c) De la J_{sc} , (d) Du FF, (e) Du PCE, (f) Du spectre UV-vis et (g) De l'EQE en fonction du %vol de DPE dans la solution DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM

L'ajout de DPE en tant qu'additif à l'o-xylène permet donc d'améliorer le PCE de 2.8 % à 5.3 % (optimal à 5 % vol de DPE) grâce à un gain en J_{SC} et en FF. Une légère baisse de V_{OC} est toutefois observée, ce qui peut s'expliquer par une modification des niveaux énergétiques des matériaux en présence du DPE. Les spectres UV-vis ont une allure similaire (à noter qu'ils ont été normalisés sur les maxima du polymère car les épaisseurs de couches variaient trop pour comparer les intensités). Grâce au DPE, la contribution du PC₆₁BM sur le spectre d'EQE passe d'environ 38 % à 65 % et celle du polymère d'environ 15 % à 45 %. Tout ceci peut être lié à une meilleure organisation du polymère dans la BHJ grâce au DPE qui améliore la morphologie. Sur le spectre d'EQE, un pic large est présent entre 450 et 600 nm dont le maximum se déplace vers les longueurs d'ondes élevées lorsque le %vol de DPE augmente. Ce pic ne s'explique ni par le spectre UV-vis, ni par des différences d'épaisseur de couche car celle-ci est similaire pour tous les dispositifs (~270 nm). Il peut s'agir d'un pic d'agrégation du PC₆₁BM,^[207] témoignant de la potentielle présence de domaines purs de PC₆₁BM dans la BHJ. A partir de 3 % vol de DPE, l'écart entre la J_{SC} mesurée et intégrée devient important (de l'ordre de 3 mA.cm⁻²), ce qui peut s'expliquer par une moins bonne concordance spectrale entre la lampe HMI et le spectre de référence AM 1.5G dans les longueurs d'onde élevées (Figure 11) et une P_{in} de la lampe ~90 mA.cm⁻². Ainsi, le PCE est sous-estimé : en le recalculant avec la J_{SC} intégrée, il est de l'ordre de 6 %, ce qui est cohérent avec les résultats de Kim *et al.*^[208] D'autres mélanges binaires de type DT-PDPP2T-TT:NFA ont été testés avec l'IDIC et l'EH-IDTBR (*cf* annexe), mais le rendement n'a pas dépassé 2 %. Ce polymère semble donc moins compatible avec les accepteurs non-fullerène qu'avec les accepteurs fullerène.

3.3 Influence du lot de DT-PDPP2T-TT sur les performances

Trois lots du même fournisseur (Brilliant Matters) ont été testés en conservant les conditions expérimentales précédentes. Leurs caractéristiques et les performances obtenues sont présentées dans le Tableau 7. Le lot A a été utilisé pour tous les résultats présentés précédemment.

Tableau 7 : Evolution des performances avec différents lots de DT-PDPP2T-TT

Lot	M_w [kg/mol ⁻¹]	PDI	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA.cm ⁻²]*	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
A	540	2-2.5	0.65 ± 0.01	9.6 ± 0.2	0.71 ± 0.01	5.0 ± 0.1	5.1
B	111	/	0.66 ± 0.01	4.1 ± 0.1	0.63 ± 0.05	2.0 ± 0.2	2.2
C	527	2.5-4	0.68 ± 0.01	6.9 ± 0.4	0.71 ± 0.01	3.8 ± 0.1	4.0

* $P_{in} = 89.9 \text{ mW.cm}^{-2}$

Les performances fluctuent d'un lot à un autre. En particulier, une forte M_w donne de meilleures performances qu'une faible M_w . Ce phénomène a déjà été observé en OPV pour des couches actives de type polymère:PCBM. Le tableau suivant dresse quelques exemples issus de la littérature :

Tableau 8 : Influence de la masse molaire en nombre (M_n) du polymère dans des CA de type polymère:PCBM (données issues de la littérature)

Référence	Polymère	M_n [kg/mol ⁻¹]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
[209]	FTAZ	10	0.78 ± 0.01	7.8 ± 1.3	0.54 ± 0.04	3.4 ± 0.1
		40	0.78 ± 0.02	13.3 ± 0.9	0.71 ± 0.02	7.3 ± 0.4
[210]	PBDTTPD	23	0.95 ± 0.01	10.0 ± 0.3	0.59 ± 0.01	5.5 ± 0.1
		39	0.94 ± 0.01	12.5 ± 0.3	0.71 ± 0.01	8.3 ± 0.1
[211]	PBDTBT	19	0.90 ± 0.02	9.3 ± 0.3	0.49 ± 0.03	4.3 ± 0.3
		112	0.90 ± 0.02	13.1 ± 0.3	0.62 ± 0.02	8.5 ± 0.3

Ce phénomène récurrent en OPV s'explique par une différence de morphologie en fonction de la masse molaire du polymère. Les études mentionnées dans le Tableau 8 ont montré que les BHJ avec des polymères de faible masse molaire ont tendance à former des gros domaines riches en polymères ou riches en PCBM, ce qui favorise les recombinaisons géminées et ainsi diminue la J_{sc} et le FF. Augmenter la masse molaire permet de favoriser la formation d'un réseau fibrillaire qui évite cette forte séparation de phase, et ainsi de donner lieu à une morphologie plus favorable. Ceci explique les différences de performances observées entre les lots A et B du DT-PDPP2T-TT.

Bien que les lots A et C aient des masses molaires similaires, la J_{sc} du lot C est inférieure à celle du lot A. Ceci pourrait s'expliquer par le PDI : Wu *et al.* ont étudié l'impact de la pureté du DT-PDPP2T-TT sur ses performances avec le PC₇₁BM à forte épaisseur.^[212] Le DT-PDPP2T-TT repurifié par extraction au Soxhlet présente une J_{sc} et un PCE optimaux à plus forte épaisseur (530 nm) que le PDPP2T-TT non repurifié (355 nm), et un meilleur FF, quelle que soit l'épaisseur de la couche active. Le retraitement du polymère a permis d'enlever les fractions de faible masse molaire, et ainsi de diminuer le PDI.

Afin de garantir la reproductibilité des performances photovoltaïques d'un lot à un autre de polymère, il est donc primordial d'en contrôler précisément la synthèse. En particulier, le polymère doit présenter une masse molaire élevée et doit être exempt de fractions de polymères de faibles masses molaires.

3.4 Bilan

W. Li *et al.* et YJ. Kim *et al.* ont montré que ce mélange binaire est capable de donner un rendement de conversion de l'ordre de 6 % en solvants chlorés (chloroforme : orthodichlorobenzène) et à forte épaisseur de couche^{[162][208]}. Plus tard, Choi *et al.* l'ont porté à plus de 9 %, notamment grâce à une forte augmentation d'EQE, en remplaçant ce mélange de solvant par un mélange de chlorobenzène et de DPE. A l'IMS, ce mélange binaire a été optimisé en étudiant l'influence du solvant sur les performances, les autres paramètres expérimentaux étant repris de la littérature. En système non-halogéné (o-xylène + 5 %vol DPE) et à forte épaisseur de couche (environ 270 nm), le rendement a pu être porté à environ 6 %, avec un FF avoisinant 0.7. Cependant, la morphologie de BHJ permettant d'obtenir l'EQE élevé de Choi *et al.* n'a pas été obtenue avec ces solvants : les dispositifs souffrent d'une J_{SC} modeste d'environ 13.5 mA.cm⁻². La V_{OC} de ce mélange binaire également modeste (0.65 V) résulte de la HOMO peu profonde de ce polymère (-5.10 eV). A contrario, ce polymère est l'un des rares à absorber à des longueurs d'onde aussi grandes (900 nm environ). Enfin, la reproductibilité des performances d'un lot à un autre de DT-PDPP2T-TT est à améliorer et des tests menés avec des accepteurs non-fullerène ont montré de faibles rendements. Ce mélange binaire a donc plusieurs points à améliorer, et la stratégie des mélanges ternaires est une piste d'amélioration, explorée dans le cadre de ces travaux (Chap. IV).

4. Développement de mélanges binaires de type PTQ10:NFA compatibles avec les contraintes d'ASPF

Comme présenté dans la section 2, le PTQ10 présente des performances prometteuses dans la littérature, mais elles doivent être adaptées aux contraintes industrielles d'ASPF. L'IDIC, accepteur avec lequel le PTQ10 est reporté avec un rendement de conversion supérieur à 11 %, ^[163] s'est avéré insoluble en solvants non-halogénés (*cf* Annexe). Ainsi, il a fallu développer de nouveaux mélanges binaires de type PTQ10:NFA compatibles avec ces contraintes avant d'étudier les mélanges ternaires.

4.1 Propriétés du PTQ10

Le PTQ10 s'est avéré soluble ($>12 \text{ mg.mL}^{-1}$) dans plusieurs solvants compatibles avec le cahier des charges d'ASPF (*cf* Annexe). Ses propriétés intrinsèques ont ensuite été déterminées : spectre d'absorption en film et en solution, coefficient d'absorption molaire et mobilité de trous.

4.1.1 Spectroscopie UV-vis

Le spectre UV-vis en solution dans le 1,2,4-triméthylbenzène (TMB) et en film ont alors été mesurés (Figure 67).

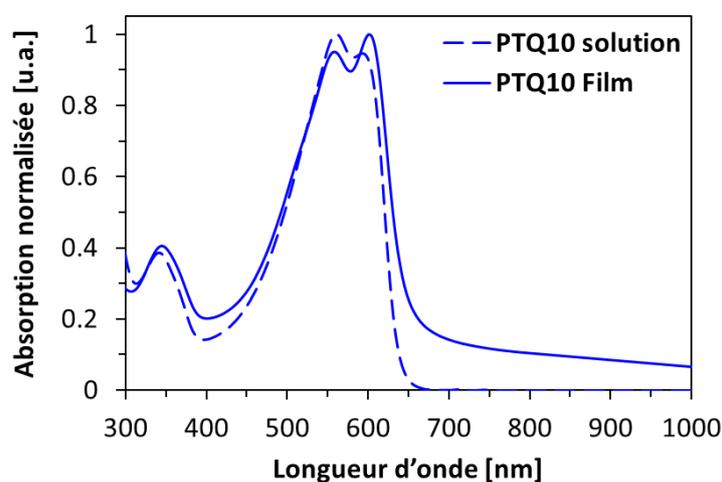


Figure 67 : Spectres UV-vis normalisés du PTQ10 en film et en solution dans le TMB (10^{-6} M à 30 °C)

Ces deux spectres sont similaires avec la présence de deux pics entre 520 et 620 nm. Cependant, l'intensité relative des deux pics n'est pas la même : le second pic est le plus intense pour le film et inversement pour la solution. La position de ce second pic change légèrement entre la solution ($\lambda_{\text{max}} = 593 \text{ nm}$) et le film ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$). Dans un premier temps, un suivi du UV-vis du PTQ10 en solution en fonction de la température a été réalisé afin de vérifier si ce second pic peut être attribué à une organisation du polymère (agrégats), conduisant au recouvrement des orbitales π . En effet, certains polymères utilisés en OPV forment des agrégats en solution comme le PBDB-T (Figure 68a).^[72] Ce phénomène peut s'observer en solution à différentes températures : lorsque des agrégats macromoléculaires sont présents, la proximité des chaînes

de polymère conduit à un recouvrement interchaînes des orbitales π : son spectre UV-vis en solution est proche de celui en film avec un pic de transition interchaîne $\pi\pi$. Chauffer la solution au-delà d'une certaine température (70 °C pour le PBDB-T, Figure 68b) permet de casser ces agrégats. Le recouvrement des orbitales π diminue, voire disparaît si la température est suffisamment élevée pour conduire à la formation de chaînes de polymères isolées (110 °C pour le PBDB-T). Le pic correspondant aux agrégats diminue voire disparaît à fortes températures, induisant ainsi un changement du spectre (et de couleur de la solution).

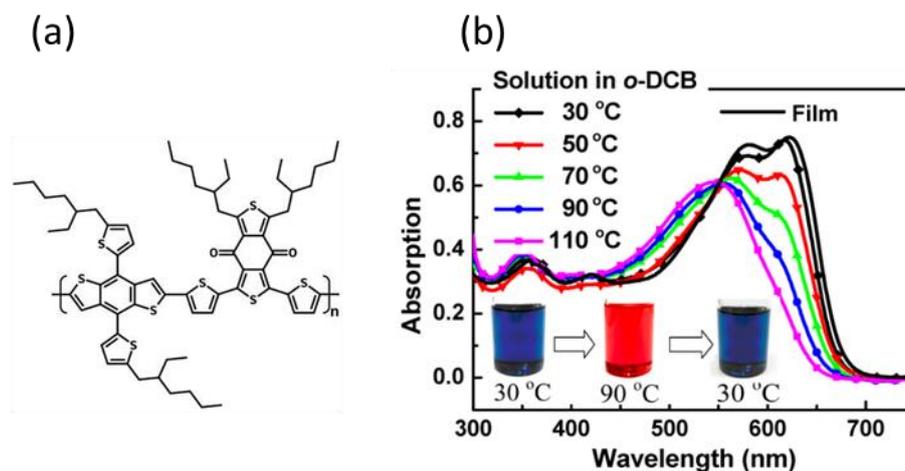


Figure 68 : (a) Structure du PBDB-T et (b) Mise en évidence de son comportement d'agrégation en solution par spectroscopie UV-vis^[72]

Ce processus est plus ou moins réversible selon la nature du polymère. Pour ces polymères, le contrôle de la température de la solution s'avère essentiel car celle-ci influe sur l'organisation finale de la BHJ. Afin de déterminer si le PTQ10 possède ce type de comportement, son spectre UV-vis dans le toluène à 10^{-6} mg.mL⁻¹ a été mesuré à plusieurs températures :

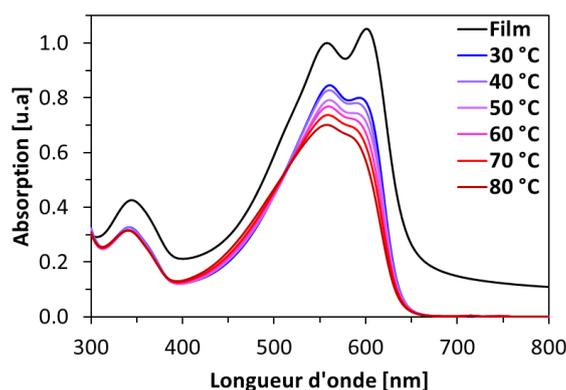


Figure 69 : Spectre UV du PTQ10 en film et en solution à différentes températures

Le spectre UV-vis en solution du PTQ10 subit des changements mineurs dans la gamme de température des dépôts des solutions, ce qui montre qu'il ne s'agrège que légèrement voire pas du tout. La seconde bande à 593 nm ne peut donc pas être attribuée au recouvrement des orbitales π . Ainsi, les performances des cellules solaires organiques à base de PTQ10 sont donc susceptibles d'être peu sensibles aux variations de température de l'encre, ce qui est un atout pour envisager une enduction R2R.

4.1.2 Absorptivité en solution

L'absorptivité, ou coefficient d'absorption molaire en solution ε [$\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$] permet de déterminer la capacité d'un composé à absorber les photons. Plus il est élevé, plus la couche est capable d'absorber les photons à une épaisseur donnée. Ce paramètre influe en particulier sur la J_{SC} . La loi de Beer Lambert est utilisée pour le déterminer (Équation 13).

Équation 13 : Loi de Beer Lambert

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c_m = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot c_w}{M}$$

A représente l'absorption mesurée, l est la largeur de la cuve (1 cm), c_m est la concentration molaire [M], c_w est la concentration massique [$\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$] et M est la masse molaire de l'unité de répétition du PTQ10 ($486.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Afin de déterminer ε , plusieurs solutions de différentes concentrations molaires ont été réalisées. Les spectres UV-vis des solutions ont alors été mesurés à 25 °C. La concentration évolue linéairement avec l'absorbance, comme le prédit la loi de Beer Lambert (Figure 70) :

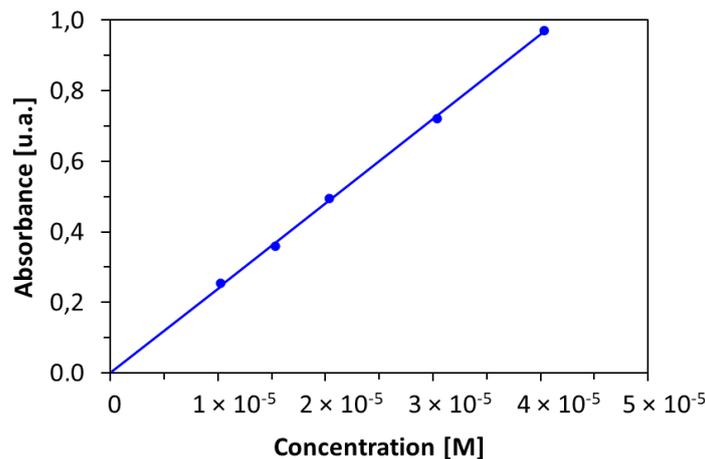


Figure 70 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration molaire en solution du PTQ10 dans le TMB

La pente de la droite permet de déterminer ε : $24\,000 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à l'ordre de grandeur de l'absorptivité des NFA ($\sim 10^5 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$).^[128] Ainsi, augmenter l'épaisseur de la couche active à base de PTQ10 peut potentiellement améliorer la J_{SC} dans la gamme d'absorption du PTQ10.

4.1.3 Mobilité des trous

La théorie nécessaire à la compréhension des dispositifs à injection de trous et d'électrons ainsi que les transistors organiques à effet de champ est présentée en section 4.3 du chapitre I et les protocoles de fabrication de chaque couche est décrit en section 2.2.3 du chapitre I.

- Mobilité verticale : dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons

Pour développer ces dispositifs, il est primordial d'identifier les couches interfaciales et les électrodes les plus adaptées dans la configuration de type électrode/couche interfaciale/CA/couche interfaciale/électrode. Idéalement, l'architecture est symétrique (les électrodes et couches interfaciales supérieures et inférieures sont de même nature). Dans le cas d'un dispositif à injection de trous (mesure de la mobilité de trous verticale μ_h), le choix des électrodes s'effectue en fonction de la HOMO du semi-conducteur (-5.54 eV pour le PTQ10^[163]) et des travaux de sortie (*Work Function*, WF) des matériaux. Les architectures testées et les WF des différents matériaux mesurés par sonde Kelvin (valeurs de la littérature) sont les présentés ci-dessous :

Tableau 9 : Architectures utilisées pour les dispositifs à injection de trous^{[213][214][215][216]}

	Electrode inférieure			Electrode supérieure		
	Nature	L [nm]	WF [eV]	Nature	L [nm]	WF [eV]
Architecture 1	ITO/PEDOT:PSS*	150/50	4.7/5.1	MoO ₃ /Al	7/70	6.9/4.2
Architecture 2	ITO/PEDOT:PSS*	150/50	4.7/5.1	MoO ₃ /Ag	7/70	6.9/4.6
Architecture 3	ITO/PEDOT:PSS*	150/50	4.7/5.1	Au	7/70	5.0

* Clevios® PH1000

Le MoO₃ est une couche interfaciale qui facilite l'injection des trous dans le cas de l'Al et de l'Ag en alignant son travail de sortie avec la HOMO du PTQ10 (dopage).^[217] Le PTQ10 a été déposé par *spin coating* à 750 RPM à partir d'une solution concentrée à 30 mg.mL⁻¹ dans le TMB donnant une épaisseur d'environ 270 nm. Chaque dispositif a été mesuré dans le noir (la tension est appliquée sur l'électrode supérieure). La tension a été balayée de -5 V à +5 V. Les courbes IV mesurées de ces trois architectures sont présentées dans la Figure 71 :

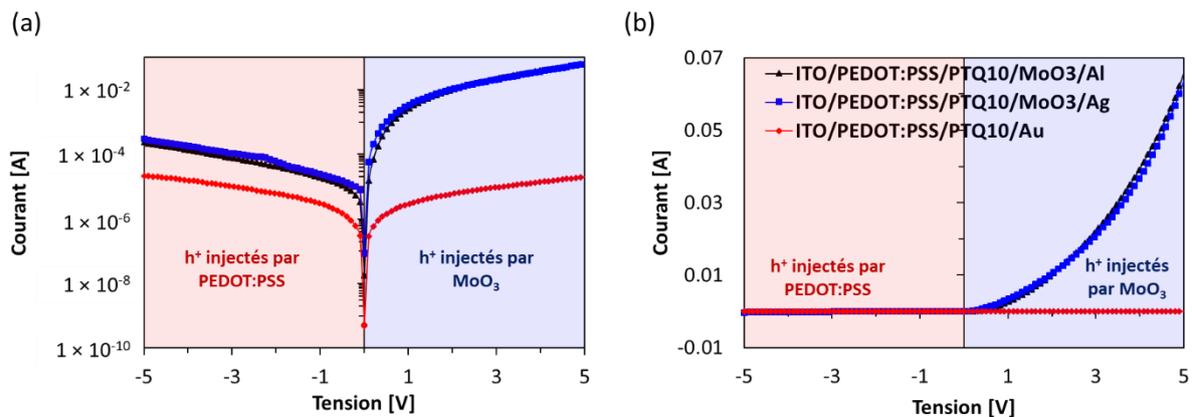


Figure 71 : Courbes IV des dispositifs SCLC avec le PTQ10 et différentes architectures (a) En échelle logarithmique et (b) En échelle linéaire

Il apparaît que les charges sont injectées uniquement par MoO₃/Ag ou MoO₃/Al. Le problème d'injection des trous par le PEDOT:PSS et l'or peut s'expliquer par une trop grande différence entre leurs WF et la HOMO du PTQ10. Dans cette hypothèse, cette différence peut créer une barrière énergétique empêchant l'injection des trous du PEDOT:PSS dans le PTQ10. Ce résultat sur le PEDOT:PSS montre également un problème de compatibilité entre le PEDOT:PSS et le PTQ10 : en OSC, si le MoO₃ est remplacé par le PEDOT, les trous seront moins bien extraits ce qui impactera négativement les performances. Afin de vérifier cette hypothèse, le même dispositif a été réalisé avec un polymère semi-conducteur de type p ayant une HOMO moins profonde que le PTQ10 : le PffBT4T-2DT (HOMO = -5.36 eV mesuré par CV).^[177] Ce dernier a été déposé par *spin coating* à 750 RPM à partir d'une solution concentrée à 8 mg.mL⁻¹ dans le mésitylène donnant une épaisseur de couche d'environ 250 nm. La courbe IV mesurée pour un dispositif de type ITO/PEDOT:PSS/PffBT4T-2DT/MoO₃/Ag est présentée ci-dessous. La schématisation des injections dans ces deux polymères :

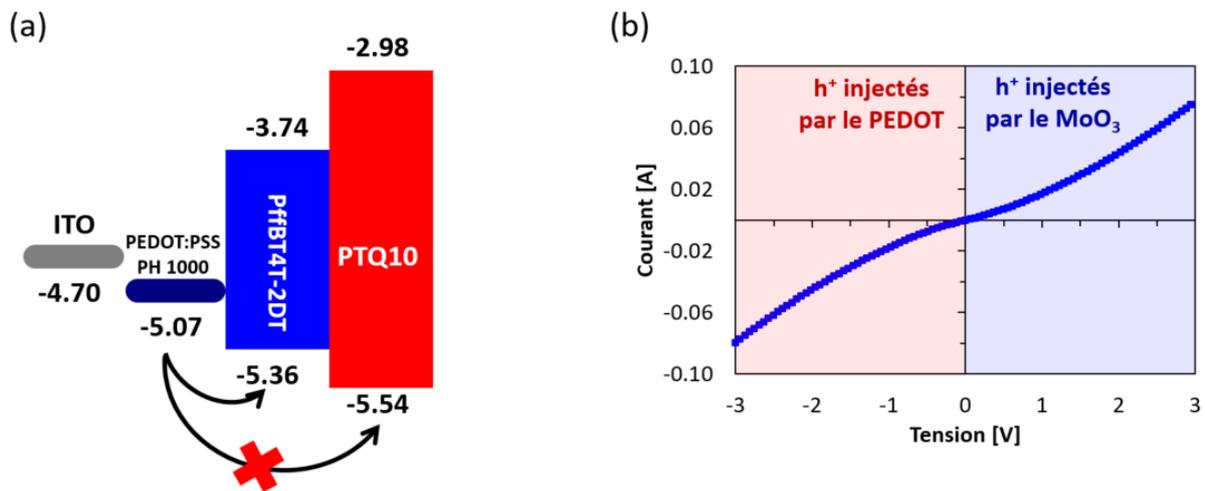


Figure 72 : (a) Injection des trous par le PEDOT dans le PTQ10 et le PffBT4T-2DT et (b) Courbe IV des dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/PffBT4T-2DT/MoO₃/Ag

La courbe IV est donc symétrique pour le PffBT4T-2DT, ce qui signifie que les trous sont bien injectés pour ce polymère, contrairement au PTQ10. Ceci confirme que le PEDOT:PSS injecte mal les trous dans les semi-conducteurs dont la HOMO est trop profonde. La mobilité de trous μ_h du PTQ10 a donc été déterminée sur la partie positive de la courbe et l'architecture ITO/PEDOT:PSS/CA/MoO₃/Ag a été retenue.

Afin d'extraire μ_h , la somme quadratique des différences entre les courbes IV expérimentales et théoriques (loi de Mott-Gurney, Équation 8), a été déterminée :

Équation 14 : Calcul de la somme quadratique entre la loi de Mott-Gurney et la courbe expérimentale en régime SCLC

$$\sigma_{SCLC} = \sum_{V_{SCLC}}^{V_{Max}} (I_{Th} - I_{Exp})^2 = \sum_{V_{SCLC}}^{V_{Max}} \left(\frac{9}{8} \mu_h \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{aL^3} - I_{Exp} \right)^2$$

La tension V_{SCLC} représente la tension de transition entre le régime ohmique et le régime SCLC et la tension V_{Max} la tension maximale de mesure. La mobilité est alors extraite pour la valeur

de σ_{SCLC} la plus faible (calculs à l'aide d'un *Solver* Excel). Le régime SCLC déterminé graphiquement est rapidement atteint ($V_{SCLC} < 1$ V) et la valeur de mobilité extraite varie de manière négligeable selon la prise en compte ou non du régime ohmique. Pour les dispositifs de type ITO/PEDOT:PSS/PTQ10/MoO₃/Ag, la somme quadratique est de l'ordre de 2×10^{-4} A², ce qui assure un recouvrement suffisant entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, comme le montre la Figure 73 :

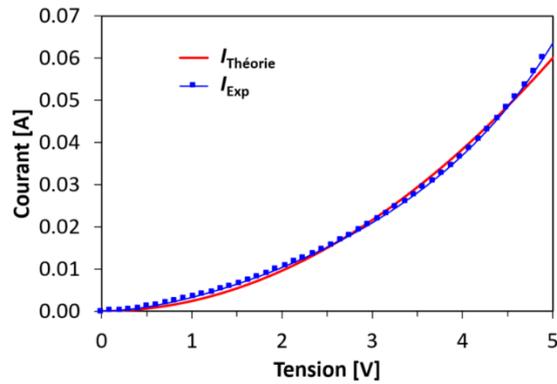


Figure 73 : Courbe IV théorique et expérimentale des dispositifs SCLC de type ITO/PEDOT:PSS/PTQ10/MoO₃/Ag

Ce recouvrement est le premier prérequis pour valider la loi de Mott-Gurney. Il est également nécessaire de vérifier que μ_h reste constante en changeant l'épaisseur du film de PTQ10. Ainsi, des dispositifs à injection de trous avec l'architecture précédente ont été réalisés en variant l'épaisseur de la couche de PTQ10. Pour ce faire, plusieurs solutions de concentrations allant de 15 à 35 mg.mL⁻¹ ont été réalisées, puis déposées à la même vitesse de rotation (750 RPM) afin de conserver la même dynamique de dépôt. Lorsque l'épaisseur était de 60 nm, tous les dispositifs étaient court-circuités, à cause de la présence de défauts dans la couche (micro-trous). C'est pourquoi cette donnée n'a pas été prise en compte dans les résultats présentés dans la Figure 74 :

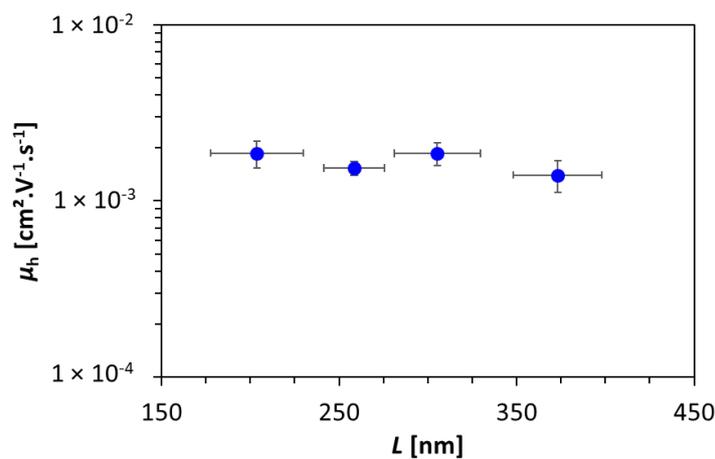


Figure 74 : Variation de mobilité de trous du PTQ10 en fonction de l'épaisseur de la CA dans le dispositif ITO/PEDOT:PSS/PTQ10/MoO₃/Ag

Ainsi, μ_h dépend peu de l'épaisseur du PTQ10, ce qui valide le modèle. La mobilité de trous du PTQ10 a alors été évaluée à environ 1.5×10^{-3} cm².V⁻¹.s⁻¹.

- Mobilité horizontale : transistors organiques à effet de champ (OFET)

Afin de caractériser μ_h dans la direction parallèle au substrat, des OFET ont été réalisés avec l'architecture *Bottom Gate – Top Contact* (BG-TC) Si/SiO₂/PVT/PTQ10/MoO₃/Ag. La couche de PTQ10 a une épaisseur d'environ 60 nm (dépôt par *spin coating* d'une solution de PTQ10 dans le mésitylène à 12 mg.mL⁻¹). Cinq transistors ont été mesurés pour les calculs de moyenne. Tout d'abord, les courbes de sortie ont été mesurées (Figure 75, $I_{DS} = f(V_{DS})$ à V_{GS} constant, balayé de -10 à -40 V) afin d'identifier le régime linéaire et le régime de saturation.

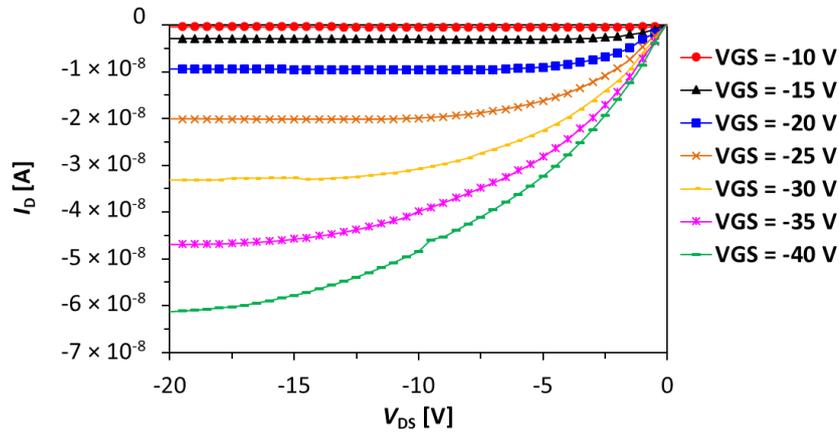


Figure 75 : Courbes de sortie des OFET d'architecture Si/SiO₂/PVT/PTQ10/MoO₃/Ag

Afin d'extraire les mobilités avec les courbes de transfert, il a été décidé de se placer en régime linéaire. Pour ce faire, V_{DS} a été fixé à -5 V et la mobilité a été extraite à des tensions V_{GS} élevées. Dans ces conditions, les courbes de transfert ont l'allure suivante :

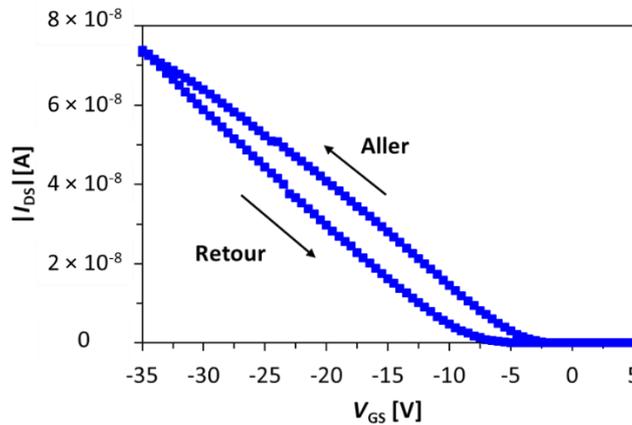


Figure 76 : Courbe de transfert des OFET à base de PTQ10 ($V_{DS} = -5$ V)

Il apparaît une hystérésis entre la courbe aller (balayage de +5 V à -35 V) et la courbe retour (balayage de -35 V à +5 V). Ce décalage entre V_{th_aller} et V_{th_retour} est lié en particulier aux pièges présents aux interfaces du dispositif. Ces pièges, remplis lors de l'aller, n'ont pas le temps de se vider lors du retour, causant un décalage de tensions de seuil. Ainsi, il a été décidé de mesurer la mobilité sur les courbes aller uniquement. La tension de seuil déterminée graphiquement est de -5.6 ± 1.6 V. Les courbes de transfert à l'aller permettent alors de déduire la mobilité en régime linéaire selon l'Équation 9 par régression (sur la plage -30 V $\leq V_{DS} \leq -10$ V) : $\mu_{lin_PTQ10} = 1.5 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$ cm².V⁻¹.s⁻¹.

4.1.4 Bilan de ces analyses

Suite à ces analyses, le PTQ10 a été validé pour des tests en cellule solaire organique. En effet :

- Sa mobilité de trous est relativement élevée et isotrope. Ceci peut permettre d'atteindre de fortes épaisseurs dans la BHJ sans diminuer significativement les performances.
- Il a une faible capacité à s'agréger en solution, en particulier dans la plage de température de dépôt des couches actives des dispositifs OPV. Ainsi, des couches actives à base de PTQ10 sont potentiellement peu sensibles à des variations de température, ce qui représente un atout pour envisager une enduction en R2R.

Par la suite, plusieurs accepteurs non-fullerène ont été sélectionnés pour élaborer des mélanges binaires avec le PTQ10.

4.2 Etude approfondie du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F

Les travaux sur ce mélange binaire ont été réalisés de manière plus exhaustive que les autres afin de mieux comprendre le comportement du PTQ10 et de consolider le procédé de fabrication des cellules en laboratoire.

4.2.1 Le 4TIC-4F : absorptivité et mobilité d'électrons

- Littérature : propriétés et performances

Le 4TIC-4F^[133] (ou F6IC,^[218] Figure 77), est un dérivé du 4TIC^[219] introduit par Wang *et al.* en 2017. Le bloc accepteur fluoré ICM-2F permet de renforcer son organisation et ainsi de réduire sa bande interdite optique en film (pour plus de détails sur la fluoration des unités ICM des accepteurs, se référer au Chap. II section 2.2.2).

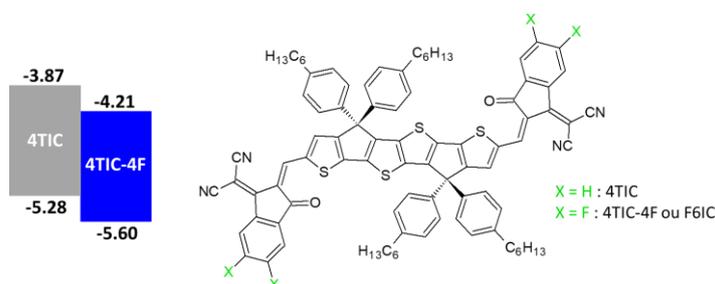


Figure 77 : Niveaux énergétiques et structures du 4TIC et du 4TIC-4F^[133]^[219]

Le 4TIC-4F a la particularité de posséder simultanément les propriétés suivantes :

- Son absorption dans le proche infrarouge ($E_{g_opt} = 1.36 \text{ eV}$ ^[133]) est complémentaire à celle du PTQ10 (*cf* Figure 79). Le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F absorbe ainsi une partie importante du spectre du soleil, ce qui est désirable pour obtenir une J_{SC} élevée.
- Bien que sa bande interdite optique soit faible, sa HOMO est plus profonde que celle du PTQ10 ($HOMO_{PTQ10} = -5.54 \text{ eV}$),^[163] assurant ainsi le transfert des trous ($HOMO_{4TIC-4F} = -5.60 \text{ eV}$ et $LUMO_{4TIC-4F} = -4.21 \text{ eV}$ mesurés par CV).^[133]
- Sa mobilité d'électrons en film est particulièrement élevée ($1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),^[218] ce qui permet potentiellement d'atteindre des FF élevés à forte épaisseur de couche active.

Les rendements reportés dans la littérature avec le 4TIC-4F sont toutefois modestes (8.0 % avec le PBDB-T^[218] et 7.1 % avec le PTB7-Th).^[133] Les faibles V_{OC} limitent en effet les performances avec ces polymères, dont les HOMO sont moins profondes que celle du PTQ10 ($HOMO_{PBDB-T} = -5.33 \text{ eV}$ ^[72] et $HOMO_{PTB7-Th} = -5.22 \text{ eV}$).^[88]

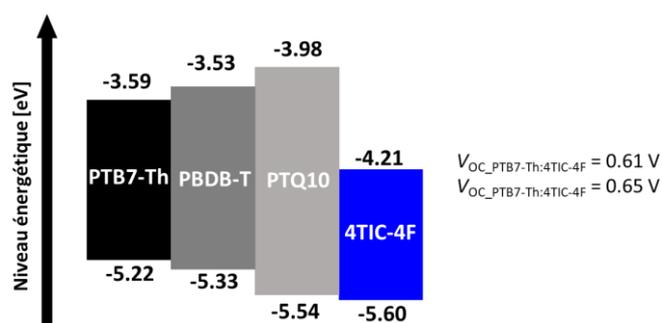


Figure 78 : Niveaux énergétiques du PTB7-Th^[88], PBDB-T^[220], PTQ10^[163] et 4TIC-4F^[133]

Une V_{OC} plus élevée est donc attendue avec le PTQ10.

- Spectroscopie UV-vis

Comme détaillé en annexe, le 4TIC-4F présente une solubilité élevée dans plusieurs solvants non-halogénés. De plus, son absorption en film est complémentaire à celle du PTQ10 :

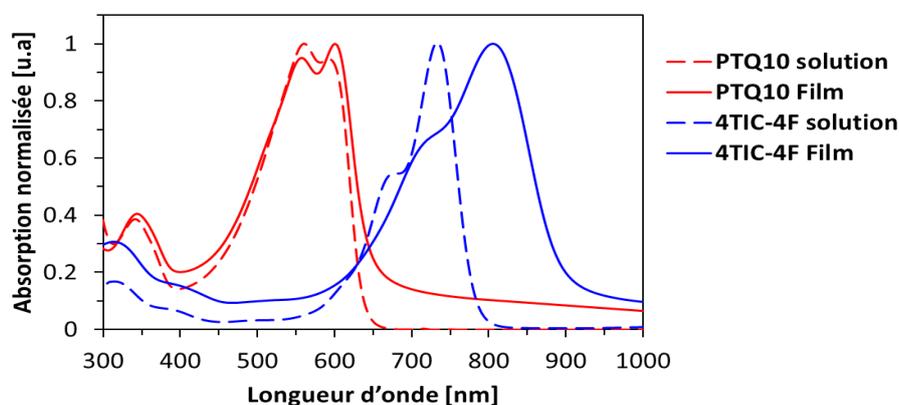


Figure 79 : Spectres UV-vis normalisés du 4TIC-4F et du PTQ10 en film et en solution (10^{-6} M dans le TMB)

Un déplacement bathochrome d'environ 130 nm a lieu pour le 4TIC-4F entre le spectre UV-vis en film et en solution. Ceci signifie qu'il est capable de fortement s'autoorganiser : un arrangement $\pi\pi$ à courte distance se forme lors du séchage.^[145] De la même manière que le PTQ10 (cf section 4.1.1 de ce chapitre), son coefficient d'absorption molaire en solution ϵ a été déterminé à son maximum d'absorption (736 nm) :

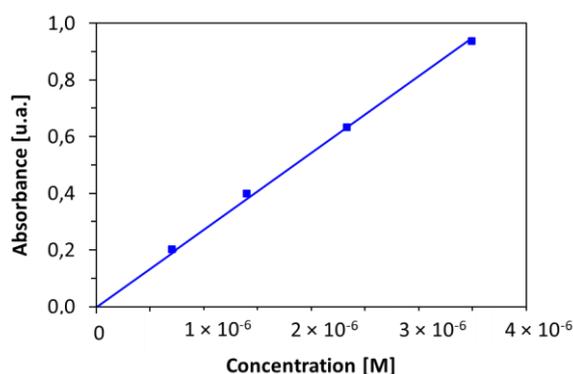


Figure 80 : Evolution de l'absorbance du 4TIC-4F en fonction de sa concentration molaire en solution dans le TMB

Un coefficient d'absorption molaire de $2.71 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a été trouvé, ce qui est élevé par rapport à la plupart des accepteurs non-fullerène : dans les mêmes conditions de mesure, ceux de l'ITIC-Th et de l'IT-4Cl sont de $1.59 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et de $1.24 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivement. Ceci témoigne de la forte capacité du 4TIC-4F à absorber les photons, même à faible épaisseur de couche.

- Mobilité d'électrons en dispositifs à injection d'électrons

Une démarche similaire au PTQ10 a été menée. L'architecture choisie pour les dispositifs à injection d'électrons est ITO/ZnO_{SG}/4TIC-4F/Ca/Al ($\text{WF}_{\text{ZnO}} = 4.2 \text{ eV}$ ^[221]; $\text{WF}_{\text{Ca}} = 2.9 \text{ eV}$).^[213] Les travaux de sortie des matériaux sont cette fois-ci sélectionnés en fonction de la LUMO du 4TIC-4F (-4.2 eV).^[133] Le 4TIC-4F étant une petite molécule, il est compliqué d'atteindre des épaisseurs de couches élevées avec des solvants à haut point d'ébullition (séchage lent et cristallisation). C'est pourquoi il a été déposé en dynamique à partir de solutions dans le CF ($c_w = 40 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) à différentes vitesses de rotation pour faire varier les épaisseurs. Les courbes *IV* type et la mobilité d'électrons en fonction de l'épaisseur du film de 4TIC-4F sont présentées dans la Figure 81.

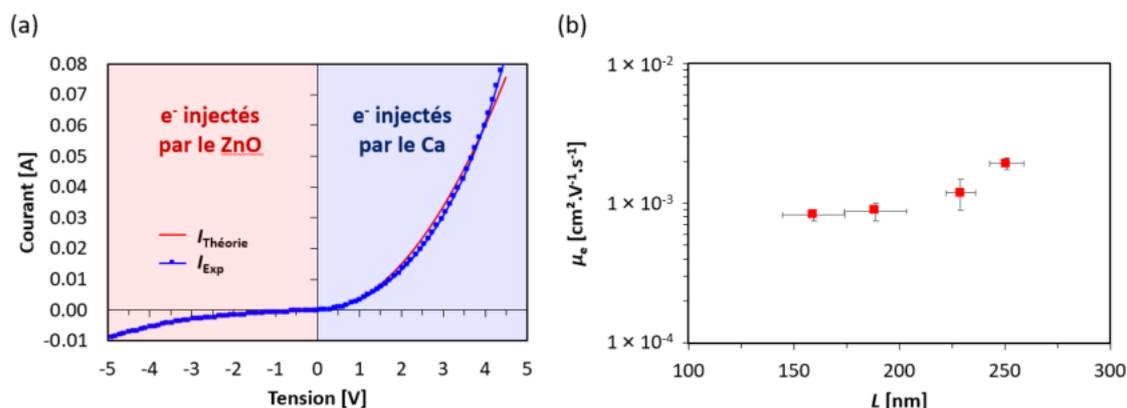


Figure 81 : (a) Courbe *IV* expérimentale et théorique des dispositifs SCLC de type ITO/ZnO_{SG}/4TIC-4F/Ca/Al ($L_{4\text{TIC-4F}} \sim 250 \text{ nm}$, tension appliquée sur l'électrode supérieure) et (b) Variation de μ_e du 4TIC-4F en fonction de son épaisseur L

La somme quadratique (Équation 14) est de l'ordre de $3 \times 10^{-4} \text{ A}^2$ pour ces dispositifs, similaire au PTQ10. Même si μ_e varie de $8.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $19.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ selon l'épaisseur de la 4TIC-4F, ces valeurs ont le même ordre de grandeur. Ainsi, il a été décidé de valider la loi de Mott-Gurney pour ces dispositifs. A noter cependant que les courbes ne sont pas symétriques, tout comme pour les dispositifs à injection de trous avec le PTQ10. Ceci peut être dû cette fois-ci à la LUMO trop profonde du 4TIC-4F, dont la différence avec WF_{Ca} est potentiellement trop importante, créant ainsi une barrière énergétique pour l'extraction des électrons par le calcium, comme illustré ci-après.

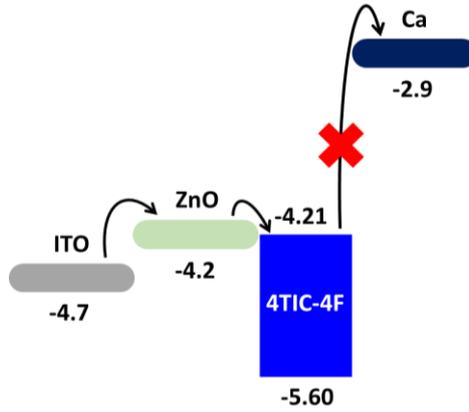


Figure 82 : Schématisation du problème d'extraction des électrons dans les dispositifs ITO/ZnO/4TIC-4F/Ca/Al

La mobilité d'électrons du 4TIC-4F, mesurée sur la partie positive des courbes IV , est d'environ $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en accord avec la littérature.^[218] Cette valeur est relativement élevée par rapport aux autres NFA, dont les mobilités sont généralement de l'ordre de $1 \text{ à } 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ceci pourrait donc permettre aux dispositifs OPV à base de PTQ10 d'être peu sensibles aux variations d'épaisseur de la couche active.

- Mobilité d'électrons en transistor organique à effet de champs

Une démarche similaire au PTQ10 a été menée avec l'architecture BG-TC suivante : Si/SiO₂/PVT/4TIC-4F/Al (l'aluminium peut injecter des électrons). Le 4TIC-4F a été déposé à partir d'une solution à $12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le mésitylène à 800 RPM, générant une couche d'environ 30 nm d'épaisseur. Les courbes de sortie et de transfert ainsi que la mobilité d'électrons en régime linéaire en fonction de $V_{GS} - V_{th}$ à $V_{DS} = 5 \text{ V}$ sont présentées dans la Figure 83 (La tension de seuil déterminée graphiquement est de $4.9 \pm 0.3 \text{ V}$ pour ces dispositifs).

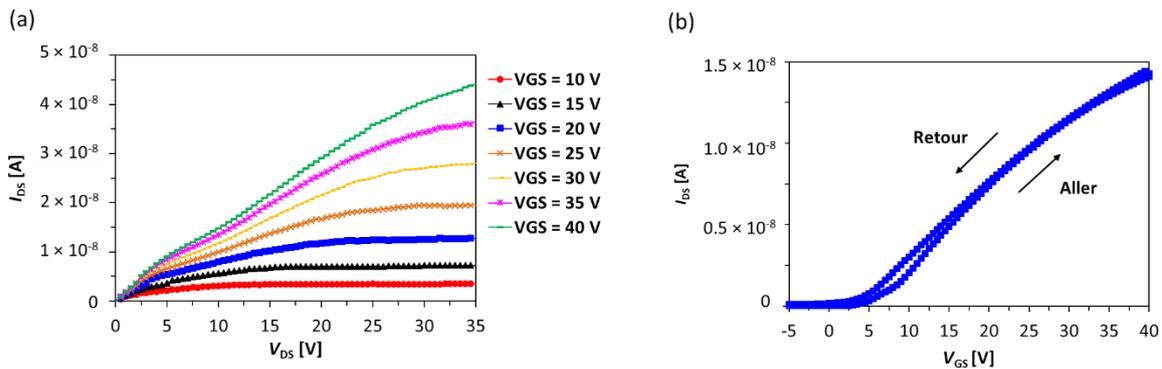


Figure 83 : OFET de type Si/SiO₂/4TIC-4F/Al : (a) Courbes de sortie et (b) Courbe de transfert à $V_{DS} = 5 \text{ V}$

Pour chaque dispositif, la mobilité a été déterminée sur la courbe aller par régression linéaire sur la plage $10 \text{ V} \leq V_{GS} \leq 30 \text{ V}$ (Équation 9). Dans ces conditions, $\mu_{e_lin_4TIC-4F} = 1.5 \times 10^{-4} \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est plus faible d'environ un ordre de grandeur que la mobilité d'électrons verticale déterminée précédemment. Ainsi, son organisation semble favoriser le transport des charges dans la direction souhaitée en OPV, soit perpendiculairement au substrat.

4.2.2 Choix du solvant pour les cellules solaires

Les cellules présentées dans cette section sont en architecture inverse de type ITO/ZnO_{SG}/CA/MoO₃/Ag. Le protocole de fabrication exposé en section 2.2.3 du chapitre I a été suivi (à noter que le MoO₃ ($L = 10$ nm) et l'Ag ont été évaporés successivement avec le masque sans couper le vide de l'évaporateur).

Pour le choix du solvant d'étude, le lot utilisé de PTQ10 est le lot A (cf section 4.2.8 pour le détail des lots de PTQ10). Les solvants non-halogénés dans lesquels à la fois le PTQ10 et le 4TIC-4F sont **solubles** ont été testés. Le Tableau 10 présente les performances obtenues :

Tableau 10 : Influence du solvant pour le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F

Solvant	ν [RPM]	L [nm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	J_{sc} Calc. [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
Mésitylène ^(a)	1300	116 ± 4	0.75 ± 0.01	19.6 ± 0.1	20.2	0.58 ± 0.02	8.6 ± 0.3	8.8
TMB ^(a)	800	120 ± 4	0.77 ± 0.01	18.6 ± 0.1	19.5	0.61 ± 0.01	8.7 ± 0.1	8.7
O-xylène ^(a)	1300	114 ± 9	0.77 ± 0.01	18.1 ± 0.1	19.1	0.56 ± 0.02	7.8 ± 0.3	8.1
P-xylène ^(a)	1300	101 ± 7	0.76 ± 0.01	18.5 ± 0.2	/	0.58 ± 0.01	8.1 ± 0.3	8.4
Toluène ^(b)	1800	126 ± 2	0.75 ± 0.01	18.5 ± 0.3	/	0.55 ± 0.03	7.6 ± 0.4	8.1

(a) Dépôt en statique, $c_w = 24$ mg.mL⁻¹, $T_{encr} = 50$ °C, wt%D:A = 1:1, $a = 3$ s, $t = 60$ s, simulateur solaire Xénon

(b) Dépôt en dynamique, $c_w = 24$ mg.mL⁻¹, $T_{encr} = 50$ °C, wt%D:A = 1:1, simulateur solaire Xénon

Un PCE moyen de 7.6 à 8.8 % a été obtenu, ce qui surpasse les cellules à base de DT-PDPP2T-TT (PCE ~6 %). Le TMB et le mésitylène semblent donner les meilleures performances. En particulier, la J_{sc} est de l'ordre de 20 mA.cm⁻² grâce à l'utilisation du 4TIC-4F comme accepteur absorbant à de grandes longueurs d'ondes, comme le montre l'EQE et l'UV-vis en film mince (dépôt sur verre dans les mêmes conditions que les OSC) :

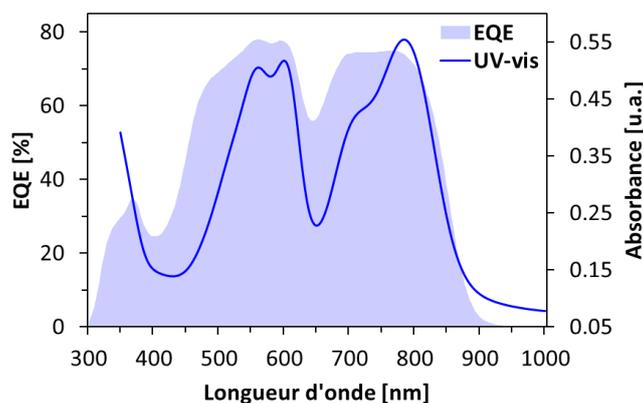


Figure 84 : EQE et UV-vis en film de l'OSC PTQ10:4TIC-4F (mésitylène)

Afin de déterminer le potentiel de cette couche active à plus forte épaisseur, celle-ci a été testée avec le mésitylène et le TMB. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Performance à forte épaisseur de CA du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F avec le mésitylène et le TMB

Solvant	ν [RPM]	c_w [mg.mL ⁻¹]	Epaisseur [nm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE_{max} [%]
Mésitylène	750	30	174 ± 5	0.73 ± 0.01	18.5 ± 0.4	0.50 ± 0.01	6.8 ± 0.2	6.9
TMB	950	34	207 ± 10	0.74 ± 0.01	19.0 ± 0.2	0.52 ± 0.01	7.3 ± 0.2	7.5

Paramètres expérimentaux : $T_{encr} = 50$ °C, $wt\%_{D:A} = 1:1$, $a = 3$ s, $t = 60$ s, simulateur solaire Xénon

Ainsi, à plus forte épaisseur, le TMB donne des performances légèrement meilleures. Le TMB a donc été sélectionné pour la suite. En passant de 120 à 207 nm, le rendement diminue de 1.2 %. En particulier, le FF baisse d'environ 0.1. En gardant une forte épaisseur de couche active, l'influence du ratio D:A sur les performances a ensuite été étudiée.

4.2.3 Influence du ratio PTQ10:4TIC-4F et études de mobilité

Pour la suite des optimisations, le lot F de PTQ10 a été utilisé (cf section 4.2.8). L'évolution des performances avec le ratio PTQ10:4TIC-4F est présentée dans le Tableau 12 :

Tableau 12 : Evolution des performances des OSC en fonction du ratio massique PTQ10:4TIC-4F

$wt\%_{D:A}$	L [nm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE_{max} [%]	$R_{série}$ [Ω]
1:1	178 ± 11	0.77 ± 0.01	19.6 ± 0.1	0.51 ± 0.01	7.6 ± 0.1	7.7	116 ± 5
1:1.5	191 ± 8	0.76 ± 0.01	20.3 ± 0.2	0.55 ± 0.01	8.4 ± 0.2	8.6	65 ± 1
1:2	172 ± 6	0.76 ± 0.01	19.6 ± 0.2	0.54 ± 0.02	8.0 ± 0.2	8.3	67 ± 7
1:2.5	206 ± 8	0.77 ± 0.01	19.3 ± 0.1	0.55 ± 0.01	8.1 ± 0.2	8.4	48 ± 5

Paramètres expérimentaux : $T_{encr} = 70$ °C, $c_w = 34$ mg.mL⁻¹, $a = 3$ s, $\nu = 750$ RPM, $t = 60$ s, simulateur solaire Xénon

Les performances sont similaires, sauf pour le ratio 1:1 où le FF est plus faible et la $R_{série}$ plus importante. Ceci montre que la morphologie de la BHJ est plus adaptée avec des ratios élevés en accepteur. Ainsi, il est préférable de travailler avec $wt\%_{D:A} \geq 1:1.5$. Un $wt\%_{D:A}$ de 1:2 a été adopté pour la suite. Afin de mieux appréhender les raisons de ces différences, les mobilités d'électrons et de trous de ces mélanges binaires ont été mesurées en dispositifs à injections de trous et d'électrons et en transistors organiques à effet de champ.

- Mobilités verticales en dispositifs à injection de trous et d'électrons

Les dispositifs à injection de trous et d'électrons validés précédemment (ITO/PEDOT:PSS/CA/MoO₃/Ag et ITO/ZnO_{SG}/CA/Ca/Al respectivement) ont été adoptés pour l'étude des mélanges binaires. Les couches actives ont été déposées de la même manière que les cellules présentées dans le Tableau 12. Les courbes IV types et l'évolution des mobilités en fonction du $wt\%_{D:A}$ sont présentées dans la Figure 85 et le Tableau 13. Pour toutes les valeurs de mobilités, la somme quadratique entre la courbe expérimentale et théorique (Équation 14) est inférieure à 10^{-3} A².

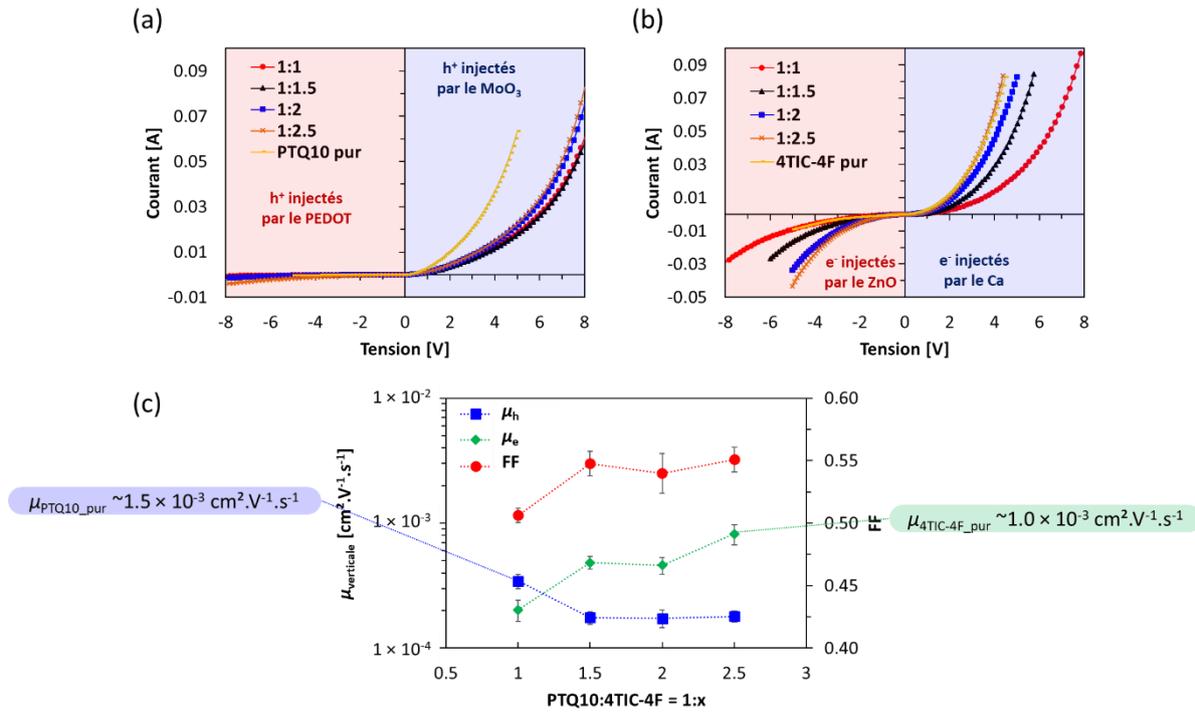


Figure 85 : (a) Courbes JV des mélanges binaires PTQ10:4TIC-4F en dispositifs à extraction de trous et (b) D'électrons en fonction du wt%D:A et (c) Evolution du FF et des mobilités en fonction du wt%D:A

Tableau 13 : Mobilité SCLC calculées pour différents ratios PTQ10:4TIC-4F

wt%PTQ10:4TIC-4F	μ_h [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]		σ_{SCLC_h} moyen [A^2]	μ_e [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]		σ_{SCLC_e} moyen [A^2]
	Moyenne	Ecart type		Moyenne	Ecart type	
1:1	3.4×10^{-4}	0.5×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.0×10^{-4}	0.4×10^{-4}	5.2×10^{-4}
1:1.5	1.8×10^{-4}	0.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	4.8×10^{-4}	0.6×10^{-4}	8.8×10^{-4}
1:2	1.7×10^{-4}	0.3×10^{-4}	2.4×10^{-4}	4.6×10^{-4}	0.7×10^{-4}	4.3×10^{-4}
1:2.5	1.8×10^{-4}	0.2×10^{-4}	7.4×10^{-4}	8.2×10^{-4}	0.2×10^{-4}	4.5×10^{-4}

- Pour les mélanges binaires où $1:1.5 \leq \text{wt}\%_{\text{PTQ10:4TIC-4F}} \leq 1:2.5$, la mobilité de trous diminue d'environ un ordre de grandeur par rapport à celle du PTQ10 seul ($\mu_{h_{\text{PTQ10}}} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_{h_{\text{binaires}}} \sim 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A noter qu'elle est un peu plus élevée pour le ratio 1:1 par rapport aux autres ratios testés ($\mu_{h_{\text{binaire}_{1:1}}} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette baisse de mobilité montre que le 4TIC-4F perturbe l'organisation du PTQ10.
- La mobilité d'électrons diminue également par rapport à celle du 4TIC-4F pur ($\mu_{h_{4\text{TIC-4F}}} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cependant, lorsque le 4TIC-4F est présent à fortes concentrations ($\text{wt}\%_{\text{PTQ10:4TIC-4F}} = 1:2.5$), μ_e augmente significativement pour atteindre $8.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque $\text{wt}\%(\text{D:A}) = 1:2.5$. Ceci montre que le 4TIC-4F forme des chemins de percolation adaptés au transport des électrons dans ce mélange binaire lorsqu'il est présent à forte concentration. Le FF semble alors gouverné par une forte μ_e ici, atteinte à fortes concentrations de 4TIC-4F. Même si les mobilités sont moins équilibrées, le FF est peu impacté ici.

- Mobilités horizontales en transistors organiques à effet de champ (OFET)

Les architectures BG-TC des OFET pour les mesures de mobilités de trous et d'électrons de PTQ10 pur et de 4TIC-4F pur ont été adoptées pour les mesures de μ_h et de μ_e des mélanges binaires, soit Si/SiO₂/PVT/CA/MoO₃/Ag pour μ_h et Si/SiO₂/PVT/CA/Al pour μ_e . Les mobilités ont été extraites en régime linéaire ($|V_{DS}| = 5$ V) par régression linéaire sur les courbes de transfert aller à $15 \text{ V} < |V_{GS}| < 30 \text{ V}$ (Équation 9). Ces courbes ainsi que l'évolution des mobilités en fonction du $wt\%_{D:A}$ sont présentées dans la Figure 86 :

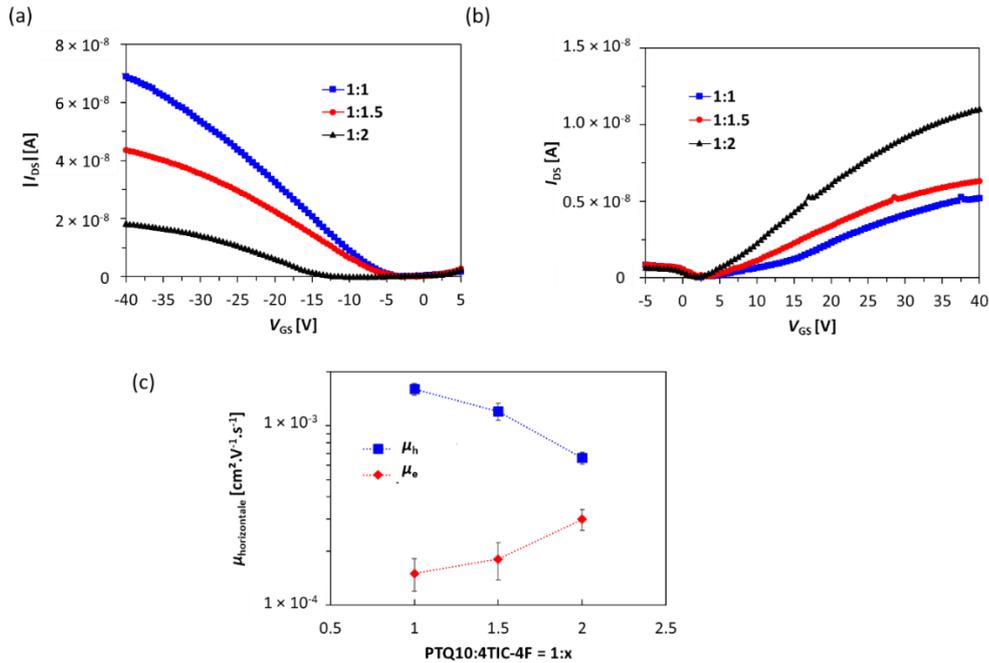


Figure 86 : (a) Courbes de transfert des OFET pour la mesure de μ_h et (b) μ_e du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F et (c) Evolution des mobilités en OFET en fonction du $wt\%_{D:A}$

Tableau 14 : Mobilité en OFET calculées pour différents ratios PTQ10:4TIC-4F

$wt\%_{D:A}$	$\mu_h [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$		$\mu_e [\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
1:1	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}	0.3×10^{-4}
1:1.5	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-4}	1.6×10^{-4}	0.4×10^{-4}
1:2	6.1×10^{-4}	0.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	0.4×10^{-4}

La tendance reste la même par rapport aux valeurs obtenues en SCLC : augmenter la proportion en 4TIC-4F a pour effet de diminuer μ_h et d'augmenter μ_e . Cependant, μ_h est plus élevée ici par rapport aux mesures en SCLC. Ainsi, on peut supposer qu'en mélange binaire avec le 4TIC-4F, le PTQ10 s'organise mieux dans la direction parallèle au substrat (*edge-on*) : le transport des trous devient anisotrope par rapport au PTQ10 seul.

- Bilan

Ces analyses de mobilité montrent que ces matériaux sont capables de donner de meilleures performances, bien qu'ils donnent déjà un rendement de l'ordre de 8.4 %. En effet, la mobilité de trous verticale est faible et les mobilités sont déséquilibrées ($\mu_e/\mu_h > 2.5$). Ceci peut expliquer le FF modéré obtenu dans ces conditions.

4.2.4 Influence de la méthode de dépôt du MoO₃

Comme expliqué en section 2.2.3 du chapitre I, des effets d'ombrage et la présence de MoO₃ entre l'ITO et l'argent au niveau des prises de contact sont des phénomènes susceptibles de diminuer les performances et la reproductibilité des résultats. L'épaisseur de l'HTL MoO₃ ainsi que le lot peuvent également impacter les résultats. Dans cette mesure, une optimisation de la méthode de dépôt du MoO₃ a été menée dans le cadre de ces travaux afin de renforcer le procédé de fabrication. Les résultats sur le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F ($wt\%_{D:A} = 1:2$) sont présentés ci-dessous :

Tableau 15 : Optimisation du procédé de fabrication des OSC avec le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F

Lot	MoO ₃		V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]	R _{série} [Ω]
	L [nm]	Evaporation						
Neyco1	10	Masque	0.74 ± 0.01	18.5 ± 0.3	0.53 ± 0.02	7.2 ± 0.1	7.8	50 ± 4
Neyco1	7	Masque	0.73 ± 0.01	19.1 ± 0.5	0.53 ± 0.01	7.4 ± 0.1	7.8	50 ± 2
Aldrich	7	Masque	0.75 ± 0.01	18.3 ± 0.2	0.56 ± 0.01	7.7 ± 0.2	7.9	58 ± 13
Aldrich	7	Pleine plaque	0.76 ± 0.02	18.0 ± 0.2	0.58 ± 0.02	7.9 ± 0.3	8.3	45 ± 5
Neyco2	7	Pleine plaque	0.77 ± 0.01	20.2 ± 0.2	0.60 ± 0.01	9.3 ± 0.2	9.5	37 ± 1

Paramètres expérimentaux : $T_{\text{ence}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_w = 34 \text{ mg.mL}^{-1}$, $a = 3 \text{ s}$, $v = 750 \text{ RPM}$, $t = 60 \text{ s}$, $wt\%_{D:A} = 1:2$, simulateur solaire Xénon

Ces optimisations ont permis de gagner environ 2 % de rendement, en particulier grâce à une augmentation en V_{oc} et en FF. Dans cette mesure, ces paramètres de fabrication ont été gardés pour l'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce manuscrit.

4.2.5 Influence de la température ambiante sur le rendement

Il est connu que la température ambiante influe sur les performances des cellules solaires organiques.^[35] Pour évaluer ce phénomène, une cellule de type PTQ10:4TIC-4F a été mesurée à température ambiante (~25 °C) et à environ 50 °C (chauffage avec un chauffage d'appoint). La V_{oc} passe alors de 0.77 à 0.74 V, la J_{sc} de 19.0 à 19.5 mA.cm⁻², et le FF de 0.55 à 0.62. Ce comportement est relié à la mobilité dépendante de la température^[35] : les charges se déplacent plus vite lorsque la température augmente, ce qui fait augmenter le FF et la J_{sc}. De plus, le désordre énergétique augmente à fortes températures, ce qui diminue la V_{oc}. Ainsi, il est important de contrôler la température ambiante lors de la mesure. La source lumineuse a tendance à générer de la chaleur, ce qui peut compromettre la mesure si l'échantillon reste trop longtemps exposé, celui-ci pouvant chauffer. Ainsi, chaque mesure est réalisée avec un faible nombre de points (70 points) afin de limiter le temps passé sous la lampe.

4.2.6 Recuit thermique et température de solution

- Recuit thermique (Thermal Annealing, TA)

Le TA permet d'éliminer les éventuelles traces résiduelles de solvant et d'optimiser la morphologie de la BHJ. Pour une potentielle industrialisation, ce traitement doit être relativement court (< 15 min) et ne doit pas excéder 120 °C pour un film plastique tendu lors de l'enduction R2R. En effet, un temps de recuit trop élevé augmente l'empreinte carbone de la production et un recuit à forte température est susceptible d'endommager le substrat. Dans

un premier temps, un TA à 100 °C pendant 5 minutes a été réalisé. Le Tableau 16 présente les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que la section précédente :

Tableau 16 : Influence du recuit thermique sur le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F

TA	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
Sans	0.77 ± 0.01	19.4 ± 0.1	0.59 ± 0.01	8.8 ± 0.1	8.9
100 °C	0.76 ± 0.01	19.6 ± 0.1	0.61 ± 0.01	9.0 ± 0.1	9.2

Ainsi, le recuit permet d'améliorer légèrement les performances. Cette amélioration étant faible, il a été décidé de ne pas travailler sur l'optimisation de la température et du temps de recuit. Ce résultat montre également que le recuit n'est pas un prérequis pour obtenir de bonnes performances avec ce système. L'industriel est donc libre de ne pas en réaliser. A l'échelle laboratoire, il a été maintenu en vue de tirer le potentiel maximal du système.

L'influence d'éventuels additifs tels que le DPE, le 1,8-diiodooctane (DIO), le 1-méthyl-naphthalène ou encore le 1-chloronaphthalène (CN) n'a pas été testée : bien que susceptibles d'améliorer la morphologie de la BHJ – et donc les performances –, ces additifs à hauts points d'ébullition restent dans la couche active après le dépôt, même après un recuit. Ces résidus sont alors susceptibles d'être source d'instabilité et complexifient l'étude des mélanges ternaires.^[222]

- Effet de la température de l'encre

Comme détaillé en section 4.1.1 de ce chapitre, le PTQ10 est susceptible de plus ou moins s'agréger lorsque la température change, même si l'effet n'est pas aussi prononcé qu'avec le PBDB-T. Ainsi, des OSC ont été fabriquées à partir d'une même solution chauffée à différentes températures. Cette solution a tout d'abord été chauffée la nuit à 70 °C afin d'assurer une dissolution totale. Ensuite, la température d'agitation a été modifiée au moins 30 minutes entre chaque dépôt. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (mêmes conditions expérimentales que la section précédente) :

Tableau 17 : Influence de la température de la solution de PTQ10:4TIC-4F sur les performances

T _{solution}	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
25 °C	0.76 ± 0.01	19.4 ± 0.1	0.62 ± 0.01	9.0 ± 0.1	9.2
50 °C	0.76 ± 0.01	19.4 ± 0.1	0.62 ± 0.01	9.1 ± 0.1	9.1
70 °C	0.76 ± 0.01	19.6 ± 0.1	0.61 ± 0.01	9.0 ± 0.1	9.2
90 °C	0.76 ± 0.01	19.4 ± 0.1	0.61 ± 0.01	9.0 ± 0.1	9.1

Il apparaît donc que la température de la solution a une influence négligeable sur les performances. Ceci est rassurant pour envisager un procédé à l'échelle industrielle. Pour la suite, la solution a été maintenue à 70 °C.

4.2.7 Influence de l'épaisseur de la couche active et phénomène d'interférences

- Mise en évidence d'interférences par spectroscopie de réflexion

Dans les conditions expérimentales précédentes, l'épaisseur de la couche active est d'environ 200 nm. La mesure de l'EQE a mis en évidence des pics présents à faibles longueurs d'onde (350 – 400 nm). Ces pics ne correspondent pas au spectre UV-vis, comme présenté sur la Figure 87. Ainsi, il a été décidé de mesurer le spectre de réflexion de cette couche à 200 nm. Pour ce faire, un empilement de type ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que les OSC, sauf que l'argent a été évaporé sur toute la surface. Un empilement de référence de type ITO/ZnO/PMMA/MoO₃/Ag a également été réalisé (*cf* Chap. I section 4.2.5 pour le protocole de mesure). Le PMMA a été déposé par *spin coating* à partir d'une solution à 43 mg.mL⁻¹ dans le CB à 800 RPM, donnant une épaisseur d'environ 200 nm, similaire à celle de la couche active. La Figure 87 montre l'EQE des cellules solaires à base de PTQ10:4TIC-4F superposé à l'UV-vis et au spectre de réflexion de cette couche active (200 nm) :

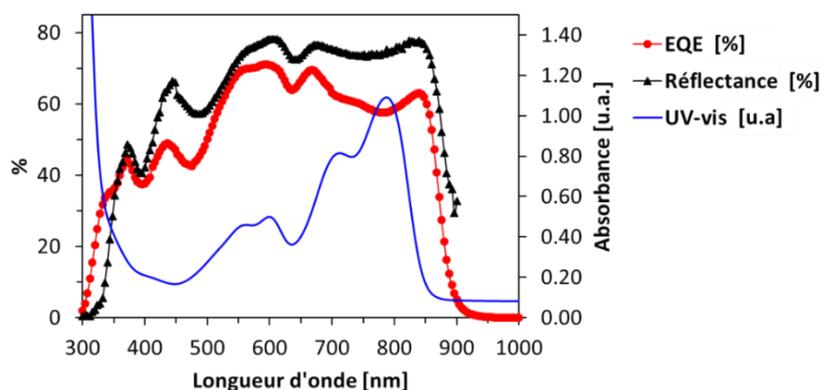


Figure 87 : EQE, UV-vis et spectre de réflexion de la CA PTQ10:4TIC-4F (wt%D:A = 1:2) d'épaisseur 200 nm

Le spectre de réflexion présente la même allure que l'EQE, expliquant ainsi ces pics à faibles longueurs d'ondes. Ceci permet d'avancer l'hypothèse d'interférences constructives entre les rayons incidents et les rayons réfléchis par l'électrode d'argent. Ce phénomène a de plus été montré en OPV, notamment par X. Ma *et al.* avec le mélange ternaire PBDB-T:INPIC-4F:MeIC1.^[44] Ce phénomène permet donc un gain en J_{SC} . Cependant, il faut garder à l'esprit que ce gain sera perdu si l'électrode supérieure n'est pas réfléchissante, ce qui est le cas des modules d'ASPF où l'argent réfléchit moins car il est déposé par voie liquide (sérigraphie). De plus, beaucoup de modules ASCA sont à base de grille d'argent, ce qui supprime les effets de réflexions.

- Variation des performances en fonction de l'épaisseur de la couche active

Comme présenté en section 5.3 du Chap. I, une couche active doit être peu sensible aux variations d'épaisseur pour être industrialisable. Il est donc nécessaire de mesurer l'influence de son épaisseur sur le rendement. Pour ce faire, plusieurs dispositifs ont été fabriqués à base de ce mélange binaire à vitesse de rotation similaire en variant la concentration totale de l'encre c_w . Les résultats sont présentés dans le Tableau 18 :

Tableau 18 : Performances des OSC à base de PTQ10:4TIC-4F en variant l'épaisseur de CA

c_w [mg.mL ⁻¹]	Epaisseur CA [nm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
28	111 ± 1	0.77 ± 0.01	19.6 ± 0.4	0.62 ± 0.01	9.3 ± 0.2	9.6
34	152 ± 12	0.76 ± 0.01	19.8 ± 0.2	0.54 ± 0.01	8.0 ± 0.2	8.3
40	233 ± 6	0.75 ± 0.01	18.7 ± 0.4	0.46 ± 0.01	6.5 ± 0.2	6.9

Le PCE baisse drastiquement en augmentant l'épaisseur de la couche active, surtout à environ 230 nm. C'est le FF qui subit les pertes les plus importantes, en passant de 0.62 à 110 nm à 0.46 à 230 nm. Ce phénomène est potentiellement lié à l'augmentation des recombinaisons bimoléculaires dans la CA et aux mobilités fortement déséquilibrées. La stratégie des mélanges ternaires a été adoptée afin de pallier ce phénomène (résultats présentés dans la chapitre IV).

4.2.8 Variation des performances avec différents lots de PTQ10

Comme présenté en section 3.3 de ce chapitre, les performances en OPV peuvent être dépendantes du lot de polymère utilisé. En particulier, la masse molaire et la polydispersité doivent être contrôlées, même pour les mélanges binaires avec des NFA, comme l'ont montré Xiong *et al.* en variant la masse molaire du polymère PBT1-C en mélange binaire avec l'accepteur ITCPTC.^[223] Plusieurs lots de PTQ10 ont été reçus au cours de cette étude. Une série bilan a été réalisée avec ce mélange binaire, en comparant l'ensemble des lots de PTQ10 reçus. L'ensemble de leurs caractéristiques ainsi que les performances obtenues sont présentés dans le Tableau 19 :

Tableau 19 : Variation des performances en OSC du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F en fonction du lot de PTQ10

Fournisseur	Lot	M_w [kg.mol ⁻¹]	PDI	Autres infos	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
1-Materials	A	45.8	2.2		0.77 ± 0.01	20.7 ± 0.1	0.59 ± 0.01	9.3 ± 0.1
1-Materials	B	46	2.2		0.77 ± 0.01	20.9 ± 0.1	0.64 ± 0.01	10.2 ± 0.1
1-Materials	C	31	1.4		0.76 ± 0.01	20.1 ± 0.2	0.60 ± 0.01	9.1 ± 0.2
1-Materials	D	47	2.3	Repurifié	0.77 ± 0.01	20.4 ± 0.2	0.60 ± 0.01	9.3 ± 0.3
1-Materials	E	~46	/		0.76 ± 0.01	7.0 ± 0.1	0.46 ± 0.01	2.4 ± 0.1
1-Materials	F	~46	/	Pas d'agrégation	0.77 ± 0.01	19.6 ± 0.4	0.62 ± 0.01	9.3 ± 0.2
1-Materials	G	Elevée	/	Agrégation partielle	0.77 ± 0.01	19.9 ± 0.1	0.65 ± 0.01	10.0 ± 0.1
1-Materials	H	Faible	/	Pas d'agrégation	0.78 ± 0.01	16.7 ± 0.1	0.60 ± 0.01	7.8 ± 0.2
1-Materials	I	/	/		0.73 ± 0.01	20.8 ± 0.1	0.61 ± 0.01	9.3 ± 0.1
1-Materials	J	~46	/		0.76 ± 0.01	21.0 ± 0.3	0.64 ± 0.01	10.3 ± 0.4
1-Materials	K	~46	/		0.73 ± 0.01	18.7 ± 0.1	0.44 ± 0.01	6.1 ± 0.1
Brilliant Matters	L	60.5	2.8		0.80 ± 0.01	20.1 ± 0.1	0.58 ± 0.01	9.3 ± 0.1
1-Materials	M	~95	/	Changement du procédé de synthèse	0.77 ± 0.01	19.3 ± 0.1	0.70 ± 0.01	10.4 ± 0.1
1-Materials	N	~95	/		0.77 ± 0.01	20.2 ± 0.1	0.67 ± 0.01	10.4 ± 0.2
1-Materials	O	96	2.7		0.78 ± 0.01	18.9 ± 0.1	0.72 ± 0.01	10.6 ± 0.2

La plupart des lots donnent un rendement de conversion qui dépasse 9 %, ce qui est satisfaisant et montre une faible variation d'un lot à un autre de PTQ10. En particulier, les derniers lots synthétisés par 1-Matériaux sont plus performants et reproductibles. Des différences de paramètres photovoltaïques existent toutefois d'un lot à un autre et peuvent être directement corrélées aux propriétés du PTQ10 :

- Les lots de forte masse molaire (M_w) semblent donner les meilleurs performances (lots M, N et O), en accord avec la littérature : une forte M_w permet d'améliorer la cristallinité (et donc la qualité des chemins de percolation) d'un polymère mélangé avec un NFA. Ceci améliore potentiellement la mobilité des trous, et donc le FF.^[223] Le masse molaire n'est cependant pas le seul facteur pouvant influencer sur les performances en OPV : un indice de polydispersité (PDI) trop élevé et/ou une impureté, par exemple, peuvent affecter les performances. Ceci pourrait expliquer le faible rendement obtenu avec le lot E, par exemple.
- La V_{OC} varie de 0.73 V (lot I) à 0.80 V (lot L), ce qui montre que la HOMO du PTQ10 peut varier d'un lot à un autre de PTQ10. Des analyses de CV pourraient corréler cette hypothèse.
- La repurification du PTQ10 ainsi que sa capacité à s'agréger semblent avoir une influence négligeable sur les performances.

Ces résultats renforcent l'intérêt que peut susciter le PTQ10 pour un industriel tel qu'ASPF.

4.2.9 Bilan de ce mélange binaire

Ces travaux ont donné naissance à un nouveau mélange binaire photoactif pour l'OPV déposé en conditions semi-industrielles : PTQ10:4TIC-4F. Celui-ci présente un rendement de conversion énergétique d'environ 9.3 % en solvant non-halogéné avec une J_{SC} de l'ordre de 20 mA.cm⁻². Un recuit est appliqué mais n'est pas requis pour obtenir un rendement de l'ordre de 9 %. De plus, cette couche active ne subit pas de post-traitement lourd et est très faiblement dépendante à la température de la solution, atouts pour l'enduction en R2R. Enfin, des variations non négligeables de performances ont été observées pour les premiers lots de PTQ10, mais les derniers lots ont tous été satisfaisants, ce qui montre que sa synthèse est maintenant maîtrisée par les fournisseurs. Cependant, la mobilité des trous et des électrons n'est pas équilibrée, ce qui est potentiellement responsable d'une chute importante de FF à forte épaisseur de couche. La V_{OC} est également modeste (0.77 V). Ainsi, ce mélange binaire a été sélectionné pour une étude en mélange ternaire, dans le but d'améliorer la V_{OC} et le FF, en particulier à forte épaisseur de couche. Cette étude est présentée dans le Chapitre IV de ce manuscrit (section 3.2).

4.3 Etude d'autres accepteurs non-fullerène avec le PTQ10

De nombreux accepteurs non-fullerène sont reportés dans la littérature et leur développement est en pleine croissance, comme discuté dans le chapitre II. Des NFA connus, dont les niveaux énergétiques reportés sont adaptés à ceux du PTQ10 (*i.e.* HOMO < -5.54 eV et LUMO < -2.98 eV) et dont le spectre d'absorption est complémentaire à celui du PTQ10 ont été sélectionnés pour développer d'autres mélanges binaires à base de PTQ10. Dans un premier temps, deux accepteurs d'unité centrale IDTT ont été retenus : l'IT-4F et l'ITIC-Th. Dans un second temps, l'accepteur Y6 de type A-D-A'-D-A, fortement mis en avant dans la littérature récente en OPV, a été testé.

4.3.1 Mélanges binaires avec l'ITIC-Th et l'IT-4F

- Propriétés optiques et électroniques

La figure suivante présente les structures, les spectres d'absorption (mesurés en film et en solution), les E_{g_opt} et les niveaux énergétiques issus de la littérature de ces deux accepteurs :

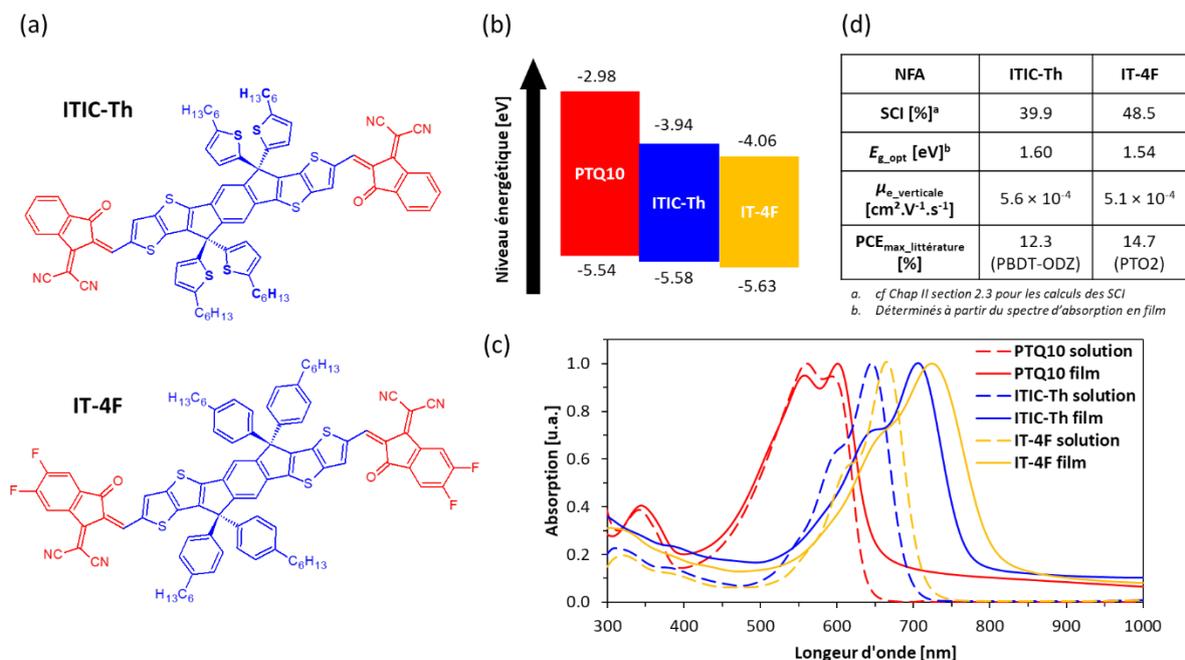


Figure 88 : Propriétés de l'ITIC-Th et de l'IT-4F : (a) Structures, (b) Niveaux énergétiques issus de mesures CV de la littérature, (c) Spectres d'absorption en solution (TMB, 10^{-6} M) et en film et (d) SCI, E_{g_opt} , mobilités verticales et PCE records reportés dans la littérature^{[128][224][95][146]}

La LUMO élevée de l'ITIC-Th (-3.94 eV)^[224] peut permettre au mélange binaire PTQ10:ITIC-Th d'atteindre des V_{OC} élevées, mais son spectre d'absorption limite la J_{SC} . A contrario, l'IT-4F absorbe dans les longueurs d'onde plus élevées, ce qui peut permettre d'atteindre de hauts J_{SC} avec une V_{OC} toutefois plus faible qu'avec l'ITIC-Th. Tout comme pour le 4TIC-4F, un déplacement bathochrome important est observé entre les spectres en film et en solution (62 nm pour l'ITIC-Th et 56 nm pour l'IT-4F) témoignant de leur capacité à s'organiser en film mince.

- Performances photovoltaïques

Les performances obtenues avec ces deux mélanges binaires sont présentées dans le tableau ci-dessous (le lot L de PTQ10 a été utilisé ici, cf section 4.2.8) :

Tableau 20 : Performances des OSC de type PTQ10:IT-4F dans différents solvants et wt%D:A

NFA	Solvant	wt%D:A	L [nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
ITIC-Th	TMB	1:1	140 ± 5	0.98 ± 0.01	14.1 ± 0.4	0.58 ± 0.01	8.1 ± 0.1	8.1
	TMB	1:1	114 ± 4	0.92 ± 0.01	15.7 ± 0.4	0.67 ± 0.02	9.7 ± 0.3	10.0
	O-xylène	1:1	167 ± 13	0.93 ± 0.01	16.1 ± 0.1	0.63 ± 0.01	9.5 ± 0.1	9.9
IT-4F	Mésitylène	1:1	110 ± 11	0.94 ± 0.01	15.0 ± 0.3	0.68 ± 0.02	9.6 ± 0.3	9.9
	Mésitylène	1.5:1	117 ± 1	0.95 ± 0.01	14.7 ± 0.1	0.64 ± 0.01	8.9 ± 0.1	8.7
	Mésitylène	1:1.5	118 ± 2	0.87 ± 0.02	13.0 ± 0.6	0.70 ± 0.03	7.9 ± 0.7	8.1

Paramètres expérimentaux : T_{encr} = 70 °C, C_w = 24 mg.mL⁻¹, v = 750 RPM, a = 3 s, t = 60 s, simulateur solaire Xénon

Ces résultats sont en accord avec les niveaux énergétiques : la V_{oc} du mélange binaire PTQ10:ITIC-Th est particulièrement élevée mais sa J_{sc} est modeste. A noter que la solubilité de l'ITIC-Th dans le TMB (et dans d'autres solvants non-chlorés, cf annexe) est limitée : au-delà de 15 mg.mL⁻¹, des grains apparaissent sur le substrat, même en chauffant davantage la solution ou en chauffant les embouts des pipettes avant le prélèvement. Ainsi, il a été difficile de déterminer le potentiel de ce mélange binaire en couche plus épaisse. L'IT-4F, quant à lui, s'est avéré être plus soluble en solvants non-chlorés (cf annexe). Plusieurs ratios et solvants ont été testés, montrant des rendements supérieurs à 8% dans toutes les conditions. La V_{oc} de ce mélange binaire est très satisfaisante, même si elle est légèrement inférieure à celle de PTQ10:ITIC-Th. De meilleurs J_{sc} et FF ont été obtenus avec l'IT-4F, donnant ainsi un meilleur rendement. Les spectres EQE de ces deux mélanges binaires sont présentés ci-dessous :

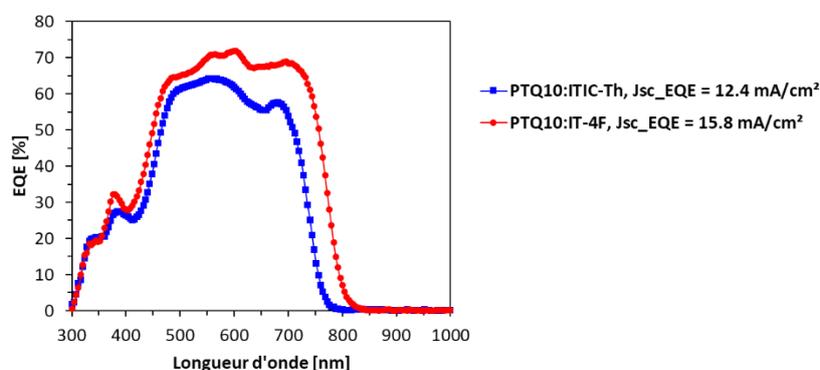


Figure 89 : Spectre d'EQE des mélanges binaires PTQ10:ITIC-Th et PTQ10:IT-4F ainsi que les J_{sc} calculées

Ils montrent que la J_{sc} plus élevée du mélange binaire PTQ10:IT-4F par rapport à PTQ10:ITIC-Th est liée à une absorption à des plus grandes longueurs d'onde, mais pas seulement : l'EQE de PTQ10:IT-4F est meilleur que celui de PTQ10:ITIC-Th. Ceci montre que la morphologie de la BHJ de ce mélange binaire est moins favorable. Ces deux accepteurs ont toutefois été retenus pour l'étude de mélanges ternaires (Chapitre IV). En effet, ils peuvent améliorer la V_{oc} de mélanges binaires à V_{oc} modeste, surtout l'ITIC-Th. De plus, le spectre d'absorption de ce dernier est complémentaire à celui des NFA qui absorbent à des grandes longueurs d'onde, ce qui est susceptible d'améliorer conjointement la J_{sc} de tels mélanges binaires.

4.3.2 Etude du mélange binaire PTQ10:Y6

- Propriétés optiques et électroniques

L'Y6^[107] (ou BTP-4F^[225] ou BTPPT-4F^[87]) est l'accepteur non-fullerène donnant les meilleures performances en mélange binaire actuellement en OPV (18.2 % avec le D18).^[82] Comme présenté dans le chapitre II, il est de type A-DA'D-A, nouvelle classe d'accepteurs qui a émergé en 2019. Ses propriétés sont présentées dans la figure ci-dessous :

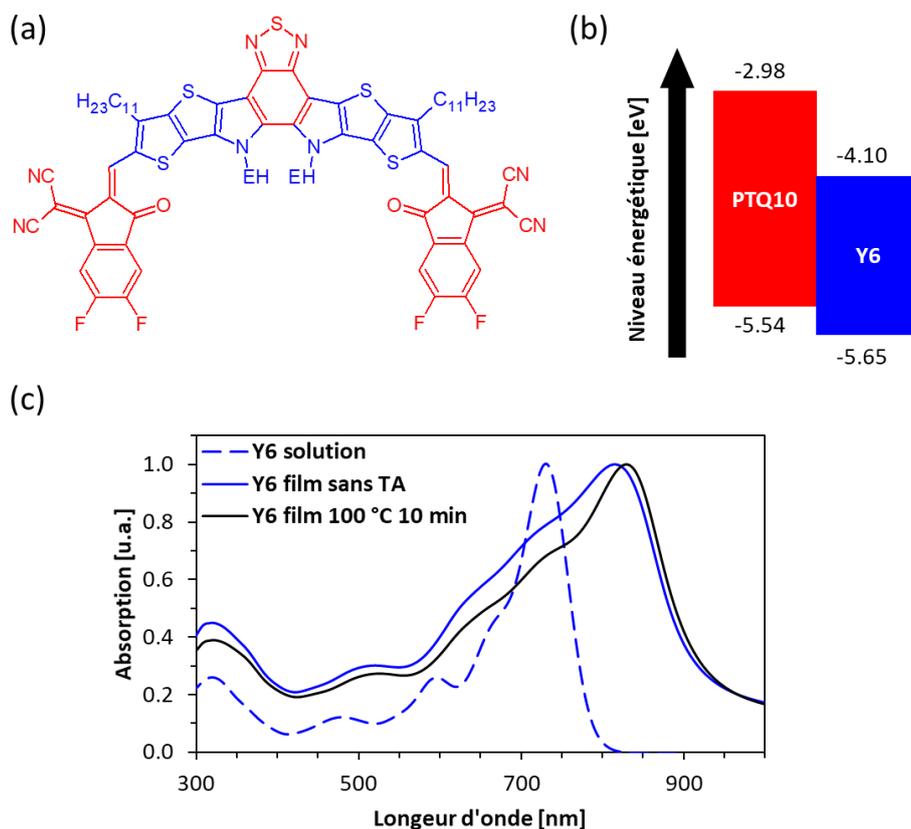


Figure 90 : Propriétés de l'Y6 : (a) Structure, (b) Niveaux énergétiques issus de mesures en CV de Yuan et al, et (c) Absorption en solution (10^{-6} M dans le CF) et en film sur quartz avec et sans recuit (dépôt en dynamique à partir d'une solution d'Y6 dans le CF)^[107]

Sa bande interdite optique, déterminée à partir du spectre d'absorption, est de 1.33 eV, ce qui est similaire à celui du 4TIC-4F. Sa LUMO est cependant moins profonde (-4.21 eV pour le 4TIC-4F et -4.10 eV pour l'Y6), ce qui permet potentiellement d'obtenir une V_{OC} supérieure au 4TIC-4F. Il s'est montré soluble dans plusieurs solvants non-halogénés tels que le TMB ou le toluène (cf annexe). Son spectre UV-vis en film et en solution (Figure 90) montre qu'il s'organise fortement lorsqu'il est déposé : son maximum d'absorption subit un déplacement bathochrome de 84 nm. De plus, son spectre UV-vis change lorsque le film est recuit : un léger déplacement bathochrome de 12 nm est observé après recuit et l'allure du spectre est modifiée. Cela suggère que le recuit permet à l'Y6 de s'organiser et qu'il devient plus cristallin.

- Performances en cellule solaire organique

Qiu *et al.* ont montré que le mélange binaire PTQ10:Y6 peut atteindre un rendement de conversion de 14.5 % lorsqu'il est déposé à partir de chloroforme (CF) avec 0.5 % de 1-chloronaphtalène (CN) comme additif.^[226] Wu *et al.* ont même atteint 16.5 % en utilisant le 1,8-diiodooctane (DIO) comme additif. Ce dernier étant connu pour générer des problèmes de stabilité dans certains systèmes,^[222] il a été décidé dans un premier temps d'utiliser le système CF:CN pour déposer cette couche active. Ensuite, des essais de remplacement du CF par un solvant non-halogéné ont été menés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21 (le lot de PTQ10 utilisé ici est le lot F, voir section 4.2.8) :

Tableau 21 : Performances des OSC de type PTQ10:Y6

	Solvant	Epaisseur [nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	PCE _{max} [%]
Qiu <i>et al.</i>^[226]	CF+CN	105	0.84 ± 0.01	24.7 ± 0.3	0.70 ± 0.01	14.5 ± 0.3	15.0
	CF+CN ^(a)	179 ± 4	0.83 ± 0.01	21.7 ± 0.2	0.61 ± 0.02	10.9 ± 0.2	11.2
Fabrication IMS	CF ^(b)	130 ± 8	0.83 ± 0.01	20.8 ± 0.2	0.58 ± 0.02	9.9 ± 0.2	10.1
	Toluène ^(c)	142 ± 4	0.75 ± 0.01	12.0 ± 0.2	0.45 ± 0.01	4.1 ± 0.1	4.1
	TMB ^(d)	163 ± 11	0.76 ± 0.01	12.8 ± 0.3	0.57 ± 0.02	5.5 ± 0.3	5.7

(a) $T_{\text{encres}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h puis $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1h, $c_w = 26\text{ mg.mL}^{-1}$, $v = 3000\text{ RPM}$ (dépôt dynamique), $\text{wt}\%_{\text{D:A}} = 1:1.2$, recuit $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 min après dépôt, simulateur solaire Xénon

(b) $T_{\text{encres}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h puis $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1h, $c_w = 29\text{ mg.mL}^{-1}$, $v = 2500\text{ RPM}$ (dépôt dynamique), $\text{wt}\%_{\text{D:A}} = 1:1$, sans recuit, simulateur solaire Xénon

(c) $T_{\text{encres}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_w = 24\text{ mg.mL}^{-1}$, $v = 700\text{ RPM}$, $\text{wt}\%_{\text{D:A}} = 1:1$, sans recuit, simulateur solaire Xénon

(d) $T_{\text{encres}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_w = 24\text{ mg.mL}^{-1}$, $v = 1500\text{ RPM}$ (dépôt dynamique), $\text{wt}\%_{\text{D:A}} = 1:1.3$, sans recuit, simulateur solaire Xénon

Plusieurs éléments peuvent alors être discutés :

- Les performances de la littérature n'ont pas été reproduites avec succès : en particulier, la J_{SC} et le FF sont inférieurs. Le procédé semble ici avoir une forte incidence : le dépôt réalisé en dynamique est sensible à la température ambiante et à la manière dont l'opérateur dépose la couche, le séchage étant quasi-instantané. La modification du $\text{wt}\%_{\text{D:A}}$ de 1:1 à 1:1.2, le recuit et l'ajout de CN semblent, quant à eux, n'améliorer que légèrement les performances. Ces conditions ont été conservées pour les dépôts à base de chloroforme.
- Les premiers tests en solvant non-halogénés ont donné de faibles performances. Le film déposé à partir du toluène présentait un caractère diffusif et rugueux, suggérant la présence de macrocristaux (taille estimée de l'ordre du μm). Ces derniers ont effectivement été observés au microscope optique (Figure 91). Le dépôt à partir de 1,2,4-triméthylbenzène, quant à lui, a un aspect homogène et régulier.

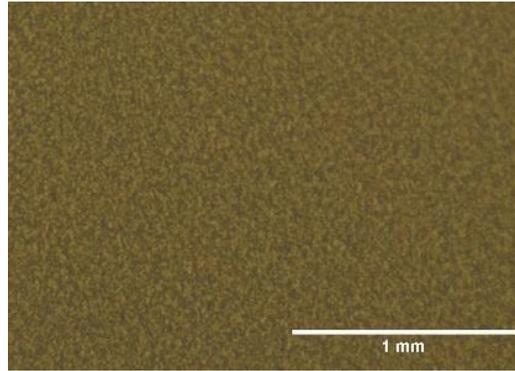


Figure 91 : Microscopie optique du mélange binaire PTQ10:Y6 déposé à partir du toluène

Ainsi, ce mélange binaire semble fortement dépendant des conditions expérimentales, contrairement aux autres NFA testés. Le dépôt réalisé à partir du TMB étant homogène, les faibles performances observées ne sont pas liées à la qualité du film. Cette différence provient donc de la morphologie de la BHJ, qui change selon le solvant utilisé. Ainsi, les spectres UV-vis de ces mélanges binaires ont été mesurés (Figure 92) :

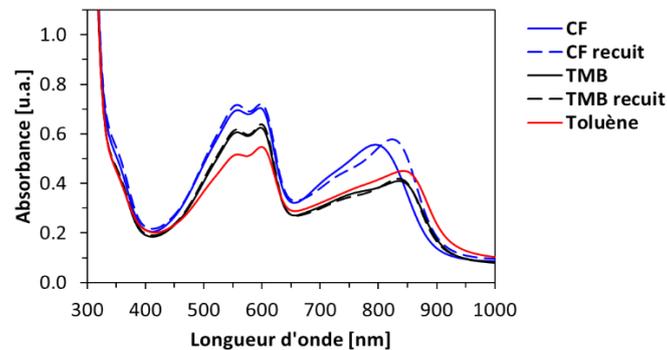
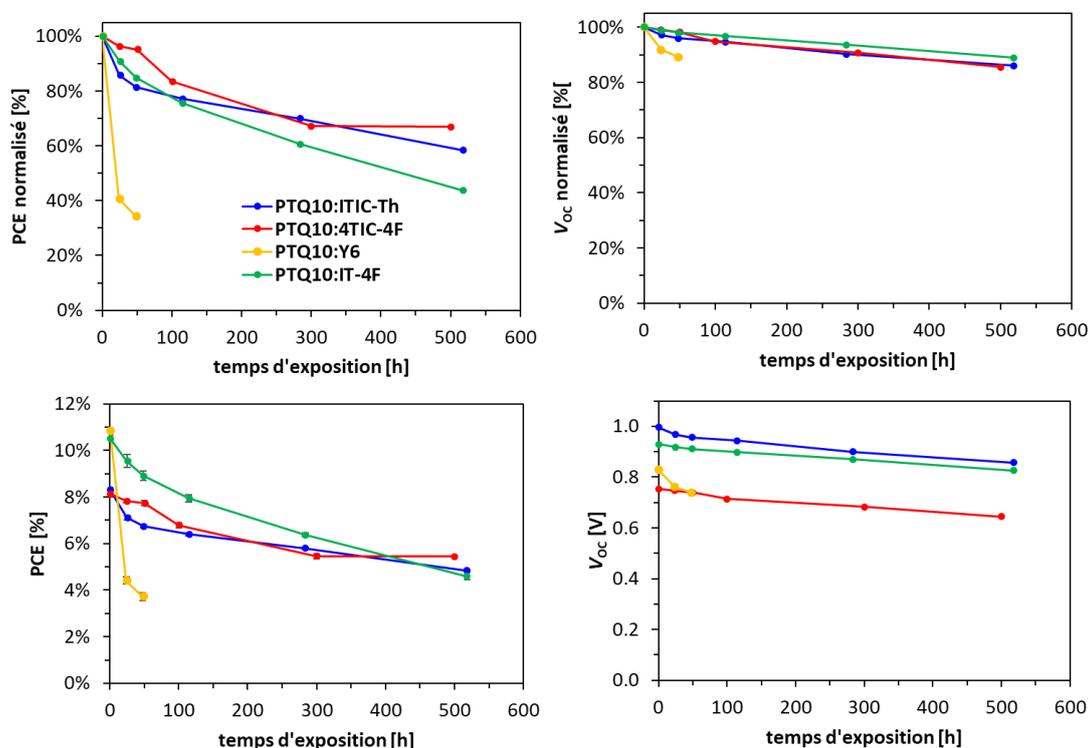


Figure 92 : UV-vis du mélange binaire PTQ10:Y6 déposé avec différents solvants avec et sans recuit à 120 °C pendant 5 min

Pour le dépôt à partir du CF, le recuit conduit à un déplacement bathochrome du signal correspondant à l'Y6 (λ_{\max} augmente de 796 à 824 nm). Tout comme en film seul, le recuit permet d'améliorer l'organisation de l'Y6 dans la BHJ. A contrario, lorsque la couche est déposée à partir du TMB ou du toluène, le signal présente ce décalage sans recuit. Il est donc déjà organisé dans la BHJ. Il peut donc être supposé qu'un dépôt à partir du toluène ou du TMB induit des trop gros domaines dans la BHJ, réduisant ainsi la J_{sc} . Ainsi, bien que donnant des performances très satisfaisantes, la morphologie de cette couche semble fortement dépendante du solvant utilisé, ce qui conduit à une grande variation des performances. Ces résultats sont cohérents avec la littérature : en mélange binaire avec le PM6, l'Y6 donne un rendement de conversion de 15.7 % déposé à partir de CF+CN, mais il chute à 3.7 % lorsque le solvant est remplacé par du THF.^{[107][227]} Des rendements tout aussi faibles ont été obtenus dans la littérature avec d'autres solvants non-halogénés.^[227] Afin de pouvoir réaliser des cellules performantes avec l'Y6, il serait nécessaire de modifier ses chaînes terminales et/ou de changer le polymère, comme l'ont montré L. Hong *et al.* par exemple.^[227] Explorer d'autres solvants à l'aide des paramètres de solubilité de Hansen pourrait également être envisagé pour ce mélange binaire.^[51] Ce travail n'étant pas l'objet de la thèse, le chloroforme a été conservé pour l'étude de mélanges ternaires à base d'Y6.

4.4 Etude de la photostabilité

Comme discuté en section 5.2 du Chap. I, la photostabilité d'une cellule solaire organique est essentielle. Dans cette mesure, la photostabilité des OSC binaires développées a été mesurée pendant 500 h. Pour ce faire, elles ont été irradiées dans une enceinte de vieillissement (QSUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1) pendant une durée contrôlée avec une lampe de type xénon ($T = 50\text{ °C}$, $P_{in} = 100\text{ mW.cm}^{-2}$). Un filtre coupant les UV ($\lambda < 380\text{ nm}$) a été placé au-dessus des cellules car les modules ASCA[®] en sont équipés afin d'améliorer leur durée de vie. En effet, les rayons UV participent peu à la photoconversion en OPV et leur forte énergie dégrade les différentes couches de l'empilement.^[228] Les résultats sont présentés dans la Figure 93 (le tableau des valeurs est disponible en annexe, à noter que la J_{sc} du mélange binaire PTQ10:IT-4F a été meilleure que les valeurs présentées dans le Tableau 20) :



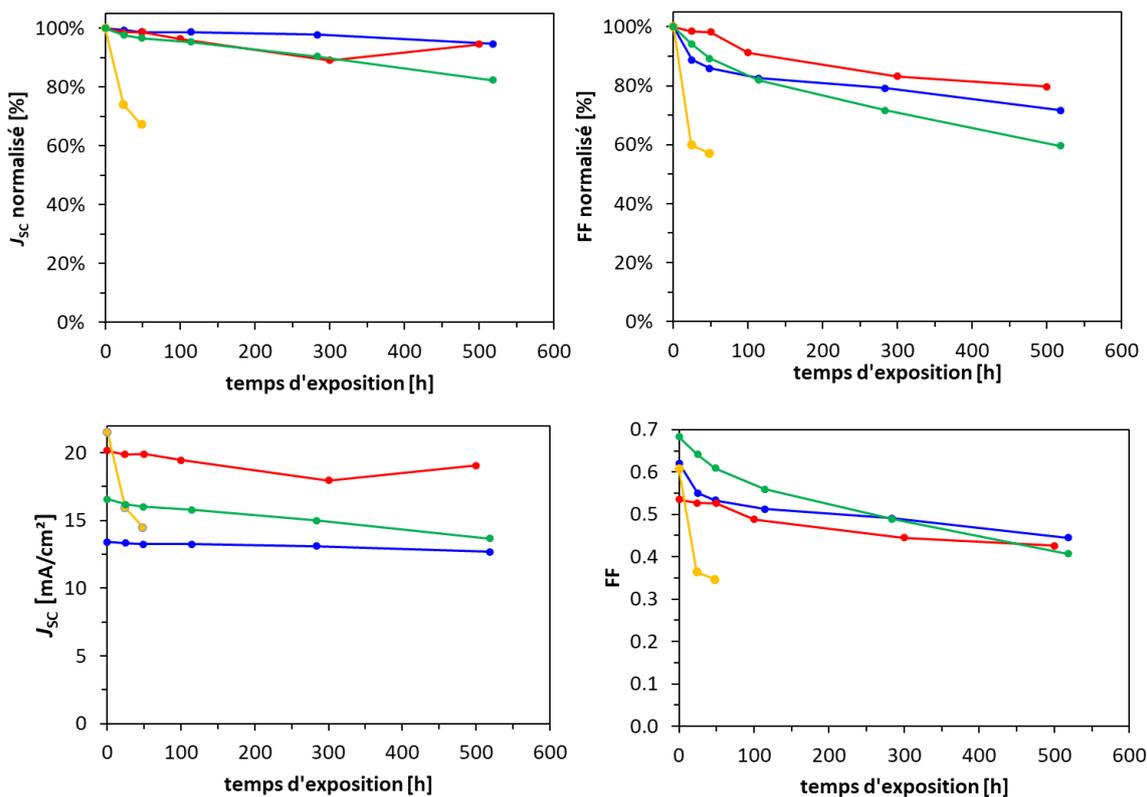


Figure 93 : Evolution des paramètres photovoltaïques des mélanges binaires étudiés en fonction du temps d'irradiation

Ces résultats montrent que les mélanges binaires à base de PTQ10 ne sont pas assez photostables pour envisager un transfert industriel. La couche active PTQ10:Y6 subit une baisse de PCE particulièrement sévère après 48 h d'irradiation (perte d'environ 65 %). Les autres mélanges binaires, quant à eux, subissent une perte en PCE moins importante après 500 h d'irradiation. Le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F subit une perte d'environ 35 %, soit la moins élevée parmi ces mélanges binaires. Ces baisses de performances peuvent être causées par une modification de la morphologie, une mauvaise compatibilité avec les interfaces ou une instabilité intrinsèque des semi-conducteurs organiques (*cf* section 5.2 du Chap. I). La stratégie des mélanges ternaires a été menée sur ces mélanges binaires dans le but d'améliorer les performances et la photostabilité. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

5. Conclusion du chapitre III

Le PTQ10 s'est avéré plus prometteur que le DT-PDPP2T-TT pour l'étude des mélanges ternaires en termes de PCE initial et de compatibilité avec le procédé de production d'ASPF. En effet, des rendements de conversion supérieurs à 8 % ont été obtenus en mélange binaire avec plusieurs accepteurs et en solvant non-halogéné (sauf pour l'Y6), comme le montre la Figure 94 :

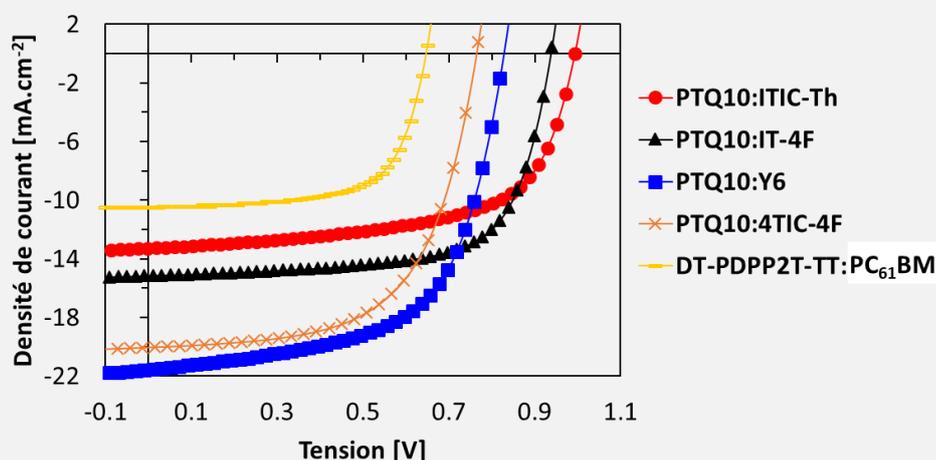


Figure 94 : Bilan des mélanges binaires développés au cours de cette étude

Ces mélanges binaires ont chacun différents atouts et limitations. Dans l'ensemble, leurs performances initiales sont satisfaisantes, mais ont un paramètre photovoltaïque limitant. De plus, la photostabilité est à améliorer. La stratégie des mélanges ternaires a ainsi été adoptée afin d'améliorer ces points. Les caractéristiques des mélanges binaires étudiés sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Bilan des atouts et des points à améliorer des mélanges binaires étudiés

Binaire	Atouts	Points à améliorer
DT-PDPP2D-TT: PC ₆₁ BM	<ul style="list-style-type: none"> • CA épaisse et déposée en solvant non chloré 	<ul style="list-style-type: none"> • PCE_{initial} ~6 % : J_{SC} et V_{OC} faibles • Incompatible avec plusieurs NFA
PTQ10:ITIC-Th	<ul style="list-style-type: none"> • V_{OC} élevée • PCE_{initial} = 8.2 % 	<ul style="list-style-type: none"> • J_{SC} faible • Solubilité limitée de l'ITIC-Th en solvants non chlorés
PTQ10:IT-4F	<ul style="list-style-type: none"> • CA déposée en solvant non chloré • PCE_{initial} = 9.7 % • Potentiel à forte épaisseur de CA 	<ul style="list-style-type: none"> • J_{SC} modeste
PTQ10:4TIC-4F	<ul style="list-style-type: none"> • CA déposée en solvant non chloré • PCE_{initial} = 9.3 % • Meilleure photostabilité de ces cinq mélanges binaires 	<ul style="list-style-type: none"> • V_{OC} modeste • Forte baisse de FF en augmentant l'épaisseur de CA
PTQ10:Y6	<ul style="list-style-type: none"> • CA épaisse • PCE_{initial} = 10.9 % 	<ul style="list-style-type: none"> • Photostabilité critique • Incompatible avec plusieurs solvants non chlorés

Dans un premier temps, le choix du troisième composé à ajouter en mélange ternaire s'est basé sur le paramètre photovoltaïque limitant de chaque mélange binaire.

Chapitre IV : Mélanges ternaires

Table des matières chapitre IV

1. Introduction	127
2. Première approche : amélioration de la J_{sc} par complémentarité d'absorption	127
2.1 Ajout d'un donneur moléculaire à DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM	127
2.2 Etude du mélange ternaire PTQ10:ITIC-Th:4TIC-4F.....	131
2.2.1 Performances photovoltaïques et EQE	131
2.2.2 Analyse de la morphologie par GIWAXS.....	133
2.2.3 Analyses des recombinaisons.....	136
2.3 Conclusion intermédiaire.....	137
3. Amélioration du transport des charges grâce au PC₆₁BM en mélange ternaire	138
3.1 Dans la littérature	138
3.2 Etude du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM.....	139
3.2.1 Performances photovoltaïques et EQE	139
3.2.2 Analyses de la mobilité verticale des porteurs de charges	142
3.2.3 Analyses morphologiques de la couche active.....	144
3.2.4 Bilan de ce mélange ternaire.....	147
3.3 Etude du mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM	148
3.3.1 Performances photovoltaïques et EQE	148
3.3.2 Analyses de la mobilité verticale des porteurs de charges	151
3.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	153
3.4 Bilan de ces deux études	154
4. L'énergie de surface : un outil prédictif pour développer de nouveaux mélanges ternaires ?... 155	155
4.1 Energie de surface et miscibilité des matériaux : théorie et équipement.....	155
4.2 Optimisation de la méthode	157
4.2.1 Influence du solvant de dépôt et du substrat	157
4.2.2 Influence des méthodes de mesure et de calcul.....	158
4.3 Corrélation entre l'énergie interfaciale et les mélanges binaires et ternaires développés	160
4.4 Utilisation de l'énergie de surface comme outil prédictif	162
4.5 Bilan	164
5. Vers l'industrialisation des mélanges ternaires développés	165
5.1 Etude de la photostabilité et de l'i-FoM des mélanges ternaires développés	165
5.2 Pré-industrialisation du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM.....	170
5.2.1 Augmentation de la surface des cellules solaires organiques.....	170
5.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche active.....	170
5.2.3 Remplacement du MoO ₃ et du ZnO sol-gel.....	172
5.2.4 Processabilité de la couche active à l'air.....	174
6. Conclusion du Chapitre IV	175

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des mélanges ternaires développés à l'aide des mélanges binaires présentés dans le chapitre III. La première approche a consisté à améliorer la J_{SC} de mélanges binaires en ajoutant un troisième composé d'absorption complémentaire (section 2). Une autre approche, présentée en section 3, a été d'ajouter le PC₆₁BM en tant que composé ternaire afin d'améliorer les propriétés de transport des charges et la morphologie de la BHJ. En particulier, deux cas ont été étudiés en détails : le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM et le mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM. Des analyses de mobilité des porteurs de charges et de la morphologie ont été réalisées sur les mélanges ternaires développés et ont ainsi permis de comprendre les phénomènes observés en dispositifs OPV. Dans la section 4, l'utilisation de l'énergie de surface de chaque matériau couplé à la connaissance de leurs niveaux énergétiques et de leur absorption, a été considérée en tant qu'outil prédictif pour le développement de nouveaux mélanges ternaires. Cette stratégie appliquée à plusieurs mélanges ternaires est discutée dans cette section. Enfin, le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM répond à plusieurs critères d'ASPF. Un travail de pré-industrialisation a donc été réalisé sur ce dernier et est présenté en section 5.

2. Première approche : amélioration de la J_{SC} par complémentarité d'absorption

Comme présenté dans le chapitre I, la J_{SC} est directement liée au spectre d'absorption de la couche active. Ainsi, une première approche consiste à ajouter un troisième semi-conducteur moléculaire d'absorption complémentaire à celle du mélange binaire. La cellule ternaire capte alors davantage de lumière, améliorant ainsi la densité de courant. De plus, comme discuté dans le chapitre II, la configuration énergétique des trois composés en cascade est favorable au transfert des charges. Lorsque deux composés moléculaires forment un alliage, la V_{OC} est liée à la composition du mélange ternaire. Cette approche est donc également susceptible d'améliorer la V_{OC} . Dans cette mesure, la sélection d'un troisième semi-conducteur organique s'est portée sur sa complémentarité d'absorption avec le mélange binaire hôte ainsi que sur l'obtention d'une cascade énergétique.

2.1 Ajout d'un donneur moléculaire à DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM

Le lot A de DT-PDPP2T-TT a été utilisé pour l'ensemble de cette étude (cf section 3.3 du Chap. III). Bien que le mélange binaire hôte (DT-PDPP2T-TT:PC₆₁BM) donne un très bon FF de 0.71 à forte épaisseur, la J_{SC} (13.6 mA.cm⁻² calculé par EQE) et la V_{OC} (0.65 V, à cause de la HOMO peu profonde du polymère, -5.1 eV) restent modestes. En particulier, l'EQE montre un creux entre 500 et 700 nm à cause d'un défaut d'absorption (cf Figure 66). Afin de combler ce creux, un troisième semi-conducteur moléculaire d'absorption complémentaire a été cherché tout en considérant les contraintes liées aux niveaux énergétiques en cascade (-6.05 V < HOMO < -5.10 V et -4.00 V < LUMO < -3.68 V).

Etant donné les faibles performances obtenues avec des NFA (cf annexe) et l'absence de données dans la littérature de cette famille de polymère avec des NFA, il a été décidé de s'orienter vers un composé ternaire de type donneur moléculaire. Le choix s'est porté sur le TPA-H^[157], un donneur moléculaire inspiré de la curcuminoïde, à faible SCI (6.0 %) et ayant fait l'objet d'une thèse à l'IMS.^[22] Comme le montre la Figure 95, ce composé remplit les critères d'absorption et de niveaux énergétiques évoqués précédemment. En mélange binaire avec le PC₆₁BM, ce donneur a donné un rendement de conversion de 4.1 % avec notamment une V_{OC} de 1.01 V.^[157] Ce composé est donc susceptible d'améliorer la V_{OC} et la J_{SC} du mélange binaire hôte.

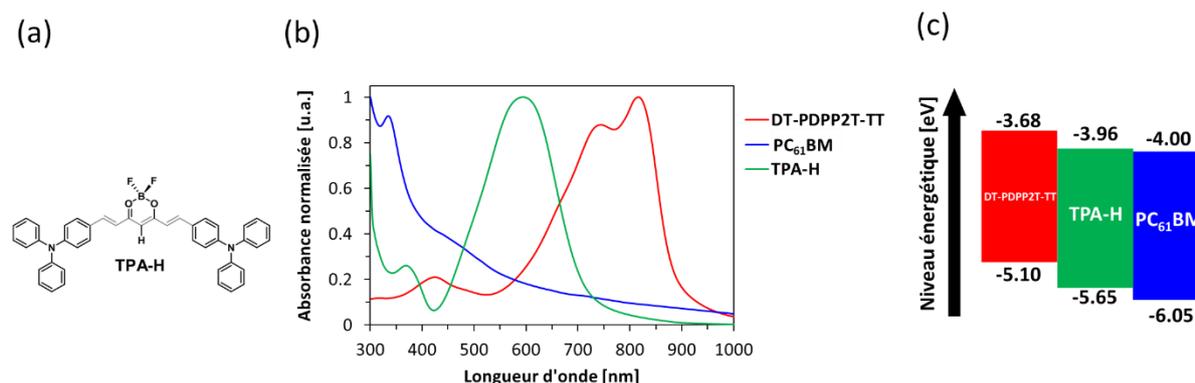


Figure 95 : (a) Structure du TPA-H, (b) UV-vis normalisé de DT-PDPP2T-TT, PC₆₁BM et TPA-H en film (substrat quartz) et (c) Niveaux énergétiques issus de la littérature mesurés par CV^{[162][205][157]}

Des cellules en architecture inverse de type ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag ont été réalisées avec les paramètres expérimentaux optimaux du mélange binaire hôte en conditions semi-industrielles (cf Chap. III section 3.2). La concentration totale en donneurs a été maintenue constante en variant les proportions entre les deux donneurs. Etant donné que le polymère permet d'obtenir un FF élevé à forte épaisseur grâce en particulier à sa forte mobilité de trous et sa bonne filmogénéité, seules les wt%_{TPA-H} inférieures à 75 % dans DT-PDPPTT-2T:TPA-H ont été testés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23 et la Figure 96 :

Tableau 23 : Evolution des performances de DT-PDPPTT-2T:TPA-H:PC₆₁BM en fonction du ratio massique DT-PDPPTT-2T:TPA-H

wt% _{TPA-H}	V _{OC} [V]	J _{SC} [mA.cm ⁻²]*	J _{SC} Calc. [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]	PCE _{max} [%]
0	0.65 ± 0.01	10.8 ± 0.2	13.9	0.64 ± 0.01	20 ± 1	5.1 ± 0.1	5.2
10	0.66 ± 0.01	10.9 ± 0.2	13.6	0.64 ± 0.01	25 ± 2	5.2 ± 0.2	5.4
20	0.67 ± 0.01	10.1 ± 0.3	13.2	0.65 ± 0.01	23 ± 9	4.9 ± 0.2	5.2
50	0.70 ± 0.01	8.4 ± 0.3	9.4	0.61 ± 0.01	28 ± 4	4.1 ± 0.9	4.3
75	0.73 ± 0.01	6.2 ± 0.1	8.4	0.48 ± 0.03	76 ± 2	2.5 ± 0.1	2.6

Paramètres expérimentaux : solvant = o-xylène + 5 % DPE, C_w = 24 mg.mL⁻¹, T_{encr} = 80 °C, wt%_{TPA-H} dans DT-PDPPTT-2T:TPA-H avec (DT-PDPPTT-2T:TPA-H):PC₆₁BM = 1:3, a = 3 s, v = 2000 RPM, t = 60 s, épaisseur de CA ~270 nm, L ~270 nm, simulateur solaire HMI

*P_{in} = 88.8 mW.cm⁻²

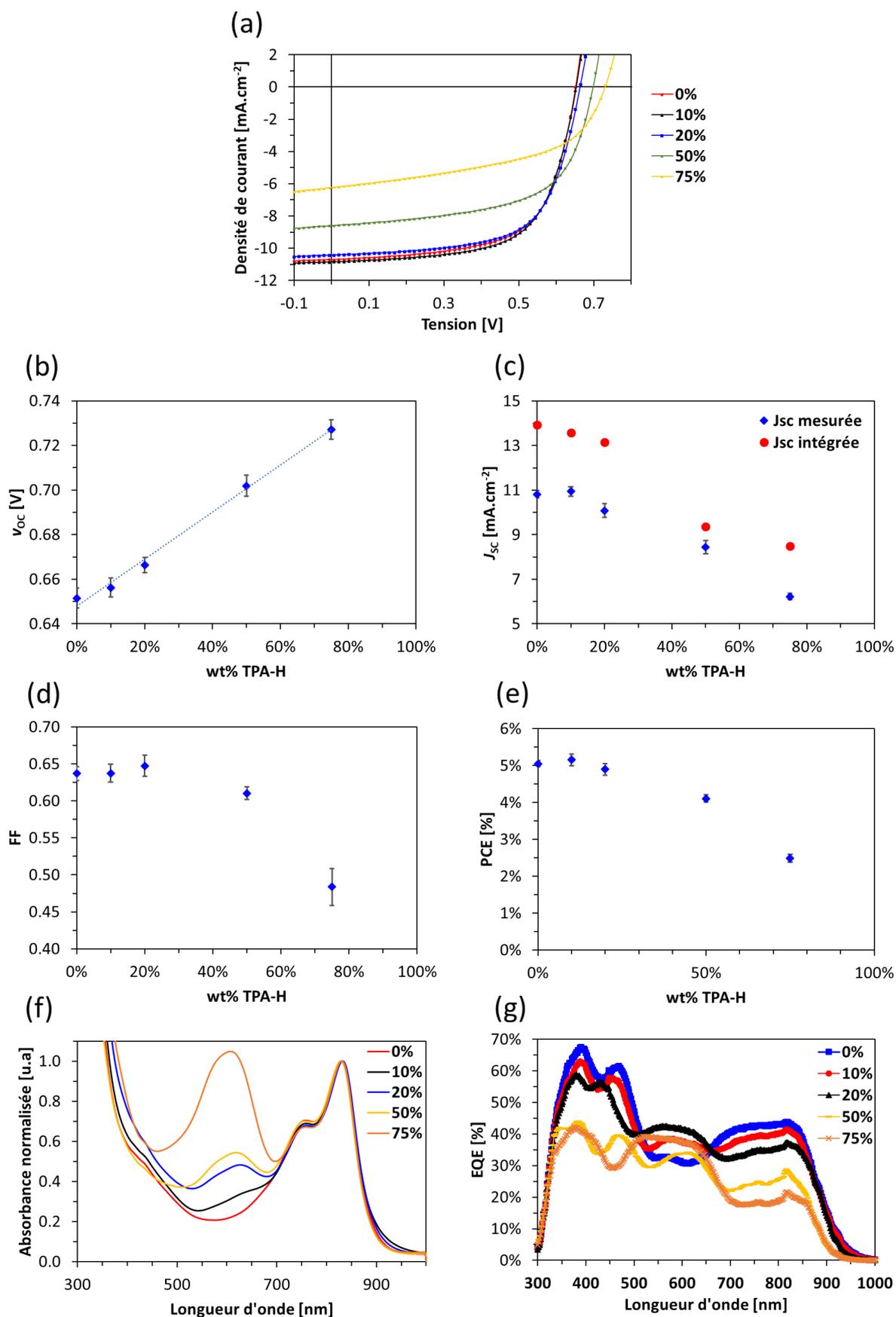


Figure 96 : Evolution (a) des courbes $J-V$, (b) De la V_{oc} , (c) De la J_{sc} , (d) Du FF, (e) Du PCE, (f) Du spectre UV-vis et (g) De l'EQE en fonction du ratio massique DT-PDPPTT-2T:TPA-H

Il apparaît que le TPA-H n'améliore pas les performances par rapport au mélange binaire, même si les paramètres photovoltaïques sont modifiés. A faibles ratios de TPA-H, la J_{SC} n'est pas significativement modifiée. L'EQE montre toutefois des contributions très différentes entre le mélange binaire et les mélanges ternaires : le TPA-H contribue au photo-courant entre 500 et 700 nm, ce qui correspond à l'hypothèse de départ. Cependant, les contributions du polymère (650-950 nm) et du PC₆₁BM (300-500 nm) sont moins intenses. Ces baisses et cette augmentation se compensent et conduisent à une J_{SC} similaire au mélange binaire. Lorsque le ratio massique en TPA-H est supérieur à 50 %, les trois contributions diminuent, conduisant à une baisse de photo-courant. Le FF diminue aussi significativement, alors qu'il n'est pas modifié à 10 % et 20 % de TPA-H. Les épaisseurs des couches actives étant similaires (environ 270 nm), ces baisses de J_{SC} et de FF ne peuvent pas être attribuées à une baisse d'épaisseur. Ainsi, le mécanisme de conversion semble moins efficace à ratios massiques élevés en TPA-H. Une mobilité de trous plus faible ou une morphologie moins adaptée peuvent en être la cause. La V_{OC} , quant à elle, augmente quasi-linéairement avec le $wt\%_{TPA-H}$ dans DT-PDPP2T-TT:TPA-H. Même si le mélange binaire TPA-H:PC₆₁BM donne une V_{OC} maximum de 1.01 V dans la littérature^[157], une V_{OC} d'environ 0.75 V peut être estimée ici par régression linéaire pour le mélange binaire TPA-H:PC₆₁BM. Cette valeur est fortement éloignée de la V_{OC} de TPA-H:PC₆₁BM. Ainsi, la V_{OC} de ce mélange ternaire semble être limitée par le mélange binaire de plus faible V_{OC} , ce qui suggère la formation d'une morphologie en parallèle, comme expliqué dans la section 3.3 du chapitre II.

Bien qu'intéressant du point de vue phénoménologique, ce mélange ternaire présente peu d'intérêt pour ASPF. Dans le même raisonnement de complémentarité d'absorption et de niveaux énergétiques en cascade, le mélange ternaire de type PTQ10:ITIC-Th:4TIC-4F a été étudié.

2.2 Etude du mélange ternaire PTQ10:ITIC-Th:4TIC-4F

2.2.1 Performances photovoltaïques et EQE

Un raisonnement similaire a été adopté pour le PTQ10 : deux accepteurs d'absorption complémentaire et de niveaux énergétiques en cascade ont été sélectionnés : le 4TIC-4F (*cf* Chap. III section 4.2 pour l'optimisation du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F) et l'ITIC-Th (*cf* Chap. III section 4.3.1 pour l'optimisation du mélange binaire PTQ10:ITIC-Th). Les propriétés de ces trois semi-conducteurs organiques ainsi que les performances photovoltaïques de ces deux mélanges binaires (déposées à partir de TMB) sont rappelées ci-dessous :

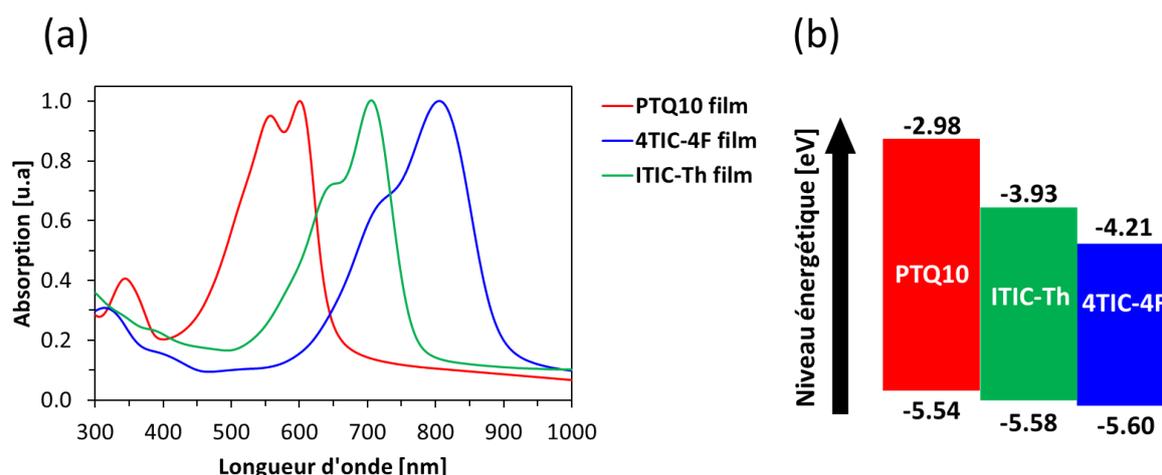


Figure 97 : (a) Spectre d'absorption et (b) Niveaux énergétiques (mesurés dans la littérature par CV) des 3 composés étudiés

Tableau 24 : Paramètres OPV des mélanges binaires PTQ10:4TIC-4F et PTQ10:ITIC-Th (lot F de PTQ10)

Binaire	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
PTQ10:4TIC-4F ^(a)	0.77 ± 0.01	19.6 ± 0.4	0.62 ± 0.01	9.3 ± 0.2
PTQ10:ITIC-Th ^(b)	1.00 ± 0.01	13.2 ± 0.3	0.62 ± 0.01	8.2 ± 0.1

(a) T_{encr} = 70 °C, C_w = 34 mg.mL⁻¹, solvant = TMB, v = 750 RPM, wt%_{D:A} = 1:2, sans recuit, simulateur solaire Xénon

(b) Idem (a) sauf C_w = 24 mg.mL⁻¹ et wt%_{D:A} = 1:1

Les paramètres photovoltaïques de ces deux mélanges binaires sont complémentaires. Dans la littérature, cette approche est adoptée de manière récurrente pour mettre au point des mélanges ternaires, par exemple X. Ma *et al.* avec le mélange ternaire PBDB-T:INPIC-4F:MeIC1.^[44] Afin de tester ce mélange ternaire, plusieurs cellules solaires en architecture inverse de type ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag ont été fabriquées. La concentration totale en accepteurs a été maintenue constante, en variant le ratio 4TIC-4F:ITIC-Th. En pratique, les conditions expérimentales optimales des deux mélanges binaires ne sont pas les mêmes (*cf* Tableau 24). Ainsi, les conditions optimales du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F ont été conservées pour les mélanges ternaires à faibles ratios en ITIC-Th, et celles du mélange binaire PTQ10:ITIC-Th pour les mélanges ternaires à faibles ratios en 4TIC-4F. A noter que le FF du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F s'est montré inférieur dans ce cas, ce qui est potentiellement lié à une épaisseur de couche plus importante lors de ce test, ce qui ne gêne pas l'interprétation des résultats, présentés dans le Tableau 25 et la Figure 98.

Tableau 25 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la composition de la CA PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th

wt% _{ITIC-Th}	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	J _{sc} Calc. [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]
0 ^(a)	0.75 ± 0.01	20.7 ± 0.3	19.0	0.55 ± 0.01	61 ± 5	8.5 ± 0.1
10 ^(a)	0.76 ± 0.01	20.0 ± 0.1	18.4	0.52 ± 0.01	96 ± 7	7.9 ± 0.2
20 ^(a)	0.78 ± 0.01	19.8 ± 0.2	18.5	0.47 ± 0.02	187 ± 37	7.4 ± 0.4
30 ^(a)	0.80 ± 0.01	19.1 ± 0.2	18.5	0.47 ± 0.03	212 ± 56	7.2 ± 0.4
70 ^(b)	0.87 ± 0.01	12.1 ± 0.8	13.1	0.35 ± 0.01	514 ± 67	3.7 ± 0.3
80 ^(b)	0.91 ± 0.01	10.2 ± 0.3	11.8	0.36 ± 0.01	745 ± 58	3.3 ± 0.1
90 ^(b)	0.90 ± 0.01	9.0 ± 0.3	12.0	0.35 ± 0.01	1126 ± 188	2.9 ± 0.1
100 ^(b)	0.98 ± 0.01	14.1 ± 0.1	14.5	0.58 ± 0.01	904 ± 45	8.1 ± 0.1

(a) T_{encr} = 70 °C, c_w = 34 mg.mL⁻¹, solvant = TMB, v = 750 RPM, wt%_{D:A} = 1:2, sans recuit, simulateur solaire Xénon

(b) Idem (a) sauf c_w = 24 mg.mL⁻¹ et wt%_{D:A} = 1:1

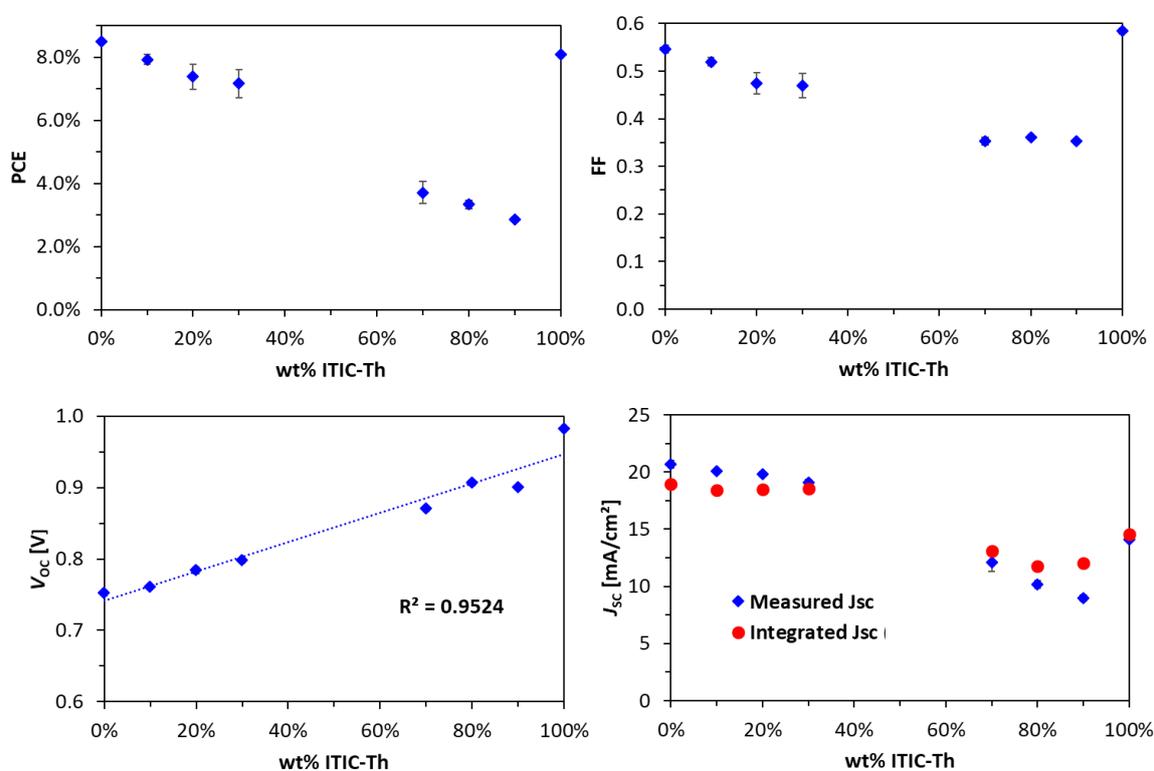


Figure 98 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la composition de la CA PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th

La stratégie des mélanges ternaires n'a pas permis dans ce cas d'améliorer les performances de chacun des deux mélanges binaires. La V_{oc} évolue de manière linéaire avec le wt%_{ITIC-Th}, suggérant la formation d'un alliage entre les deux molécules.^{[190][229]} L'ajout d'ITIC-Th dans le mélange binaire PTQ10 :4TIC-4F améliore donc légèrement la V_{oc}, mais la J_{sc} reste similaire et le FF diminue. D'autre part, l'ajout de 4TIC-4F diminue drastiquement le FF et la J_{sc} du mélange binaire PTQ10 :ITIC-Th.

Il est alors nécessaire d'analyser ces mélanges ternaires afin de comprendre pourquoi ils sont moins fonctionnels que les mélanges binaires. Dans un premier temps, les EQE de ces cellules ainsi que les spectres UV-vis des différentes couches actives ont été mesurés.

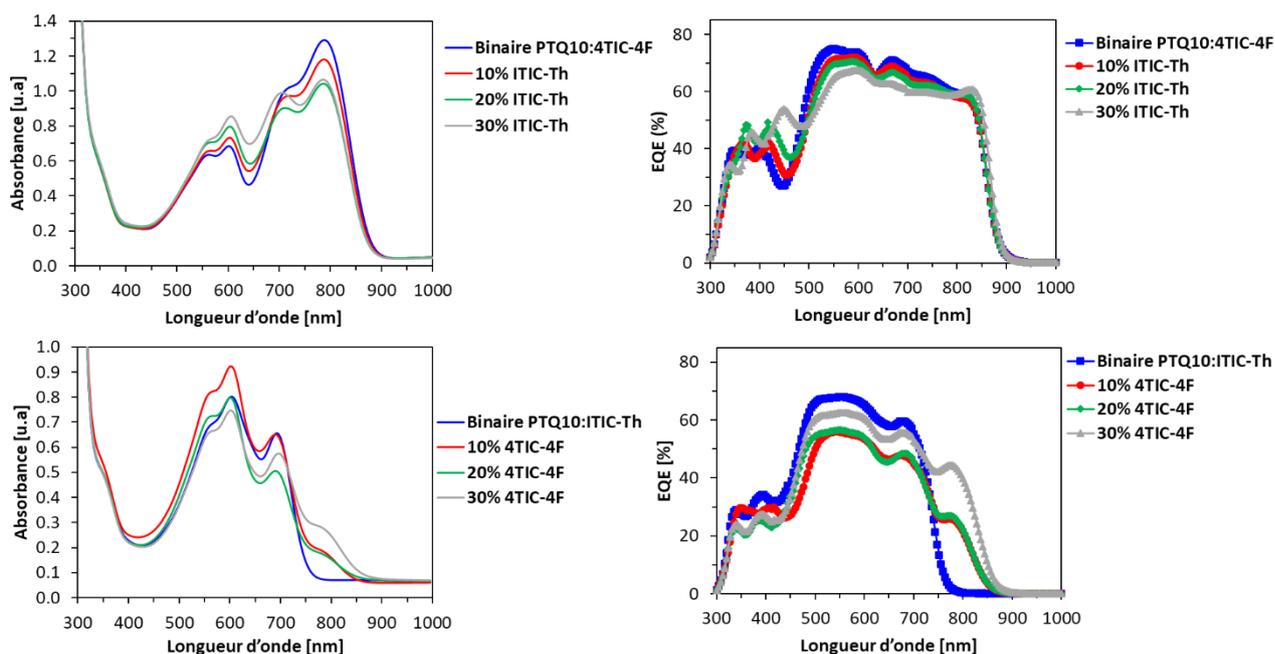


Figure 99 : UV-vis et EQE des différents mélanges ternaires de type PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th

Ces analyses montrent que le 4TIC-4F en petites proportions dans PTQ10:ITIC-Th (mélanges ternaires avec 10 % à 30 % de 4TIC-4F) participe au photo-courant, comme le montre la contribution d'EQE entre 750 nm et 900 nm, qui correspond à la signature spectrale du 4TIC-4F. Quant aux mélanges ternaires avec de faibles ratios en ITIC-Th dans PTQ10:ITIC-Th, il est difficile de déterminer si ce dernier participe à la photoconversion car son spectre UV-vis se superpose partiellement avec celui du 4TIC-4F. Afin d'expliquer ces baisses de FF et de J_{sc} , les hypothèses suivantes peuvent être émises :

- Le 4TIC-4F perturbe la morphologie du mélange binaire, laissant place à une phase intermixée moins cristalline (recombinaisons bimoléculaires) ou au contraire à des domaines trop gros, provoquant des recombinaisons géminées.
- Le 4TIC-4F piège les électrons en se mettant à l'interface PTQ10:ITIC-Th : ces derniers ne peuvent plus être transférés dans la LUMO de l'ITIC-Th, car la LUMO du 4TIC-4F est trop profonde, provoquant des recombinaisons bimoléculaires.

2.2.2 Analyse de la morphologie par GIWAXS

La morphologie de la BHJ a été analysée par GIWAXS (*cf* Chap. I section 4.2.6) afin d'étudier l'organisation moléculaire des différentes couches actives. Tout d'abord, chaque matériau pur a été analysé, ce qui permet d'identifier la signature de chacun d'eux dans le mélange (à noter que les données de l'ITIC-Th pur ont été prises dans la littérature^[128]). Pour ce faire, des lames de type Si/SiO₂/CA ont été préparées, de manière similaire aux lames sur verre pour les analyses UV-vis. Chaque matériau a été déposé à partir d'une solution dans le TMB à 12 mg.mL⁻¹. Les motifs GIWAXS ainsi que les coupes dans les plans de diffraction OOP (*out-of-plane*) et IP (*in-plane*) sont présentés ci-après.

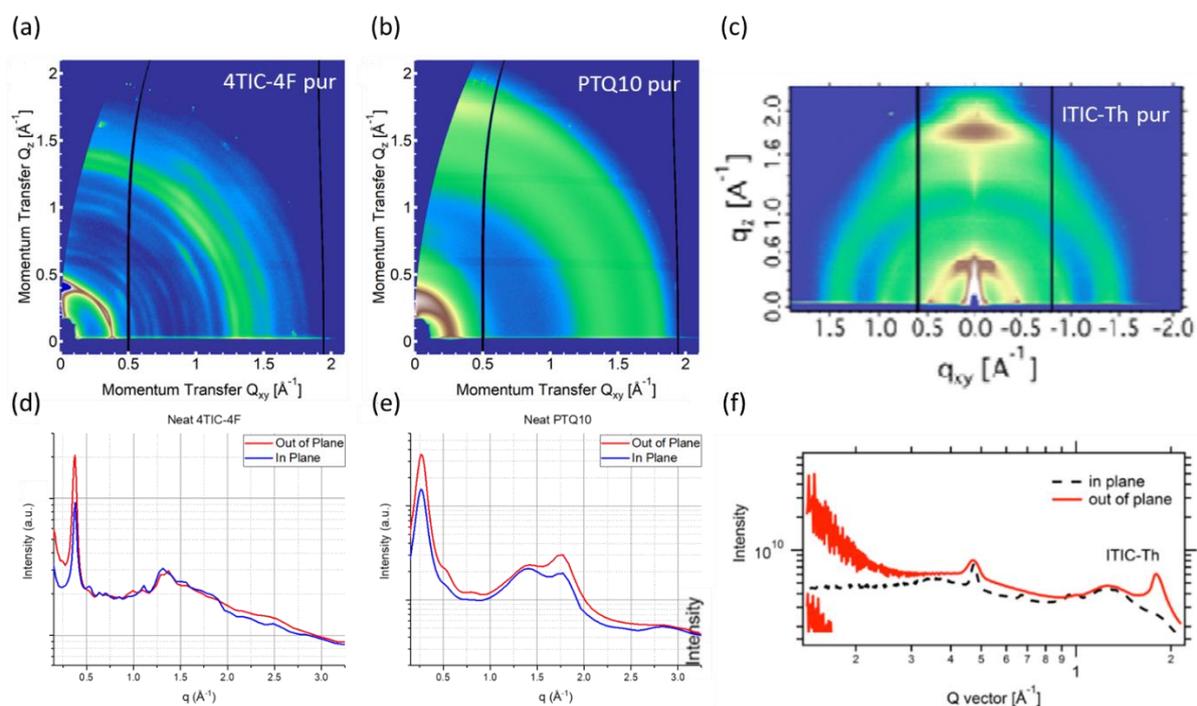


Figure 100 : Motifs GIWAXS et coupes selon les plans IP (traits pointillés) et OOP (traits pleins) (a)-(d) Du 4TIC-4F, (b)-(e) Du PTQ10 et (c)-(f) De l'ITIC-Th^[128] purs

Le profil OOP du PTQ10 montre un pic de diffraction lamellaire à 0.3 \AA^{-1} , un pic de diffraction π à 1.8 \AA^{-1} et un signal plus large à 1.4 \AA^{-1} . Ce profil est en accord avec la littérature.^[163] Son profil IP est similaire, confirmant son orientation isotrope, en accord avec les valeurs similaires de mobilités horizontales et verticales obtenues expérimentalement (*cf* Chap. III section 4.1.3). L'absence de pics de diffraction à plus grande distance indique que le PTQ10 s'organise uniquement à courte distance. Le 4TIC-4F, quant à lui, est très cristallin : plusieurs pics de diffraction fins et intenses apparaissent à courte distance ($0.5 - 2 \text{ \AA}^{-1}$) dans les deux plans. Enfin, l'ITIC-Th présente également une forte organisation à courte distance avec un pic de diffraction présent dans les deux plans à 0.5 \AA^{-1} . Un pic de diffraction caractéristique peut aussi être identifié en OOP à 1.9 \AA^{-1} .

Ensuite, 3 échantillons différents ont été analysés pour les mélanges : le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F, le mélange binaire PTQ10:ITIC-Th et le mélange ternaire PTQ10:ITIC-Th:4TIC-4F (ratio 1:0.2:0.8, soit l'un des mélanges ternaires les moins performants). Les motifs GIWAXS ainsi que les coupes dans les plans de diffraction OOP et IP sont présentés ci-après.

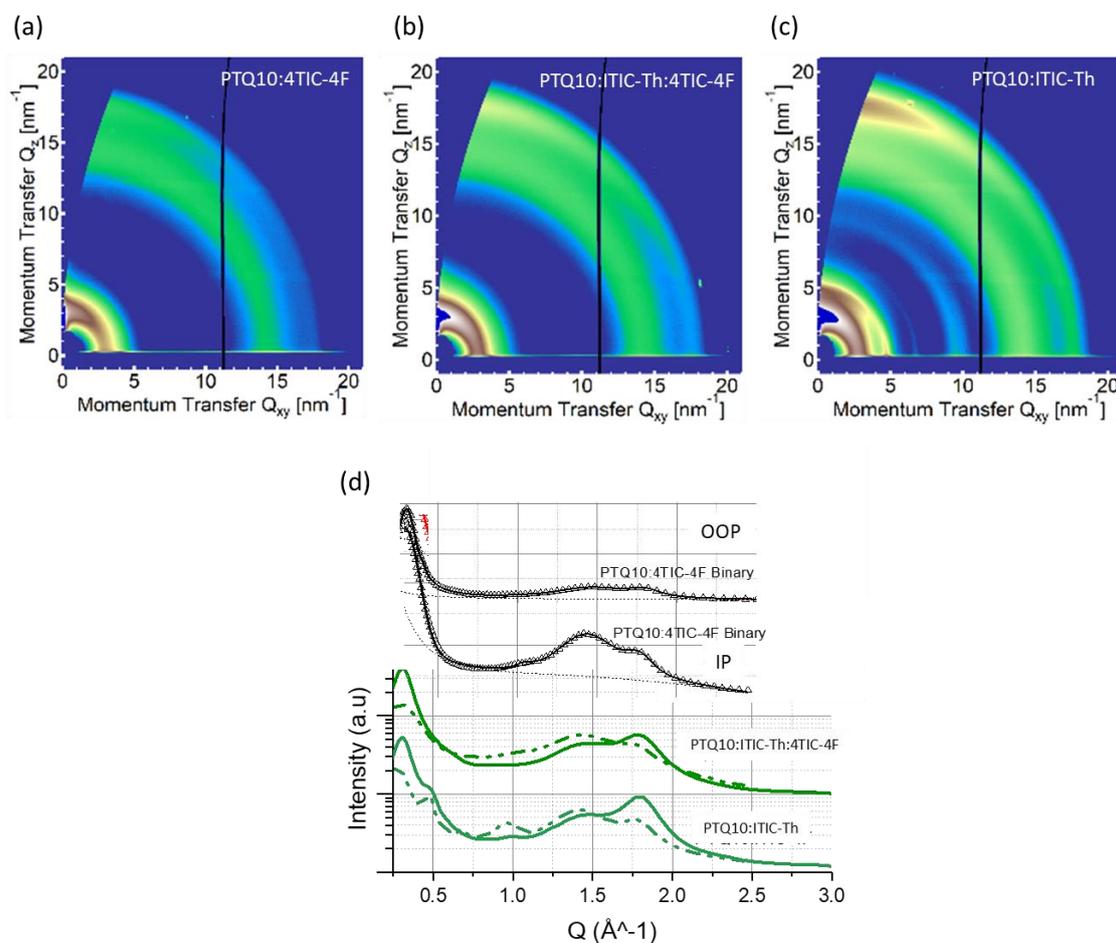


Figure 101 : Motifs GIWAXS et coupes selon les plans IP (traits pointillés) et OOP (traits pleins) (a)-(d) Du 4TIC-4F, (b)-(d) Du PTQ10 et (c)-(d) Des mélanges binaires PTQ10:4TIC-4F et PTQ10:ITIC-Th et du mélange ternaire PTQ10:ITIC-Th:4TIC-4F (ratio 1:0.8:0.2)

Dans le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F, le pic de diffraction $\pi\pi$ à 0.3 \AA^{-1} ainsi que le pic caractéristique du PTQ10 à 1.8 \AA^{-1} dans le plan OOP peuvent être identifiés, suggérant la présence de phases riches en PTQ10 et partiellement ordonnées. Le signal du 4TIC-4F, quant à lui, est difficile à identifier, ce qui montre qu'il devient moins cristallin et moins ordonné lorsqu'il est mélangé au PTQ10. Ce dernier empêche donc son organisation. La présence d'un léger épaulement à 0.4 \AA^{-1} peut toutefois être devinée, indiquant la présence d'une petite fraction de 4TIC-4F pur et ordonné. En mélange binaire avec l'ITIC-Th, le pic de diffraction caractéristique du PTQ10 à 0.3 \AA^{-1} peut être identifié, témoignant de son organisation en mélange binaire. Le pic de diffraction de l'ITIC-Th est quant à lui présent à 0.5 \AA^{-1} , ce qui montre la présence de phases riches et ordonnées d'ITIC-Th dans le mélange binaire. Le pic à 1.8 \AA^{-1} dans les deux plans est la superposition du signal du PTQ10 et de l'ITIC-Th, il est donc difficile de conclure sur ce pic. Le profil du mélange ternaire présente un pic de diffraction du PTQ10 similaire aux mélanges binaires, ce qui montre que le PTQ10 est organisé en mélange ternaire. Toutefois, le pic de diffraction de l'ITIC-Th n'est plus présent en mélange ternaire, ce qui suggère que le 4TIC-4F perturbe l'organisation de l'ITIC-Th dans ce mélange ternaire. Ainsi, les faibles performances de ce mélange ternaire peuvent être liées à la présence d'une phase trop intermixée et non-organisée d'accepteurs, provoquant des recombinaisons bimoléculaires. Cet aspect a donc été analysé et fait l'objet de la section suivante.

2.2.3 Analyses des recombinaisons

La mesure de la J_{SC} en fonction de la puissance incidente de la source lumineuse P_{in} permet de déterminer le taux de recombinaisons bimoléculaires. En effet, ces 2 paramètres sont liés par la relation suivante :

Équation 15 : Loi de dépendance entre l'intensité lumineuse incidente et la J_{SC} ^[230]

$$J_{SC} \propto P_{in}^{\alpha}$$

Plus le coefficient α se rapproche de l'unité, moins il y a de recombinaisons bimoléculaires. L'écart à l'idéalité se traduit en effet par une légère perte en porteurs de charges par recombinaisons. Ce coefficient est alors obtenu par régression linéaire en traçant $\log(J_{SC})=f(\log(P_{in}))$. Ainsi, les cellules à base de PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th ont été reprises pour cette étude. Deux d'entre elles ont été mesurées pour chaque composition. Afin de faire varier la puissance incidente, une LED émettant à 528 nm a été utilisée. La régression linéaire a été réalisée sur l'intervalle $P_{in} \in [1, 300] \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$: en dessous, la loi s'éloigne de la linéarité et la pente devient supérieure à 1. La Figure 102 confronte la longueur d'onde incidente de la LED aux spectres UV-vis des différentes couches actives et montre l'allure des courbes $I_{SC} = f(P_{in})$:

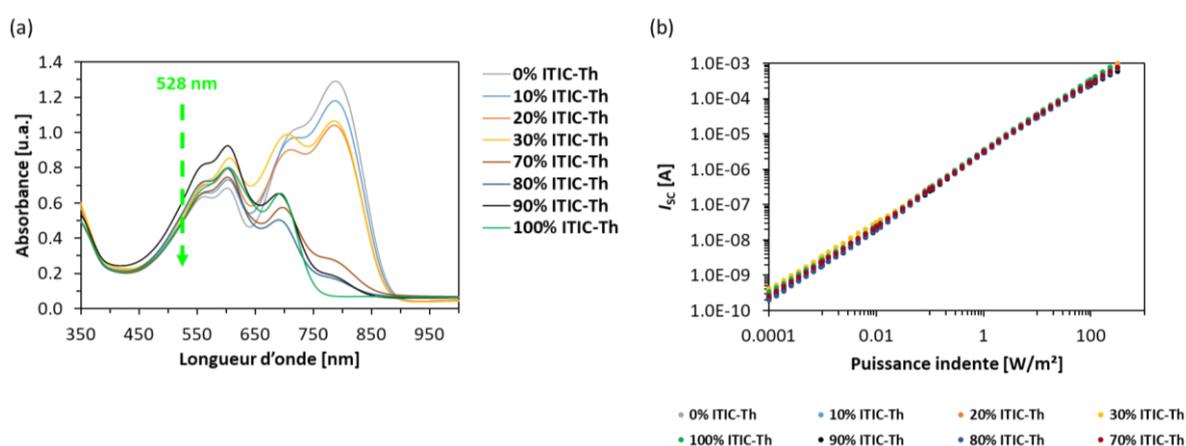


Figure 102 : (a) UV-vis des différents mélanges ternaires superposés aux LED incidentes et (b) $I_{SC} = f(P_{in})$

Ces courbes ont une allure similaire pour tous les ratios. Le calcul du coefficient α a alors été réalisé pour l'ensemble de ces conditions et comparé au FF (à noter que les cellules ont été remesurées après 4 mois de stockage). Ces résultats sont présentés dans la Figure 103.

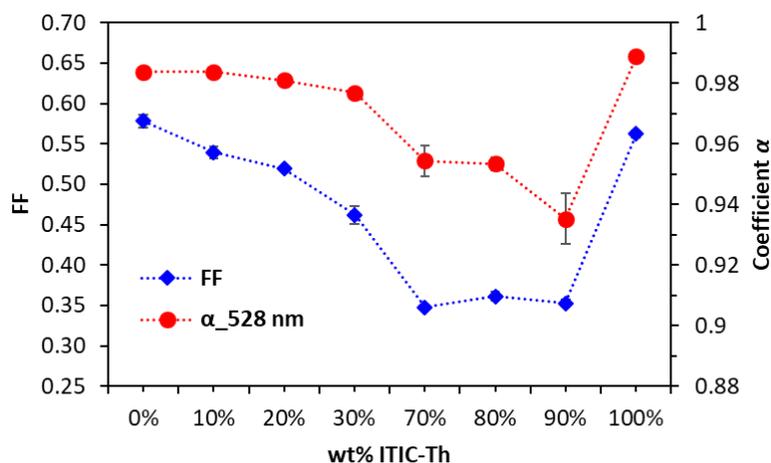


Figure 103 : Evolution du coefficient α en fonction du wt%_{ITIC-Th} et comparaison avec le FF des OSC

Le coefficient α et le FF suivent la même tendance : les deux subissent une baisse dès 70 % d'ITIC-Th. A noter que les variations d' α restent faibles : il passe d'environ 0.98 à 0.94. Cependant, des variations de cet ordre de grandeurs dans la littérature ont amené à conclure sur le taux de recombinaison, ce qui corrobore ce raisonnement.^{[231][232]} Ainsi, l'ajout de 4TIC-4F en petites proportions en mélange ternaire engendre des recombinaisons bimoléculaires, qui peuvent être source de pièges ou d'une moins bonne organisation de l'ITIC-Th. Ces recombinaisons impactent négativement le FF du mélange ternaire.

2.3 Conclusion intermédiaire

Les mélanges ternaires développés en se basant sur l'absorption des différents composés et leurs niveaux énergétiques n'ont pas permis d'améliorer les performances des mélanges binaires. Afin d'en comprendre les raisons, des analyses morphologiques de GIWAXS et de recombinaisons ont été menées sur les mélanges ternaires PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th. Celles-ci ont révélé que l'organisation de l'ITIC-Th dans le mélange ternaire peut être perturbée par l'ajout de 4TIC-4F, même à faible proportion. De plus, l'augmentation des recombinaisons bimoléculaires dans ces mélanges ternaires a été révélée par des mesures de photo-courant en fonction de la puissance lumineuse incidente, ce qui a permis d'expliquer la diminution du FF. Il est également possible que des recombinaisons assistées par piège aient lieu. Ces expériences mettent en évidence l'importance de la morphologie en mélange ternaire ainsi que la difficulté de mettre au point des mélanges ternaires fonctionnels. Il est donc crucial de considérer d'autres paramètres lors de l'élaboration des mélanges ternaires, en particulier sa miscibilité avec les deux autres semi-conducteurs du mélange binaire hôte. La partie suivante présente les résultats obtenus avec le PC₆₁BM en mélange ternaire en vue d'améliorer le transport des charges.

3. Amélioration du transport des charges grâce au PC₆₁BM en mélange ternaire

3.1 Dans la littérature

Les accepteurs fullerène (FA) sont très couramment utilisés en mélange ternaire dans la littérature, comme le montre l'analyse bibliographique ci-dessous :

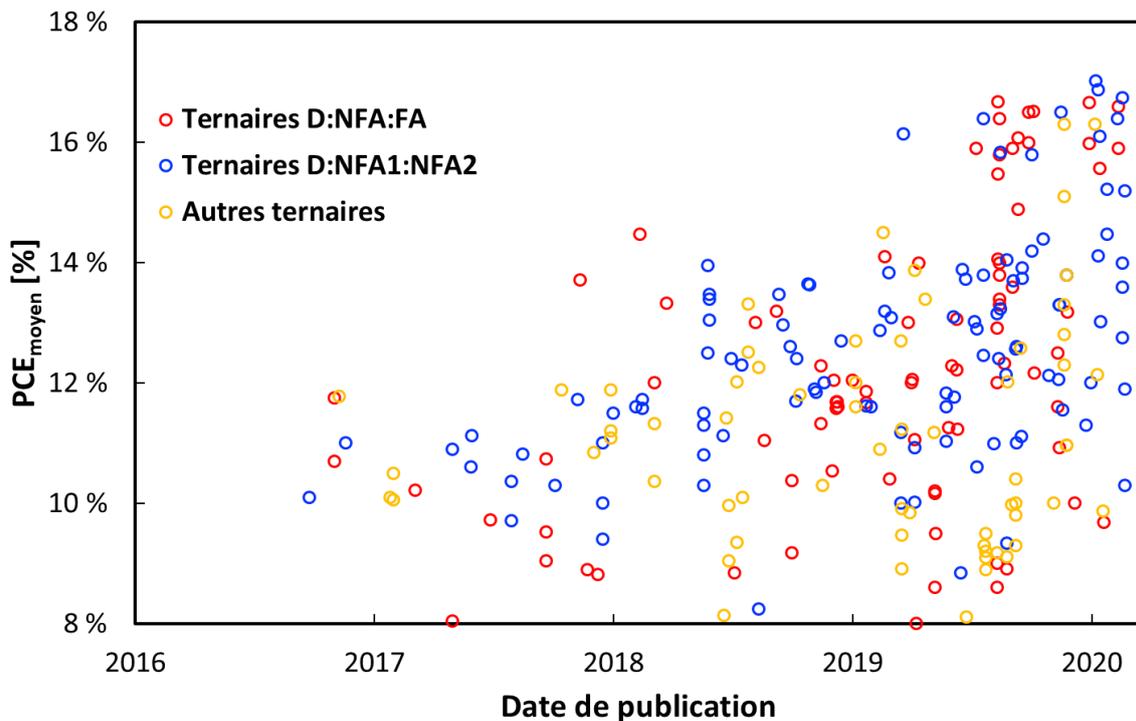


Figure 104 : Distribution des types de mélanges ternaires dans la littérature

Ce graphique met en évidence que la moitié des mélanges ternaires publiés sont à base de PCBM, le plus souvent le PC₇₁BM. Ceci s'explique par la structure simple de celui-ci : il est ainsi capable de s'insérer à l'interface donneur/accepteur du mélange binaire hôte, ou alors de se mélanger à la phase d'accepteur sans en perturber la morphologie. Il est également susceptible d'améliorer l'organisation de la BHJ, comme l'ont montré S. Dai et al. ou HH. Gao et al.^{[218][233]} Enfin, il est capable de transporter les charges de manière isotrope et sa mobilité d'électron est plus élevée que la plupart des NFA ($\mu_{e_PC61BM} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).^[234] Ainsi, même si leur absorption est limitée, l'ajout de PCBM à un mélange binaire de type polymère:NFA permet d'améliorer les propriétés de transport des charges tout en conservant sa capacité à absorber une gamme importante du spectre du soleil grâce aux accepteurs non-fullerène.

Le PC₇₁BM et le PC₆₁BM possèdent des propriétés de transport de charges similaires, mais le PC₇₁BM est plus coûteux. Bien que le PC₇₁BM absorbe davantage que le PC₆₁BM, ce dernier a été sélectionné en tant que composé ternaire pour cette étude, l'amélioration de l'absorption de la couche active n'étant pas recherchée ici. Cette étude s'est portée sur les mélanges ternaires PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM (section 3.2) et PTQ10:Y6:PC₆₁BM (section 3.3).

Le premier a donné un rendement de conversion prometteur d'environ 10.5 % en conditions semi-industrielles, le second un rendement de 14.5 % en conditions laboratoire. Après avoir mesuré les performances photovoltaïques de ces mélanges ternaires avec différents ratios en accepteurs, des analyses du transport des charges (dispositifs à injection d'électrons et de trous) et des caractérisations morphologiques de la BHJ (GIWAXS et AFM) ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes qui ont permis d'améliorer les performances de ces deux mélanges binaires grâce à l'ajout de PC₆₁BM en mélange ternaire. Ces caractérisations ont montré que ces améliorations sont à l'origine d'une amélioration du transport des charges grâce au PC₆₁BM, qui agit sur la morphologie de la BHJ de manière distincte pour les deux mélanges ternaires étudiés.

3.2 Etude du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

3.2.1 Performances photovoltaïques et EQE

Les spectres UV-vis en film ainsi que les niveaux énergétiques des trois matériaux sont rappelés ci-dessous :

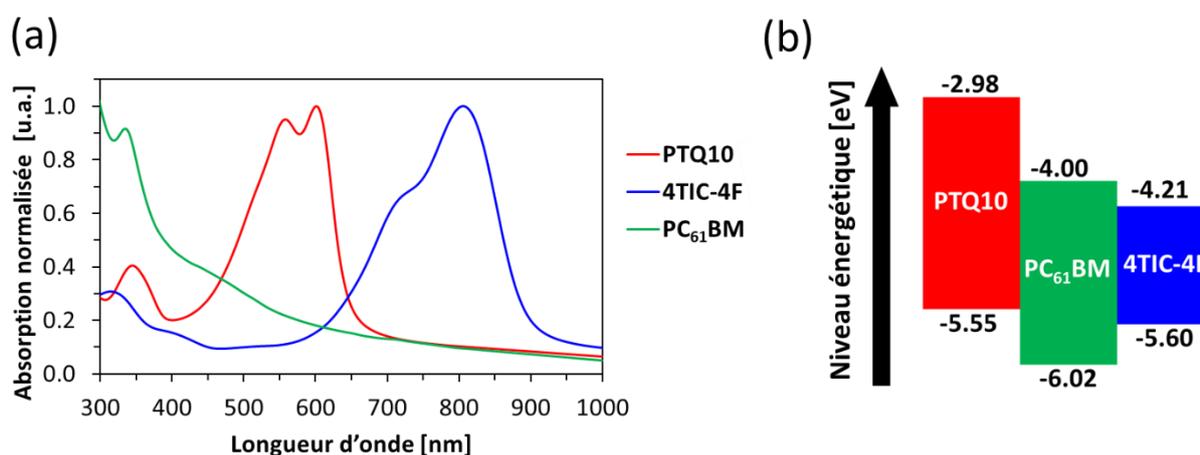


Figure 105 : (a) Spectres UV-vis en film et (b) Niveaux énergétiques du PTQ10, PC₆₁BM, 4TIC-4F

Le PC₆₁BM apporte donc une absorption négligeable à la couche active. Sa LUMO est plus élevée que celle du 4TIC-4F, ce qui est susceptible d'améliorer la V_{OC} du mélange binaire hôte PTQ10:4TIC-4F. Afin d'évaluer les performances photovoltaïques de ce mélange ternaire, les conditions expérimentales optimales du mélange binaire hôte ont été maintenues et le lot F de PTQ10 a été utilisé (cf Chap. III section 4.2.8). Le pourcentage massique ($wt\%_{D:A}$) a été maintenu constant à 1:2 en variant le $wt\%_{4TIC-4F:PC_{61}BM}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 26 et la Figure 106.

Tableau 26 : Evolution des paramètres photovoltaïques des OSC de type PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM en fonction du wt%_{PC₆₁BM} dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

wt% _{PC₆₁BM}	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	J _{sc} Calc. [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]	PCE _{max} [%]
0	0.77 ± 0.01	19.6 ± 0.4	19.1	0.62 ± 0.01	48 ± 5	9.3 ± 0.2	9.6
10	0.78 ± 0.01	19.7 ± 0.2	19.2	0.66 ± 0.01	46 ± 1	10.2 ± 0.1	10.3
20	0.78 ± 0.01	19.3 ± 0.1	18.5	0.69 ± 0.01	26 ± 1	10.4 ± 0.1	10.5
30	0.80 ± 0.01	18.6 ± 0.1	17.5	0.69 ± 0.01	28 ± 2	10.2 ± 0.1	10.3
40	0.81 ± 0.01	18.9 ± 0.2	18.5	0.68 ± 0.02	56 ± 2	10.3 ± 0.3	10.8
50	0.82 ± 0.01	18.0 ± 0.3	/	0.54 ± 0.01	60 ± 2	8.0 ± 0.1	8.1
75	0.85 ± 0.01	13.2 ± 0.4	13.4	0.54 ± 0.01	89 ± 3	6.1 ± 0.1	6.1
100	0.90 ± 0.01	4.2 ± 0.1	5.6	0.63 ± 0.02	128 ± 16	2.4 ± 0.1	2.5

Paramètres expérimentaux : T_{encre} = 70 °C, c_w = 28 mg.mL⁻¹, solvant = TMB, v = 900 RPM, L~110 nm, wt%_{D:A} = 1:2, TA 100 °C 5 min, solaire Xénon

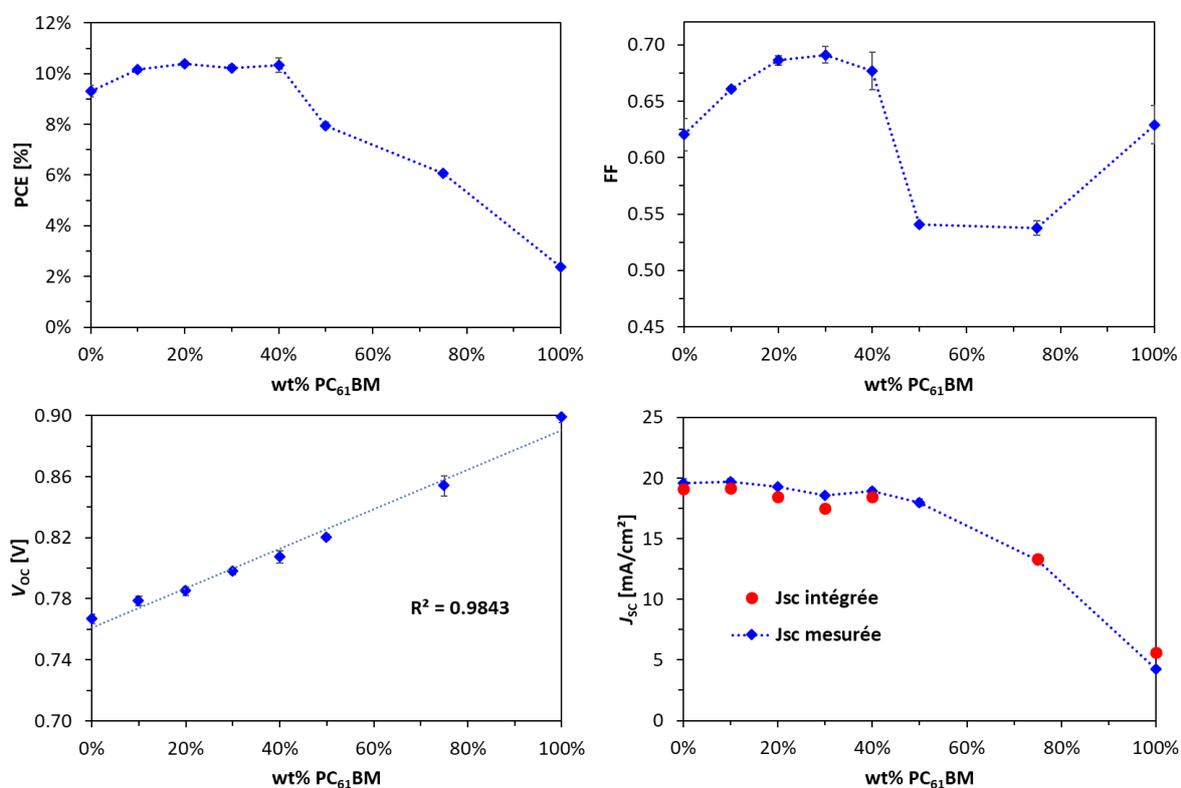


Figure 106 : Evolution des paramètres photovoltaïques des OSC de type PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM en fonction de wt%_{PC₆₁BM} dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

Le PC₆₁BM a donc permis d'améliorer les performances du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F. En particulier, les mélanges ternaires contenant 10 % à 40 % de PC₆₁BM présentent un rendement de conversion de l'ordre de 10.5 %, soit une amélioration de plus de 1 % par rapport au mélange binaire, principalement due à une augmentation du FF. A noter que la couche active avec 30 % de PC₆₁BM avait une épaisseur de l'ordre de 95 nm, suscitant une J_{SC} plus faible que les autres mélanges ternaires et plusieurs cellules court-circuitées. La V_{OC} évolue linéairement avec la quantité de PC₆₁BM en mélange ternaire. Ceci s'explique par la LUMO plus élevée du PC₆₁BM par rapport à celle du 4TIC-4F. De plus, cette tendance suggère la formation d'un alliage entre les deux accepteurs.^{[235][236]} La J_{SC} reste quant à elle assez stable jusqu'à 40 % de PC₆₁BM, bien qu'il y ait moins de 4TIC-4F dans la couche active. Ceci montre que le 4TIC-4F est capable d'absorber suffisamment de photons, même à plus faible concentration, grâce en particulier à son ϵ élevé (cf Figure 80). Afin de mieux comprendre ce comportement, des mesures d'UV-vis et d'EQE ont été réalisées sur ces couches :

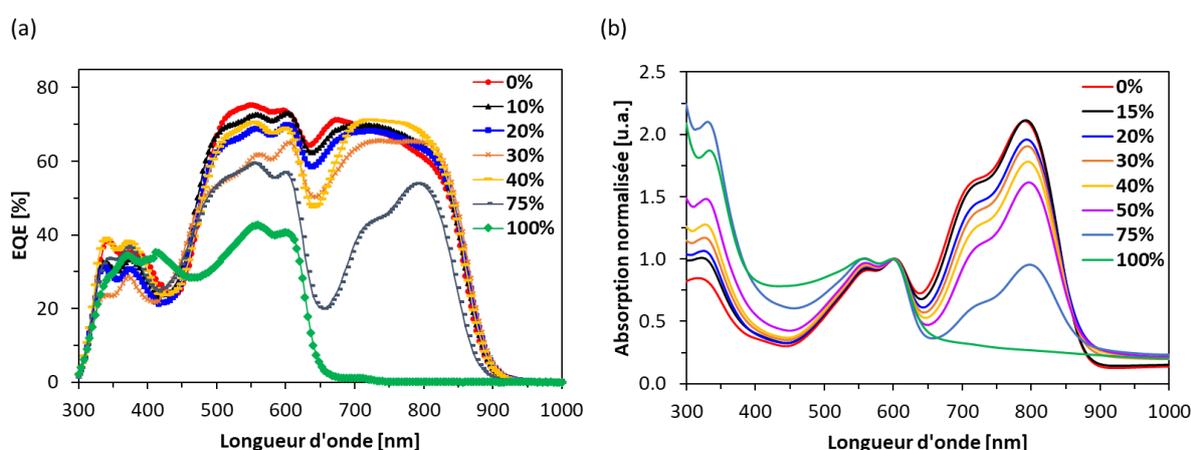


Figure 107 : (a) EQE des CA et (b) UV-vis des OSC de différents ratios en PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

Les J_{SC} calculées par l'EQE et mesurées au simulateur solaire sont similaires (cf Figure 106). Les spectres EQE mettent en évidence que l'ajout de PC₆₁BM permet un léger gain d'EQE entre 700 et 900 nm (mélanges ternaires avec 10 % à 30 % de PC₆₁BM), ce qui atténue la chute d'EQE plus importante des mélanges ternaires entre 500 nm et 700 nm. La baisse en J_{SC} de ces mélanges ternaires est donc moindre ($J_{SC_EQE} > 18.5 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $wt\%_{PC61BM} \leq 40\%$). Enfin, le FF augmente significativement (de 0.62 pour le mélange binaire à 0.69 pour 20 % et 30 % de PC₆₁BM), diminue drastiquement au-delà de 50 % de PC₆₁BM (FF = 0.54) puis augmente de nouveau (FF = 0.63) pour le mélange binaire PTQ10:PC₆₁BM. Afin de comprendre l'origine de telles augmentations en FF, des analyses de mobilité ont alors été réalisées afin de comprendre l'origine de cette évolution de FF.

3.2.2 Analyses de la mobilité verticale des porteurs de charges

Les dispositifs à injection de trous et d'électrons utilisés ont été fabriqués dans les mêmes conditions expérimentales que les mélanges binaires (ITO/PEDOT:PSS/CA/MoO₃/Ag et ITO/ZnO_{SG}/CA/Ca/Al respectivement, cf Chap. III section 4.2.3). Afin d'éviter des courts-circuits, les couches actives ont été déposées à partir d'une solution plus concentrée (34 mg.mL⁻¹) donnant des épaisseurs d'environ 160 nm. Les performances photovoltaïques ont d'abord été mesurées dans ces conditions. De plus, aucun recuit n'a été appliqué. Le ratio D:A pour cette étude est de 1:2.5 et donne des résultats similaires au ratio 1:2 dans ces conditions (cf Annexe). Les performances obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 27 : Performances des OSC ternaires à L~160 nm et sans TA avec différents ratios en PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

wt% _{PC61BM}	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	J _{sc} Calc. [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]	R _s [Ω]
0 %	0.77 ± 0.01	19.3 ± 0.1	18.5	0.55 ± 0.01	8.1 ± 0.2	48 ± 5
15 %	0.79 ± 0.01	19.4 ± 0.4	18.8	0.61 ± 0.01	9.2 ± 0.2	46 ± 1
20 %	0.79 ± 0.01	19.2 ± 0.3	18.5	0.64 ± 0.01	9.7 ± 0.2	43 ± 1
30 %	0.80 ± 0.01	18.9 ± 0.2	18.5	0.63 ± 0.01	9.6 ± 0.2	54 ± 3
40 %	0.81 ± 0.01	18.6 ± 0.1	18.0	0.64 ± 0.01	9.7 ± 0.1	56 ± 2
50 %	0.82 ± 0.01	17.5 ± 0.2	17.3	0.62 ± 0.01	8.9 ± 0.1	71 ± 2
75 %	0.86 ± 0.01	12.9 ± 0.1	13.1	0.56 ± 0.01	6.2 ± 0.1	89 ± 3
100 %	0.89 ± 0.01	5.7 ± 0.2	5.6	0.67 ± 0.03	3.4 ± 0.1	128 ± 16

Paramètres expérimentaux : T_{encr} = 70 °C, c_w = 34 mg.mL⁻¹, solvant = TMB, v = 750 RPM, L~160 nm, wt%_{D:A} = 1:2.5, simulateur solaire Xénon

Pour les dispositifs à injection de trous et à injection d'électrons, les couches ont été déposées de la même manière que pour les OSC. Les courbes IV types sont présentées ci-dessous :

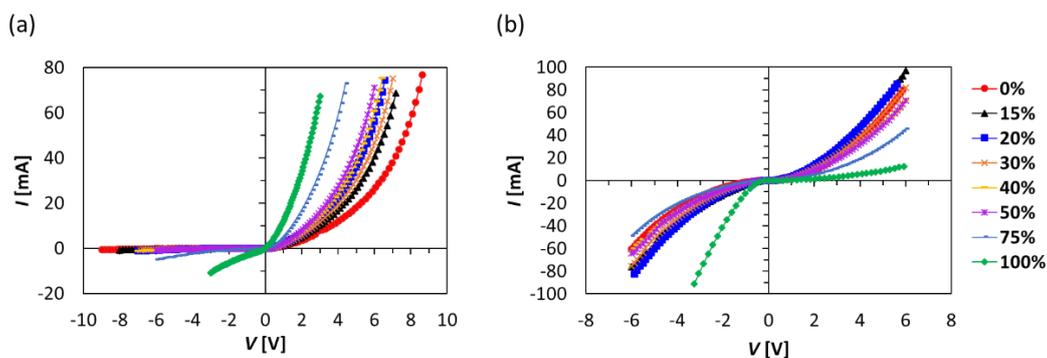


Figure 108 : Courbes IV des dispositifs (a) à injection de trous et (b) à injection d'électrons à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Tout comme pour les mélanges binaires, les courbes IV des dispositifs à injection de trous ne sont pas symétriques, à cause du trop grand écart entre le WF du PEDOT et la HOMO du PTQ10 (cf Chap. III section 4.1.3). Les courbes des dispositifs à injection d'électrons présentent quant à elles une bonne symétrie. Ces courbes ont permis d'extraire les mobilités grâce à la loi de Mott-Gurney (Équation 8). Pour toutes les valeurs de mobilités, les courbes expérimentales et théoriques présentent un recouvrement suffisant (somme quadratique $\sigma < 10^{-4}$ A²). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 28 et confrontées avec le FF des cellules solaires organiques (Figure 109) :

Tableau 28 : Mobilités d'électrons et de trous en fonction du ratio en PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

wt%PC ₆₁ BM	μ_h [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	μ_e [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	μ_e/μ_h
0 %	$1.7 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	$6.9 \pm 0.8 \times 10^{-4}$	4.2
15 %	$2.6 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	$3.8 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	1.5
20 %	$2.6 \pm 0.5 \times 10^{-4}$	$3.7 \pm 0.5 \times 10^{-4}$	1.4
30 %	$3.1 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	$3.3 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	1.0
40 %	$3.3 \pm 0.5 \times 10^{-4}$	$2.9 \pm 0.1 \times 10^{-4}$	0.9
50 %	$4.4 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$3.0 \pm 0.3 \times 10^{-4}$	0.7
75 %	$4.8 \pm 0.9 \times 10^{-4}$	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	0.3
100 %	$23.0 \pm 2.0 \times 10^{-4}$	$7.8 \pm 0.7 \times 10^{-4}$	0.3

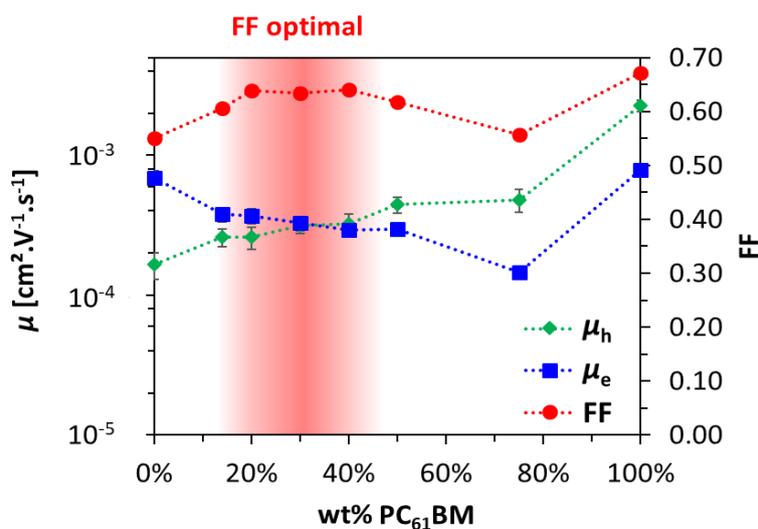


Figure 109 : Comparaison de l'évolution du FF et des mobilités d'électrons et de trous en fonction du ratio en PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

L'ajout progressif de PC₆₁BM en mélange ternaire dans la BHJ induit une augmentation de μ_h et une baisse de μ_e , si bien que les mélanges ternaires avec $10\% < wt\%_{PC61BM} < 50\%$ présentent des mobilités équilibrées ($\mu_h/\mu_e \sim 1$). Les FF les plus élevés sont justement atteints avec ces ratios. Ceci montre qu'équilibrer les mobilités grâce à la stratégie des mélanges ternaires permet d'améliorer le FF. Dans la section 4.2.3, il a été montré que le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F souffre d'un déséquilibre important de mobilités, ce qui est potentiellement à l'origine d'une baisse de FF à forte épaisseur de couche active. La μ_h de ce mélange binaire est en effet inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à la mobilité du PTQ10 seul, ce qui suggère que le 4TIC-4F empêche le PTQ10 de s'organiser de manière optimale. Le mélange binaire PTQ10:PC₆₁BM possède quant à lui une mobilité de trous et d'électrons similaire au PTQ10 et au PC₆₁BM, respectivement. Ces mobilités élevées expliquent le FF plus élevé de ce mélange binaire. Ceci suggère que l'organisation du PTQ10 n'est pas perturbée par la présence du PC₆₁BM, et inversement.

3.2.3 Analyses morphologiques de la couche active

Les mobilités des porteurs de charges sont directement liées à la morphologie de la BHJ : cristallinité et taille des domaines, orientation des empilements $\pi\pi$ ou encore chemins de percolation font partie des caractéristiques qui gouvernent la mobilité des porteurs de charges dans la BHJ d'une cellule solaire organique, et donc ses performances. Afin de comprendre l'origine de ces modifications des propriétés de transport de charge dans les différents mélanges ternaires, des analyses d'AFM et de GIWAXS ont été réalisées sur ces différentes couches.

- GIWAXS

Les caractérisations GIWAXS du PTQ10, du 4TIC-4F et du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F sont présentées et analysées dans la section 2.2.2 de ce chapitre (Figure 100, Figure 101). Le film de PC₆₁BM a été analysé de la même manière que les autres. Dans les deux plans, il présente des pics caractéristiques à 0.7, 1.4 et 2.1 \AA^{-1} , en accord avec la littérature :^[237]

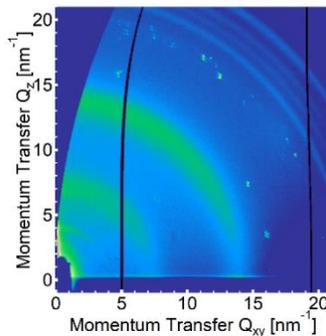
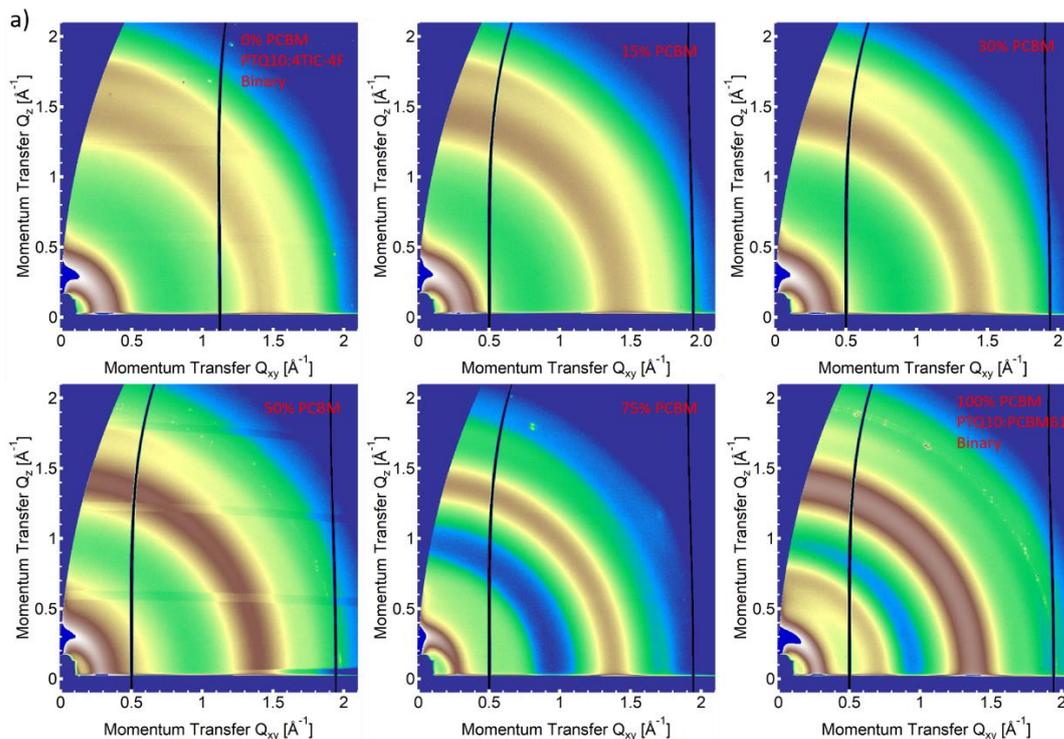


Figure 110 : Motif GIWAXS du PC₆₁BM

Les différentes couches actives ont ensuite été analysées.



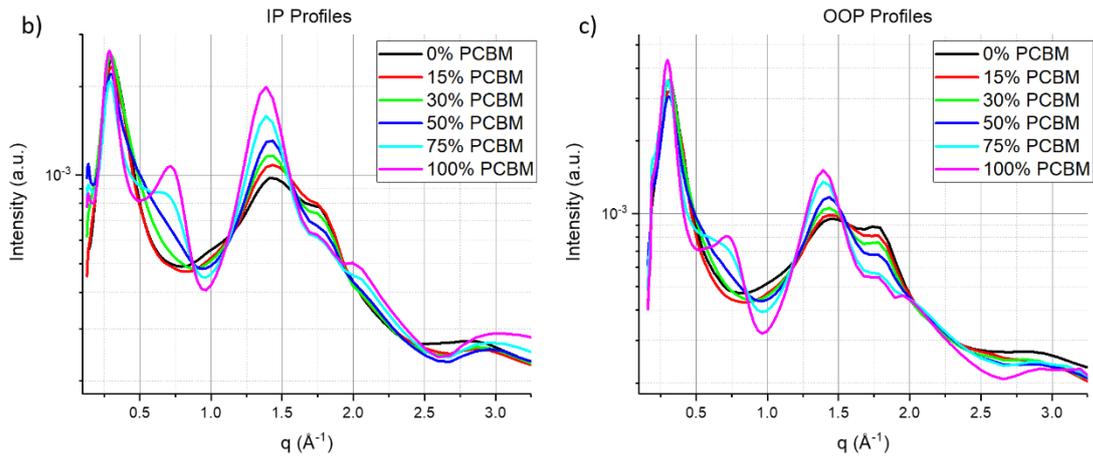


Figure 111 : (a) Motifs GIWAXS des BHJ contenant 0 %, 15 %, 30 %, 50 %, 75 % et 100 % de PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM et (b)-(c) Coupes correspondantes dans les plans IP et OOP

Comme discuté en section 2.2.2 de ce chapitre, le pic caractéristique du PTQ10 à 1.8 \AA^{-1} dans le plan OOP suggère la présence de phases riches en PTQ10 et partiellement ordonnées. Le signal du 4TIC-4F est quant à lui difficile à identifier : il s'organise moins en présence du PTQ10, ce qui confirme qu'ils sont miscibles. Un léger épaulement à 0.4 \AA^{-1} , caractéristique de phases ordonnées en 4TIC-4F, est présent dans les signaux du mélange binaire et du mélange ternaire avec 15 % de PC₆₁BM, mais disparaît à plus forts ratios en PC₆₁BM. Ceci suggère que les deux accepteurs forment un alliage à $wt\%_{PC61BM} < 50 \%$. La diminution d'ordre à courte distance et l'augmentation du désordre électronique peuvent expliquer la diminution observée de μ_e . Lorsque $wt\%_{PC61BM} > 50 \%$, le pic caractéristique du PC₆₁BM apparaît à 0.7 \AA^{-1} dans le plan OOP, ce qui témoigne de l'apparition de phases pures en PC₆₁BM. Ainsi, une transition s'opère lorsque le PC₆₁BM atteint une certaine concentration dans le mélange : sa solubilité limite dans le 4TIC-4F et dans la phase mixte est atteinte. Il commence donc à former des domaines purs (ou clusters) qui complexifient les chemins de percolation des charges. Ces derniers engendrent des pièges à électrons dans la phase de 4TIC-4F, ce qui diminue drastiquement la μ_e ainsi que le FF. Le mélange binaire PTQ10:PC₆₁BM présente quant à lui les deux pics caractéristiques des phases organisées de PTQ10 (1.4 \AA^{-1}) et de PC₆₁BM (0.7 \AA^{-1}), suggérant la présence de phases pures et organisées de chacun d'eux.

- Microscopie AFM

En complément, des analyses AFM en topographie ont été réalisées sur les deux mélanges binaires et le mélange ternaire optimal (30 % PC₆₁BM) :

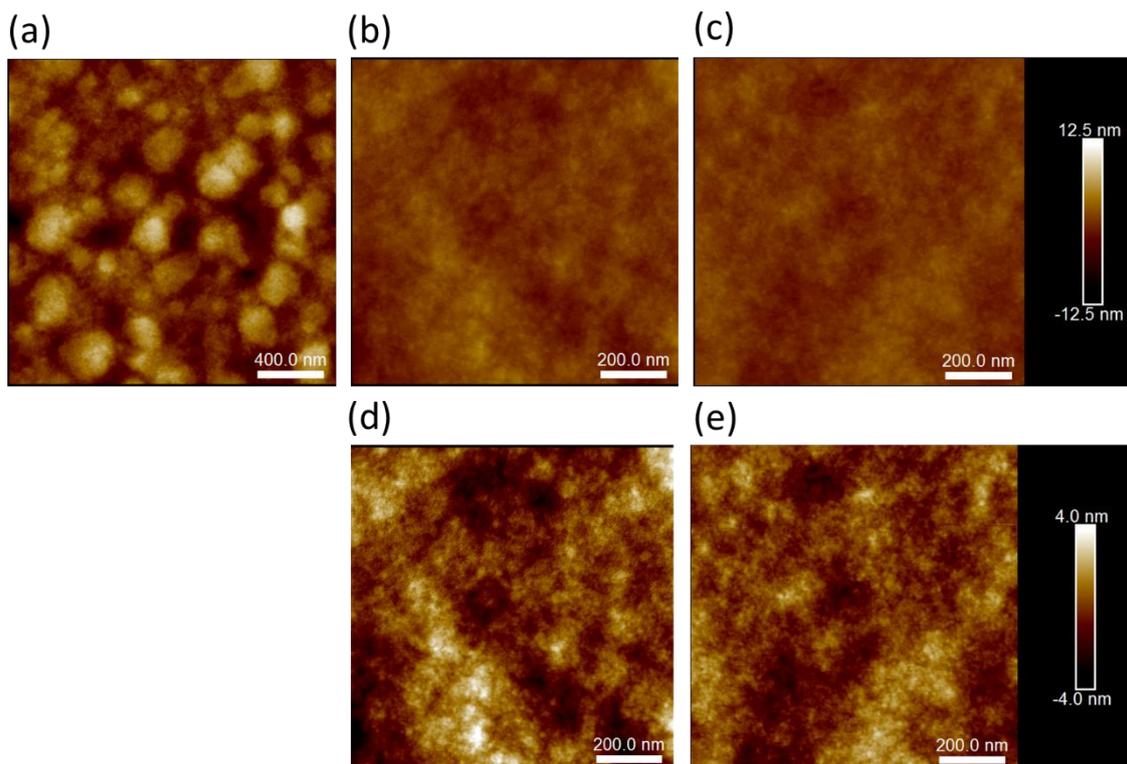


Figure 112 : Images AFM en topographie des films (a) PTQ10:PC₆₁BM, (b)-(d) PTQ10:4TIC-4F et (c)-(e) PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Le mélange binaire PTQ10:4TIC-4F et le mélange ternaire présentent une morphologie similaire avec un réseau bicontinu et interpénétré de donneurs et accepteurs. Leur rugosité de surface (Moyenne quadratique, *Root-Mean-Square Roughness* R_q est de 1.13 nm pour le mélange binaire et de 0.86 nm pour le mélange ternaire. Ainsi, celle du mélange binaire est légèrement plus élevée, montrant que le mélange ternaire présente une surface plus lisse. Ceci peut être lié à la présence de domaines purs de 4TIC-4F dans le mélange binaire et pas dans le mélange ternaire. Le mélange binaire PTQ10:PC₆₁BM présente quant à lui des domaines de taille plus importante et une R_q de 2.89 nm. Ceci confirme que le PTQ10 et le PC₆₁BM forment chacun des phases pures et cristallines. L'AFM est donc en accord avec les interprétations issues des analyses de mobilité et de GIWAXS.

3.2.4 Bilan de ce mélange ternaire

Ajouter du PC₆₁BM au mélange binaire PTQ10:4TIC-4F a montré une amélioration significative des performances en respectant plusieurs contraintes industrielles liées au dépôt de la couche active (solvant non-halogéné, épaisseur de couche de l'ordre de 160 nm et absence de post-traitements lourds). Dans ces conditions, le rendement de conversion a pu être porté à environ 10 % essentiellement grâce à un meilleur FF. Afin d'en comprendre les raisons, des caractérisations du transport de charges et de la morphologie de la BHJ ont été réalisées. Ces dernières ont montré que le PC₆₁BM améliore l'équilibre des mobilités verticales en augmentant la mobilité de trous et en diminuant la mobilité d'électrons. Les mobilités ainsi équilibrées (de l'ordre de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) améliorent le FF. L'analyse GIWAXS a révélé que le PC₆₁BM se mélange avec le 4TIC-4F et avec la phase mixte PTQ10:4TIC-4F, ce qui diminue la mobilité d'électrons. L'amélioration de la mobilité de trous peut, quant à elle, être attribuée à la formation d'une phase mieux organisée de PTQ10 : moins il y a de 4TIC-4F dans la couche active, plus elle est élevée. Ainsi, le 4TIC-4F semble perturber l'organisation du PTQ10, contrairement au PC₆₁BM. Enfin, l'évolution linéaire de la V_{OC} en fonction du ratio 4TIC-4F:PC₆₁BM dans le mélange ternaire confirme que ces deux accepteurs forment un alliage. Cette stratégie d'amélioration du transport des charges avec le PC₆₁BM en mélange ternaire a été également testée sur le mélange binaire PTQ10:Y6.

3.3 Etude du mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM

Le mélange binaire PTQ10:Y6 a été présenté dans la section 4.3.2 du chapitre III. Un rendement de conversion maximal de 11.2 % a été obtenu, mais en utilisant le chloroforme. Les premières études de remplacement du CF n'ont en effet pas abouti à des rendements satisfaisants. Bien que non industrialisable en l'état, étudier l'influence du PC₆₁BM sur ce mélange binaire s'avère pertinent pour la compréhension de l'influence des composés ternaires. Ainsi, le mélange ternaire de type PTQ10:Y6:PC₆₁BM a été étudié.

3.3.1 Performances photovoltaïques et EQE

Les spectres UV-vis en film ainsi que les niveaux énergétiques des trois matériaux sont présentés dans la Figure 113 :

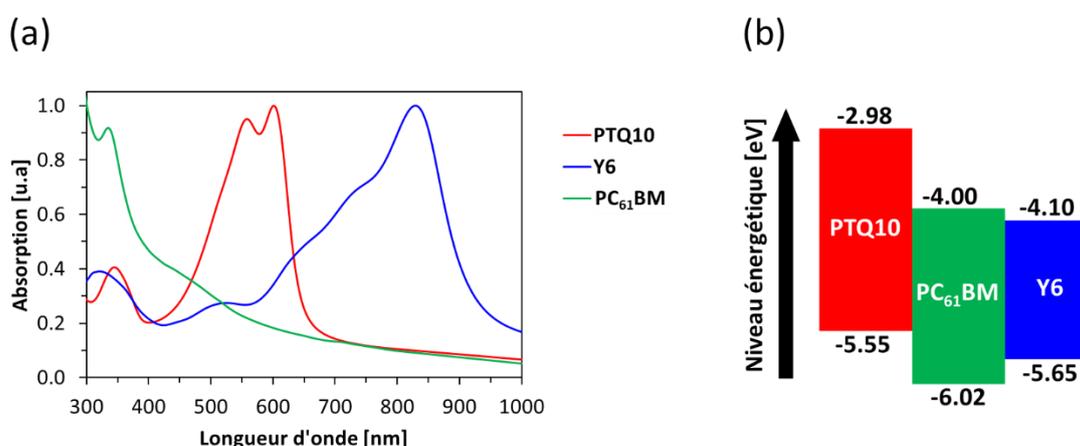


Figure 113 : (a) Spectres UV-vis en film et (b) Niveaux énergétiques du PTQ10, du PC₆₁BM et de l'Y6

Afin d'évaluer les performances photovoltaïques de ce mélange ternaire, les conditions expérimentales optimales du mélange binaire hôte ont été maintenues et le lot A de PTQ10 a été utilisé (cf Chap. III section 4.2.8). Le mélange binaire avec le lot A présente en effet un rendement similaire à celui obtenu avec le lot F (10.9 % en mélange binaire avec le lot F et 10.3 % avec le lot A). Pour l'étude des mélanges ternaires, le wt%_{D:A} a été maintenu constant à 1:1.2 en variant le wt%_{Y6:PC₆₁BM}. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 29 et la Figure 114 :

Tableau 29 : Evolution des paramètres photovoltaïques des OSC de type PTQ10:Y6:PC₆₁BM en fonction de wt%_{PC₆₁BM} dans Y6:PC₆₁BM

wt% _{PC₆₁BM}	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	J _{sc} intégrée [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	R _{shunt} [kΩ]	PCE [%]
0	0.82 ± 0.01	21.5 ± 0.1	20.0	0.59 ± 0.01	104 ± 22	19 ± 9	10.3 ± 0.3
10	0.81 ± 0.01	23.1 ± 0.4	21.2	0.62 ± 0.01	96 ± 70	9 ± 2	11.5 ± 0.1
20	0.82 ± 0.01	23.6 ± 0.1	22.1	0.65 ± 0.01	42 ± 2	14 ± 8	12.6 ± 0.2
30	0.83 ± 0.01	23.0 ± 0.3	21.1	0.64 ± 0.01	40 ± 8	13 ± 2	12.2 ± 0.3
40	0.83 ± 0.01	22.5 ± 0.2	20.9	0.61 ± 0.01	46 ± 6	12 ± 2	11.4 ± 0.4
50	0.85 ± 0.01	20.9 ± 0.2	19.4	0.60 ± 0.01	53 ± 5	13 ± 4	10.7 ± 0.2
75	0.85 ± 0.03	10.8 ± 0.3	14.4	0.40 ± 0.01	185 ± 37	37 ± 15	3.7 ± 0.2

T_{encre} = 50 °C 1h puis T° ambiante, c_w = 25 mg.mL⁻¹, solvant = CF+0.5 %CN, v = 2000 RPM (dynamique), L~130 nm, wt%_{D:A} = 1:1.2, TA 100 °C 10 min, OSC encapsulées et mesurées au simulateur solaire Xénon

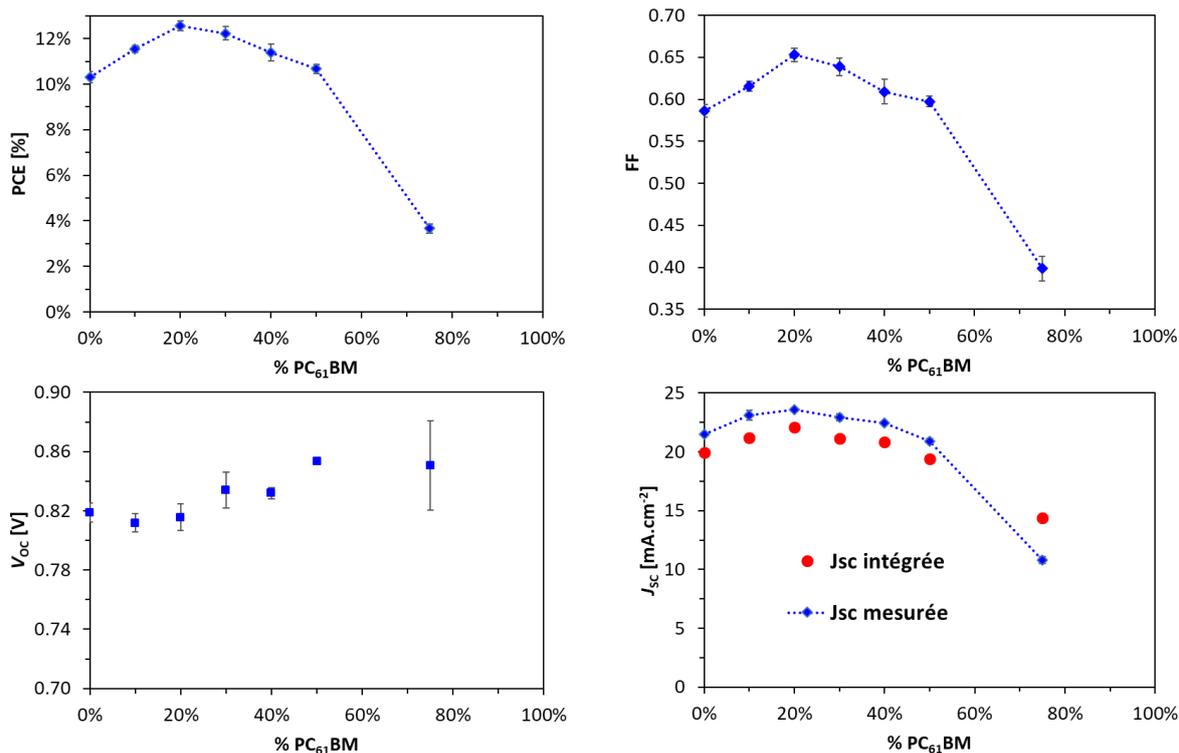


Figure 114 : Evolution des paramètres photovoltaïques des OSC de type PTQ10:Y6:PC₆₁BM en fonction de wt%PC₆₁BM dans Y6:PC₆₁BM

L'ajout de PC₆₁BM en mélange ternaire a donc permis une augmentation du rendement de conversion des cellules à base de PTQ10:Y6 de 10.3 % à 12.6 % à travers une augmentation du FF et de la J_{sc}. Afin de comprendre l'origine de l'augmentation du photo-courant, des mesures d'UV-vis et d'EQE ont été menées sur ces mélanges ternaires :

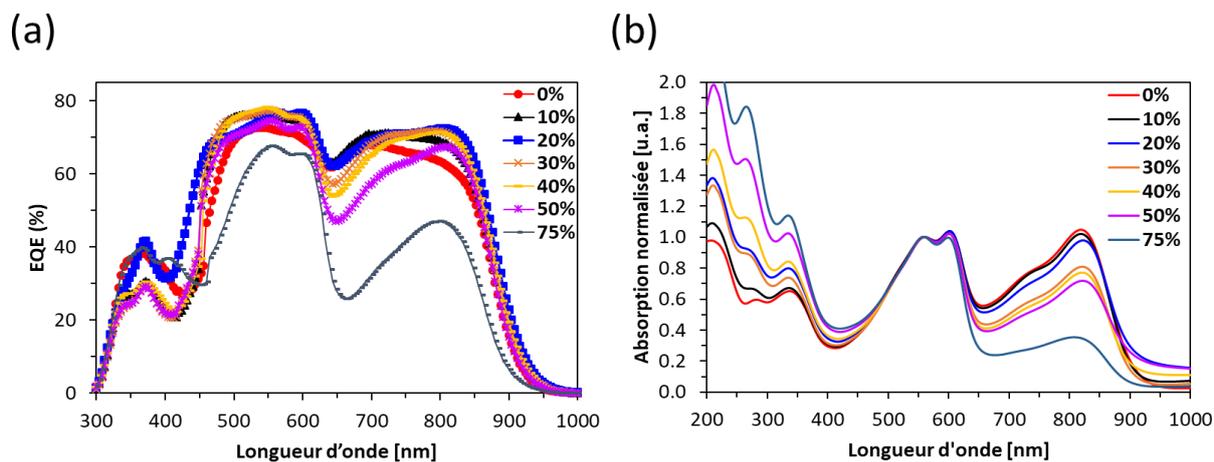


Figure 115 : (a) EQE des CA et (b) UV-vis des OSC avec différents ratios en PC₆₁BM dans Y6:PC₆₁BM

L'EQE confirme une augmentation de J_{SC} grâce au PC₆₁BM. En particulier, avec 20 % de PC₆₁BM, le pied de bande de la contribution de l'Y6 sur le spectre UV-vis et EQE se décale de 908 nm (mélange binaire) à 916 nm (20 % PC₆₁BM). Ceci montre que l'Y6 s'est organisé grâce à l'ajout de PC₆₁BM dans la BHJ. De plus, la contribution du Y6 sur l'EQE augmente entre 700 et 900 nm grâce au PC₆₁BM. Ce dernier n'apporte pas d'absorption supplémentaire à la couche active mais améliore l'organisation de la BHJ. La V_{OC} , quant à elle, augmente avec le $wt\%_{PC_{61}BM}$, mais avec un écart à la linéarité non négligeable (le coefficient de corrélation est de 0.78). Ceci ne permet donc pas d'émettre d'hypothèse sur la morphologie de la BHJ. Enfin, le FF augmente grâce au PC₆₁BM en mélange ternaire (il passe de 0.59 à 0.65) puis baisse fortement lorsque $wt\%_{PC_{61}BM}$ est supérieur à 50 %.

En remplaçant le lot A du PTQ10 par le lot F et en gardant le ratio optimal en mélange ternaire (20 % PC₆₁BM) ainsi que les conditions expérimentales, un rendement de conversion moyen de 14.5 % a été obtenu, comme le montrent le Tableau 30 et la figure :

Tableau 30 : Performances du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM (20 % PC₆₁BM) avec le lot F de PTQ10

V_{OC} [V]	J_{SC} [mA.cm ⁻²]	J_{SC} intégrée [mA.cm ⁻²]	FF	R_s [Ω]	PCE [%]	PCE max [%]
0.84 ± 0.01	25.5 ± 0.1	22.9	0.68 ± 0.01	28 ± 1	14.5 ± 0.3	14.7 %

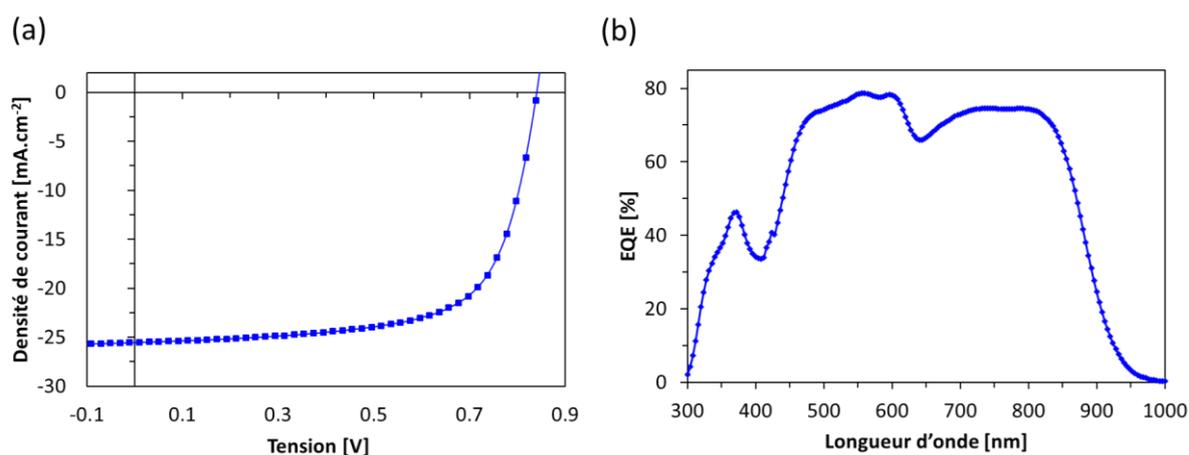


Figure 116 : (a) Courbe JV et (b) EQE du mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM

L'ensemble des paramètres photovoltaïques sont meilleurs avec ce lot de PTQ10. Ce résultat montre que ce mélange ternaire est fortement sensible au lot de PTQ10 et qu'il est le plus prometteur en termes de performances. Ces différences de performances peuvent résulter d'une différence en M_w , PDI ou pureté, comme discuté en sections 3.3 et 4.2.8 du chapitre III. Tout comme pour le mélange ternaire avec le 4TIC-4F, le transport des charges de ce mélange ternaire a été étudié afin de comprendre cette évolution en FF. C'est l'objet de la section suivante.

3.3.2 Analyses de la mobilité verticale des porteurs de charges

Les dispositifs à extraction de trous et d'électrons sont ITO/PEDOT:PSS/CA/MoO₃/Ag et ITO/ZnO_{SG}/CA/Ca/Al, respectivement. Les encres concentrées à 25 mg.mL⁻¹ dans le CF ont été déposées en dynamique à 1200 RPM afin d'avoir une épaisseur de couche suffisante ce qui évite les courts-circuits. Les courbes *IV* types sont présentées dans la Figure 117 :

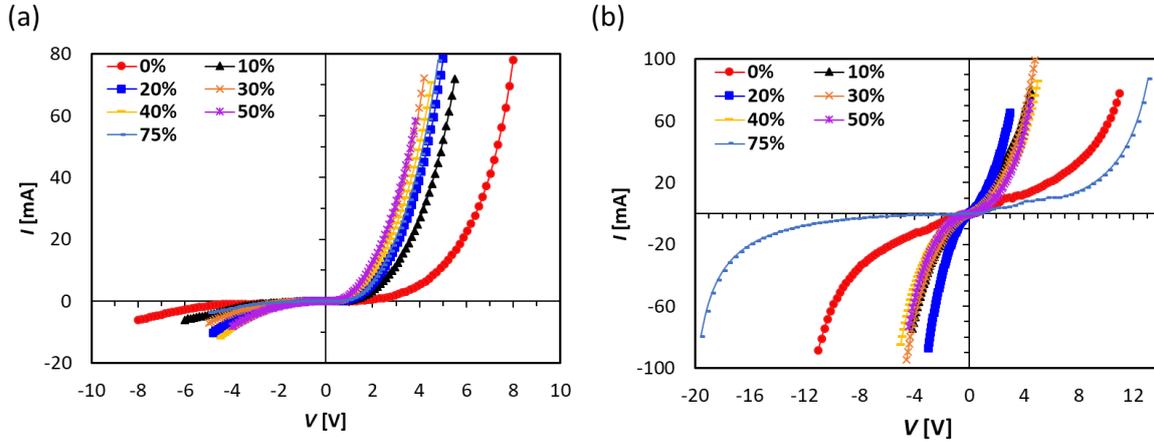


Figure 117 : Courbes *IV* des dispositifs (a) A Injection de trous et (b) A Injection d'électrons à base de PTQ10:Y6:PC₆₁BM

Ces courbes *IV* présentent une allure similaire à celles obtenues avec les couches actives à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM. Ces courbes ont permis d'extraire les mobilités grâce à la loi de Mott-Gurney (Équation 8). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 31 :

Tableau 31 : Mobilités d'électrons et de trous en fonction du ratio en PC₆₁BM dans Y6F:PC₆₁BM

wt% _{PC61BM}	μ_h [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	μ_e [cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	μ_e/μ_h
0 %	$2.8 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$1.4 \pm 0.3 \times 10^{-4}$	2.0
10 %	$4.3 \pm 0.8 \times 10^{-4}$	$9.0 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	2.1
20 %	$5.5 \pm 0.3 \times 10^{-4}$	$9.2 \pm 0.3 \times 10^{-4}$	1.7
30 %	$4.5 \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$5.7 \pm 1.7 \times 10^{-4}$	1.3
40 %	$4.1 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	$4.1 \pm 0.3 \times 10^{-4}$	1.0
50 %	$4.1 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$2.3 \pm 0.4 \times 10^{-4}$	1.8
75 %	$5.2 \pm 0.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	5.3

La somme quadratique entre la courbe expérimentale et théorique σ (Équation 14) est inférieure à 10⁻³ A² pour la plupart des couches actives, ce qui valide le modèle. A noter qu'elle est un peu plus élevée pour la μ_h du mélange binaire (2.2×10^{-3} A²). Les valeurs issues de la loi de Mott-Gurney étant cohérentes, il a été décidé de les conserver en gardant à l'esprit que la validité de ces valeurs est à la limite du modèle. Ensuite, l'évolution du FF et celle des mobilités ont été confrontées, comme présenté dans le graphique ci-après.

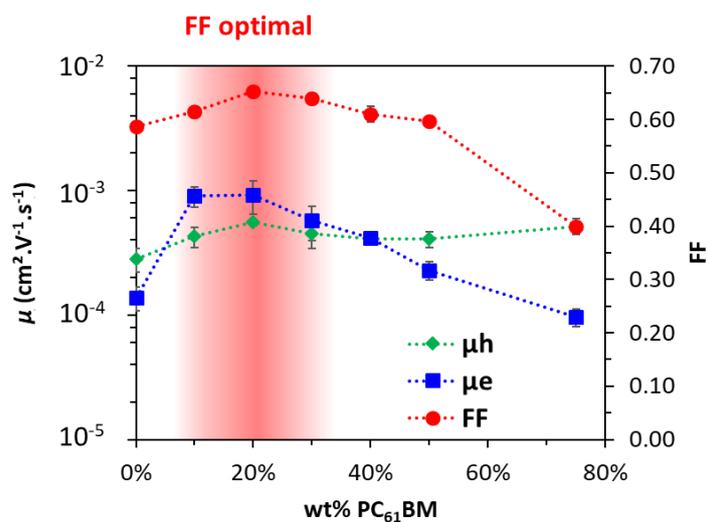


Figure 118 : Comparaison de l'évolution du FF et des mobilités d'électrons et de trous en fonction du ratio en PC₆₁BM dans Y6:PC₆₁BM

Dans le cas de PTQ10:Y6, l'ajout de PC₆₁BM induit donc une forte augmentation de μ_e (environ un ordre de grandeur). La μ_h , quant à elle, augmente légèrement. Les mobilités verticales de la couche active ternaire optimale et de la couche active binaire sont suffisamment équilibrées, et cet équilibre est du même ordre de grandeur ($\mu_e/\mu_h = 2.0$ pour le mélange binaire et $\mu_e/\mu_h = 1.7$ pour le mélange ternaire). Cet équilibre n'est pas parfait, mais reste très correct, surtout en tenant compte de la barre d'erreur. Cette augmentation de la mobilité d'électrons est liée à la phase d'accepteurs. L'EQE a montré un déplacement bathochrome de la contribution de l'Y6, ce qui témoigne de l'organisation de ce dernier grâce au PC₆₁BM. Cette augmentation de μ_e confirme donc cette hypothèse. Pour les $wt\%_{PC61BM} > 20 \%$, μ_e diminue progressivement puis drastiquement à 75 % de PC₆₁BM. A ce ratio, le FF est très bas (FF = 0.40). Il peut s'expliquer par le fort déséquilibre des mobilités ($\mu_e/\mu_h = 5.3$). Il est également possible que des recombinaisons non-gémées aient lieu, où l'Y6 faiblement concentré est susceptible de piéger les électrons. Afin de corrélérer la morphologie de la BHJ avec cette évolution des mobilités en mélange ternaire, des caractérisations de sa morphologie ont été réalisées. Ces analyses font l'objet de la section suivante.

3.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Des analyses AFM du mélange binaire et du mélange ternaire ont ensuite été menées. Les images en topographie sont présentées dans la Figure 119 :

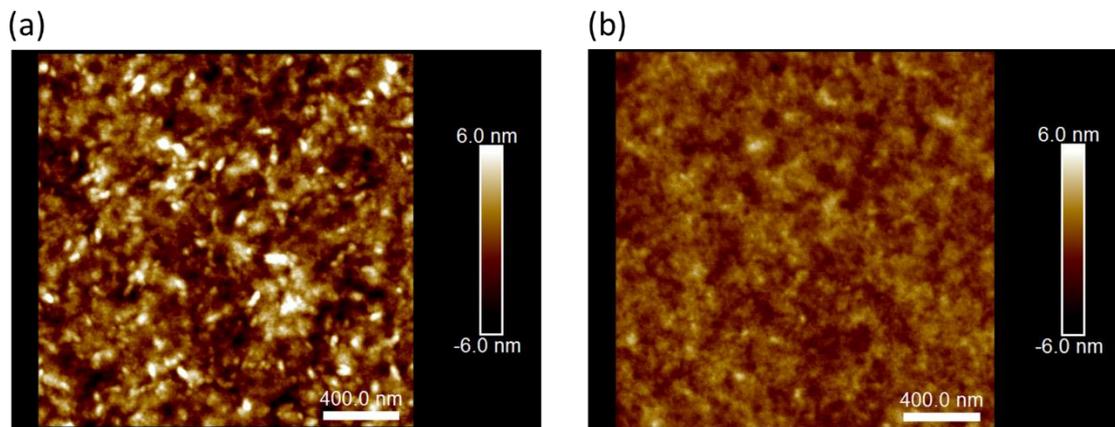


Figure 119 : Images en topographie (a) Du mélange binaire PTQ10:Y6 et (b) Du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

La rugosité R_q du mélange binaire a été évaluée à 1.84 nm et celle du mélange ternaire à 0.92 nm (valeurs moyennes sur deux images de chaque échantillon). Ces clichés montrent la présence de nanodomains en mélange binaire de l'ordre de 50 nm, qui ne sont plus présents en mélange ternaire. Il peut s'agir d'agrégats ou de cristaux. Leur présence est donc susceptible d'induire des recombinaisons non-gémées, ce qui pourrait expliquer le plus faible FF obtenu en mélange binaire. Une rugosité de surface plus importante peut également poser des problèmes de contact entre la couche active et l'HTL. L'ajout du PC₆₁BM modifie donc la morphologie et diminue la rugosité de surface, ce qui améliore le FF et la J_{SC} .

3.4 Bilan de ces deux études

Le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM s'avère prometteur pour le projet : un rendement de conversion maximal de 10.8 % a été obtenu en solvant non chloré. En particulier, cette stratégie a permis d'améliorer la V_{OC} et le FF. Les analyses de la couche active ont montré que le PC₆₁BM améliore l'équilibre des mobilités d'électrons et de trous, ce qui est bénéfique pour le FF. A faibles ratios, il se mélange à la phase mixte et au 4TIC-4F ce qui diminue la mobilité d'électrons. A contrario, son ajout améliore la mobilité des trous car il aide le PTQ10 à mieux s'organiser dans la BHJ, le PC₆₁BM étant faiblement miscible au PTQ10. Le PC₆₁BM forme un alliage avec le 4TIC-4F : la V_{OC} est alors dépendante du ratio entre les deux accepteurs. La LUMO du PC₆₁BM étant plus haute que celle du 4TIC-4F, l'ajout de PC₆₁BM augmente la V_{OC} du mélange binaire, alors dépendante de la différence entre $HOMO_{PTQ10}$ et $LUMO_{4TIC-4F/PC61BM}$. Un autre mélange ternaire prometteur a également été réalisé : PTQ10:Y6:PC₆₁BM. L'ajout de PC₆₁BM a pu porter le rendement à 14.5 %, ce qui est plus élevé que le mélange ternaire avec le 4TIC-4F. Cette amélioration est due à une augmentation en FF et en J_{SC} . Le FF a été amélioré grâce à une meilleure mobilité d'électrons (augmentation d'un ordre de grandeur) et de trous. Les mobilités ne sont pas exactement équilibrées pour le mélange ternaire optimal ($\mu_h/\mu_e = 1.7$), mais la forte mobilité d'électrons ($9.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) permet d'atteindre des FF élevés. La morphologie a quant à elle été fortement modifiée en mélange ternaire et la couche devient moins rugueuse, ce qui améliore potentiellement les chemins de percolation en cassant les agrégats ou cristaux observés en AFM. Le PC₆₁BM en mélange ternaire s'est donc avéré être une stratégie efficace pour ces deux mélanges binaires. Dans la littérature, ce dernier s'est également montré efficace pour plusieurs systèmes. De plus, il diminue les coûts de la couche active et améliore la photostabilité de plusieurs mélanges binaires. Ces deux études ainsi que l'étude du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th ont montré que la morphologie de la BHJ en mélange ternaire est un paramètre clé à contrôler lors du développement de nouveaux mélanges ternaires. Il apparaît donc crucial d'intégrer la morphologie lors de la sélection d'un composé ternaire. Ainsi, une étude plus approfondie sur les énergies de surface, outil qui permet de quantifier la miscibilité de deux matériaux entre eux, a été menée.

4. L'énergie de surface : un outil prédictif pour développer de nouveaux mélanges ternaires ?

Comme évoqué dans le bilan précédent, la morphologie est un paramètre clé en mélange ternaire. Dans cette mesure, prédire quantitativement la miscibilité des matériaux entre eux a été envisagé afin de compléter les critères de sélection du composé ternaire (en plus du spectre d'absorption, des niveaux énergétiques, de sa mobilité verticale et de ses performances photovoltaïques en mélange binaire). Pour ce faire, une étude de l'énergie de surface des matériaux actifs a été menée. La théorie et la pratique pour déterminer ces paramètres est présentée dans la section ci-dessous.

4.1 Energie de surface et miscibilité des matériaux : théorie et équipement

L'état thermodynamiquement stable en film d'une BHJ_{AB} (taille et pureté des domaines) constituée de deux semi-conducteurs A et B est liée à leur miscibilité entre eux.^[238] Il est possible d'accéder à ce paramètre à l'aide des paramètres de solubilité de Hansen (HSP), mais leur détermination est complexe.^[239] L'énergie de surface des matériaux est une alternative pour estimer la miscibilité des matériaux. Leur détermination permet d'accéder à des grandeurs telles que l'énergie interfaciale (γ_{AB} , Équation 18) ou le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ_{AB} , Équation 19) pour quantifier la miscibilité.^{[240][241]} Classiquement, l'énergie de surface se calcule à l'aide du modèle de Wu à deux composantes (Équation 16), où deux solvants sont nécessaires, ou à l'aide du modèle d'Owens-Wendt à trois composantes (Équation 17), où trois solvants sont nécessaires.^{[240][242]} 3 μ L de ces solvants sont déposés sur chaque film de matériau pur et les angles formés (angles de contact θ) sont mesurés à l'aide d'un goniomètre de type Krüss DSA100 muni d'une caméra. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Luc Vellutini de l'ISM. Les solvants déposés sur les films, quant à eux, doivent remplir les conditions suivantes :

- Solubilité faible avec les semi-conducteurs pour éviter toute dissolution lors du dépôt du solvant sur le film.
- Point d'ébullition suffisamment élevé ($T_{Eb} > 90$ °C) pour éviter que la goutte déposée s'évapore avant la mesure.
- Toxicité soit modérée, le goniomètre n'étant pas sous hotte.

Typiquement, l'eau ultra pure et l'éthylène glycol (EG) sont utilisés car ils remplissent ces conditions et leurs composantes polaires et dispersives sont disponibles.^[243] Pour compléter ce couple, le glycérol et le 1-octanol, non toxiques, ne solubilisant pas les matériaux et à hauts points d'ébullition (290 °C et 195 °C, respectivement) ont été envisagés. Le 1-octanol mouille totalement les matériaux, donnant des angles de contact quasi-nuls. Il a donc été mis de côté. Le glycérol, quant à lui, donne des angles mesurables. Ainsi, les trois solvants retenus sont l'eau ultra pure, l'EG et le glycérol. Les équations du modèle de Wu et d'Owens-Wendt sont présentées ci-dessous :

Équation 16 : Equation de Wu à deux composantes^[240]

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 4 \cdot \frac{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + 4 \cdot \frac{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p}$$

L'énergie de surface d'un solide ou d'un liquide (γ_S ou γ_L en mN.m^{-1}) est la somme de la composante polaire γ^p et de la composante dispersive γ^d . Ces grandeurs se calculent alors en résolvant un système de 2 équations de Wu.

Équation 17 : Modèle d'Owens-Wendt à trois composantes^[242]

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}$$

Cette équation peut aussi se lire comme une fonction affine de type $y = a \times x + b$, avec :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad y = \frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad \gamma_S^p = a^2 \quad \gamma_S^d = b^2$$

Une régression linéaire permet alors d'accéder aux énergies de surface.

D'un point de vue expérimental, pour calculer θ à l'aide du cliché, le logiciel dispose de deux principales méthodes. La première méthode (*Tangent-1*) détermine l'angle à l'aide d'une équation de section conique. La dérivation de cette équation aux points triples (*i.e.* point de rencontre entre l'air, le substrat et la goutte de solvant) donne la pente de ce point de contact, ce qui permet d'accéder à θ . La seconde méthode (Young Laplace) décrit mathématiquement la forme de la goutte en utilisant l'équation de Young Laplace.^[242] Ce modèle prend en compte la forme entière de la goutte, ce qui accroît potentiellement la précision.

La miscibilité de deux matériaux A et B entre eux peut alors être associée à γ_{AB} ou à un coefficient de proportionnalité à χ_{AB} :

Équation 18 : Calcul de l'énergie interfaciale entre 2 matériaux^[240]

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p}$$

Équation 19 : Détermination d'une grandeur proportionnelle au paramètre d'interaction de Flory-Huggins^[241]

$$\chi_{AB} \propto (\sqrt{\gamma_A} - \sqrt{\gamma_B})^2$$

Plus ces paramètres sont faibles, plus les matériaux sont miscibles entre eux. Cette grandeur peut donc être reliée à la taille et à la pureté des domaines de la BHI. Dans un premier temps, la méthode de quantification de la compatibilité des matériaux entre eux a été optimisée.

4.2 Optimisation de la méthode

Avant de comparer l'énergie de surface de plusieurs matériaux entre eux, il a été décidé d'optimiser la méthode de détermination de l'angle de contact, des énergies de surface et de la quantification de la miscibilité des matériaux entre eux. Pour ce faire, chaque paramètre qui peut potentiellement influencer sur les résultats a été étudié et la méthode qui donnait les résultats les plus cohérents a été retenue.

4.2.1 Influence du solvant de dépôt et du substrat

Tout d'abord, il a été observé que certains dépôts d'accepteurs moléculaires à partir de solvants à hauts points d'ébullition comme le TMB ou le CB ($c_w = 12 \text{ mg.mL}^{-1}$) présentaient visuellement une forte rugosité de surface. Ce n'était pas le cas pour les dépôts en dynamique à base de CF, comme le montre les clichés de microscopie optique de l'Y6 déposé selon ces deux méthodes :

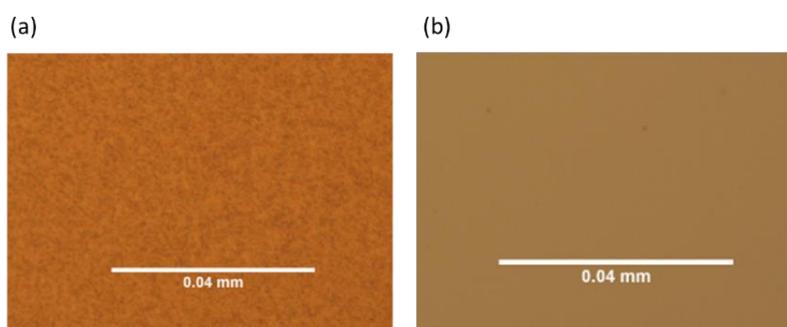


Figure 120 : Microscopie optique d'un film d'Y6 déposé (a) A partir de chlorobenzène (CB) et (b) A partir de chloroforme (CF)

Ceci est liée à une cristallisation de certains semi-conducteurs moléculaires lorsque le séchage est lent : les cristaux ont le temps de croître. Cette rugosité influe sur l'angle de contact : la goutte peut soit s'infiltrer dans les rugosités de surface, soit rester au sommet.^[244] Ainsi, cette géométrie modifie l'angle de contact et ce dernier ne dépend plus uniquement de la composition chimique du substrat. Il est donc nécessaire de s'affranchir de ces effets géométriques. Cet effet s'est observé sur le film d'Y6 : lorsqu'il est déposé à partir de CB, l'angle de contact avec l'eau ultra pure est de 99.7° , alors qu'il est de 91.5° lorsqu'il est déposé avec du CF :

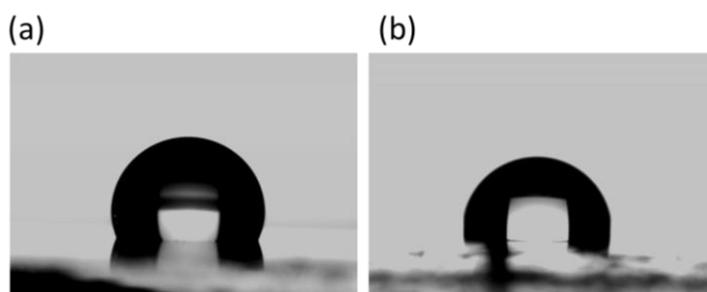


Figure 121 : Clichés des angles de contact d'Y6/eau déposé à base de (a) CB et (b) de CF

Ainsi, les matériaux ont été déposés à l'aide de CF pour les mesures d'angles de contact. Il a également été décidé de les déposer sur du verre prétraité à l'UV-ozone, sans couche interfaciale, afin que le dépôt se fasse sur un substrat non rugueux.

4.2.2 Influence des méthodes de mesure et de calcul

Etant donné qu'il existe deux méthodes de mesures de θ (*Tangent-1* et Young Laplace), deux méthodes de calcul des énergies de surface (Owens-Wendt et Wu) et que deux couples de solvants peuvent être envisagés pour la méthode de Wu (eau/EG ou eau/glycérol), six méthodes peuvent être utilisées pour calculer les énergies de surfaces. Elles sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau 32 : Description des différentes méthodes pour déterminer les énergies de surface

	Méthode1	Méthode2	Méthode3	Méthode4	Méthode5	Méthode6
Mesure de θ	Tangent 1	Young Laplace	Tangent 1	Young Laplace	Tangent 1	Young Laplace
Mesure de γ	Wu	Wu	Wu	Wu	Owens-Wendt	Owens-Wendt
Solvants	Eau/EG	Eau/EG	Eau/Glyc	Eau/Glyc	eau/EG/Glyc	eau/EG/Glyc

Elles ont alors été comparées pour évaluer l'énergie de surface des matériaux les plus étudiés dans ces travaux : le PTQ10, le PC₆₁BM, l'ITIC-Th, le 4TIC-4F et l'Y6. Chaque valeur d'angle de contact est en fait la moyenne de quatre mesures sur des lames différentes et les composantes polaires et dispersives de chaque solvant sont issues de Ström *et al.*^[243] Afin de quantifier la miscibilité du PTQ10 avec chacun de ces accepteurs, il est possible d'utiliser l'énergie interfaciale γ_{AB} et le coefficient de proportionnalité à χ . Ces deux méthodes ont également été confrontées. Les résultats sont présentés dans la Figure 122 :

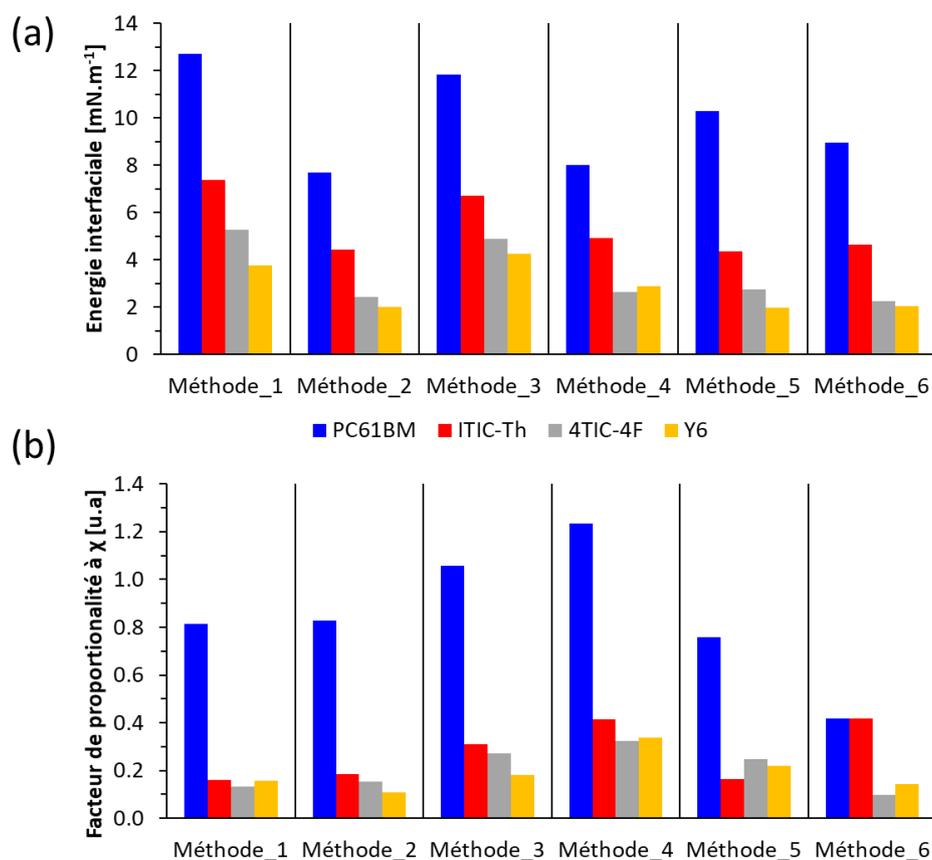


Figure 122 : Détermination de la compatibilité du PTQ10 avec plusieurs accepteurs en comparant différentes méthodes de calcul des énergies de surface et en comparant (a) L'énergie interfaciale γ_{AB} et (b) Coefficient de proportionnalité à χ

Plusieurs observations peuvent alors être faites : les six méthodes donnent des énergies interfaciales et des paramètres χ différents. Cependant, les tendances sont identiques pour toutes les méthodes avec l'énergie interfaciale : $\gamma_{PTQ10:PC61BM} > \gamma_{PTQ10:ITIC-Th} > \gamma_{PTQ10:4TIC-4F} > \gamma_{PTQ10:Y6}$. Ce n'est pas le cas pour le paramètre χ où les tendances entre les matériaux varient. Ceci montre que l'énergie interfaciale est un outil plus performant pour quantifier la miscibilité des matériaux entre eux. De plus, le coefficient de proportionnalité à χ prend en compte les énergies de surface totales uniquement, alors que l'énergie interfaciale prend en plus en compte les composantes polaires et dispersives, ce qui apparaît plus rigoureux. Ainsi, il a été décidé de se baser sur l'énergie interfaciale pour quantifier la miscibilité des matériaux entre eux.

En ce qui concerne la méthode de détermination de l'énergie interfaciale, la méthode n°1 a été retenue car les énergies interfaciales des différents matériaux présentent des amplitudes plus importantes, ce qui permet de comparer les résultats plus aisément. A titre d'exemple, les clichés des angles de contacts de ces cinq matériaux avec l'eau et l'EG ainsi que les valeurs des angles de contact, des énergies de surface déterminées avec cette méthode et des énergies interfaciales sont présentés ci-dessous :

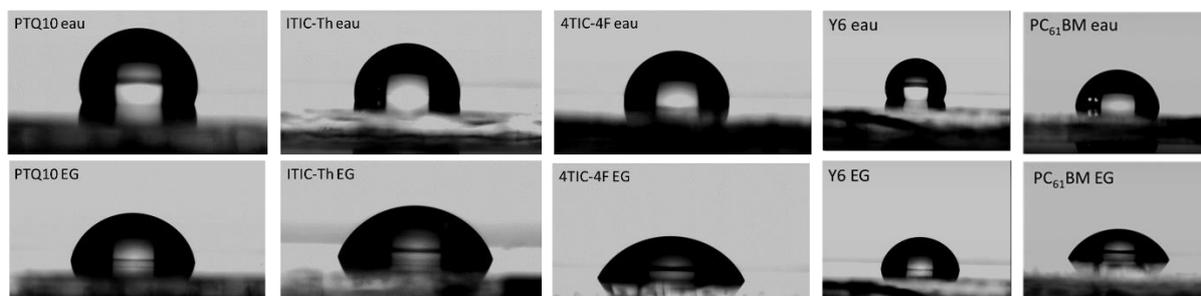


Figure 123 : Clichés des angles de contact entre le PTQ10, l'ITIC-Th, le 4TIC-4F, l'Y6 et le PC₆₁BM avec l'eau et l'EG

Tableau 33 : Angles de contacts et énergies de surface du PTQ10, ITIC-Th, 4TIC-4F, Y6, PC₆₁BM et énergies interfaciales entre PTQ10 et ces accepteurs

Angles de contact et énergies de surface						Energies interfaciales [mN.m ⁻¹]
Matériau	Solvant	Angle de contact [°]	γ_D [mN.m ⁻¹]	γ_P [mN.m ⁻¹]	γ [mN.m ⁻¹]	
PTQ10	Eau	104.8 ± 0.2	21.2	2.0	23.2	
	EG	78.1 ± 0.4				
PC ₆₁ BM	Eau	78.1 ± 1.0	15.7	17.0	32.7	$\gamma_{PTQ10:PC61BM}$ 13.1
	EG	54.8 ± 0.4				
ITIC-Th	Eau	87.1 ± 0.4	15.8	11.4	27.2	$\gamma_{PTQ10:ITIC-Th}$ 7.4
	EG	63.6 ± 0.8				
4TIC-4F	Eau	90.6 ± 0.1	17.4	9.5	26.8	$\gamma_{PTQ10:4TIC-4F}$ 6.4
	EG	64.1 ± 0.1				
Y6	Eau	91.5 ± 0.3	19.2	8.0	27.2	$\gamma_{PTQ10:Y6}$ 4.4
	EG	64.1 ± 0.2				

La section suivante est dédiée à l'interprétation des résultats d'énergies de surface obtenus avec les performances photovoltaïques des mélanges binaires et ternaires présentés dans les sections précédentes.

4.3 Corrélation entre l'énergie interfaciale et les mélanges binaires et ternaires développés

Les performances photovoltaïques et la morphologie des trois mélanges ternaires étudiés en détail dans le cadre de ce manuscrit (PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM, PTQ10:Y6:PC₆₁BM, PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th) ont alors été corrélées avec ces valeurs d'énergies interfaciales.

- PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Dans ce mélange ternaire, le PTQ10 s'organise mieux qu'en mélange binaire : il s'intermixe moins avec la phase d'accepteurs (GIWAXS), ce qui améliore le transport des trous, l'équilibre des mobilités (dispositifs à injection de trous) et ainsi FF. Comme le montre le Tableau 33, l'énergie interfaciale entre le PTQ10 et le PC₆₁BM est environ deux fois plus élevée que celle entre le PTQ10 et le 4TIC-4F ($\gamma_{\text{PTQ10:4TIC-4F}} = 6.4 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_{\text{PTQ10:PC}_{61}\text{BM}} = 13.1 \text{ mN.m}^{-1}$), montrant que le PTQ10 et le PC₆₁BM sont peu miscibles entre eux. Ceci corrobore l'hypothèse que le 4TIC-4F, de par sa forte miscibilité avec le PTQ10, gêne l'organisation du polymère, conduisant à la diminution des mobilités de trous d'un ordre de grandeur par rapport au PTQ10 pur en mélange binaire. La valeur élevée de l'énergie interfaciale entre le PTQ10 et le PC₆₁BM corrobore également le fait le mélange binaire PTQ10:PC₆₁BM forme des domaines de donneurs et d'accepteurs plus purs et que les mobilités de trous et d'électrons sont du même ordre de grandeur que celles des matériaux purs. L'ajout de PC₆₁BM dans le binaire PTQ10:4TIC-4F conduit à une meilleure séparation de phase du PTQ10 de la phase d'accepteurs, ce qui améliore la mobilité de trous. De plus, l'énergie interfaciale de ces deux accepteurs est de 1.5 mN.m^{-1} , ce qui indique la bonne miscibilité de ces deux accepteurs et confirme la formation d'un alliage entre le PC₆₁BM et le 4TIC-4F.

- PTQ10:Y6:PC₆₁BM

Dans ce mélange ternaire, le PC₆₁BM agit cette fois-ci sur l'organisation de l'Y6 dans la BHJ : la mobilité d'électrons augmente d'un ordre de grandeur, la rugosité de surface est diminuée et le FF et la J_{SC} sont améliorés. Le PTQ10 et le PC₆₁BM présentent une bonne miscibilité avec l'Y6, ($\gamma_{\text{PTQ10:Y6}} = 4.4 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_{\text{Y6:PC}_{61}\text{BM}} = 2.7 \text{ mN.m}^{-1}$). Ceci permet d'émettre l'hypothèse que l'Y6 forme un alliage avec le PC₆₁BM, ce qui est corroboré par l'augmentation de la V_{OC} avec le ratio Y6:PC₆₁BM dans le mélange ternaire, même si elle n'est pas linéaire. L'alliage formé possède alors une mobilité d'électrons accrue. Cependant, la faible énergie interfaciale entre le PTQ10 et l'Y6 va à l'encontre des nanodomains observés en AFM pour ce mélange binaire. Ceci peut être lié à un état qui n'est pas thermodynamiquement stable, étant donné que cette couche active est formée à partir de CF, ce qui revient à geler la morphologie en solution. Ce phénomène a déjà été observé avec d'autres systèmes tels que PTB7-Th:ITIC ou PTB7-Th:IDIC, où de gros domaines apparaissaient au cours du temps, les deux composés étant identifiés comme peu miscibles entre eux.^[238] Des analyses de type GIWAXS ou R-SoXS par exemple pourraient vérifier ces hypothèses.

- PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th

Ce mélange ternaire s'est avéré moins performant que les deux mélanges binaires correspondants bien que les niveaux énergétiques soient adaptés, que les deux mélanges binaires donnent un rendement supérieur à 8 % et que les deux accepteurs aient un spectre d'absorption complémentaire. Des analyses GIWAXS et de recombinaisons bimoléculaires ont permis d'émettre des hypothèses pour expliquer ces baisses d'EQE et de FF en mélange ternaire : les mesures de GIWAXS montrent que le 4TIC-4F s'insèrent dans les domaines de PTQ10 et d'ITIC-Th, ce qui génère des pièges à porteurs de charges. L'énergie interfaciale entre ces deux accepteurs est de 0.1 mN.m^{-1} , ce qui démontre qu'ils sont relativement miscibles et peuvent former un alliage.

- Bilan

Bien qu'insuffisante à elle seule pour expliquer tous les phénomènes qui entrent en jeu en mélange ternaire, la détermination de l'énergie interfaciale a pu être corrélée au comportement des trois mélanges ternaires susmentionnés. Ce paramètre a de plus permis d'émettre des hypothèses sur les phénomènes observés tels que l'augmentation de la mobilité d'électrons dans le mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM ou de confirmer la faible miscibilité du PTQ10 et du PC₆₁BM.

4.4 Utilisation de l'énergie de surface comme outil prédictif

Une fois la méthode des énergies de surface optimisée, les angles de contact d'une série de NFA de propriétés différentes ont été mesurés en vue de développer de nouveaux mélanges ternaires. Les énergies de surface des NFA sélectionnées et du PTQ10 sont présentées dans le Tableau 34. Les matériaux ont été déposés avec du CF en dynamique sur des substrats de verre, et la méthode 1 (Tableau 32) a été utilisée pour le calcul de leurs énergies de surface.

Tableau 34 : Angles de contact et énergies de surface du PTQ10 et d'une série d'accepteurs mesurés avec la méthode 1

Couche	Solvant	θ [°]		γ_d (mN/m)	γ_p (mN/m)	γ (mN/m)
		Moyen	Ecart type			
PC ₆₁ BM	Eau	78.1	1.0	15.7	17.0	32.7
	EG	54.8	0.4			
ITIC-Th	Eau	87.1	0.4	15.8	11.4	27.2
	EG	63.6	0.8			
4TIC-4F	Eau	90.6	0.1	17.4	9.5	26.8
	EG	64.1	0.1			
IT-4F	Eau	90.9	1.3	15.2	10.9	26.1
	EG	65.9	0.5			
Y6	Eau	91.5	0.3	19.2	8.0	27.2
	EG	64.1	0.2			
Y5	Eau	101.9	0.4	15.7	5.9	21.6
	EG	76.1	0.1			
COi8DFIC	Eau	90.7	0.5	16.2	10.5	26.7
	EG	64.4	0.5			
Y9	Eau	93.5	0.2	15.5	9.5	25.0
	EG	68.0	0.2			
EH-IDTBR	Eau	93.1	0.2	17.7	8.7	26.5
	EG	64.8	0.5			
O-IDTBR	Eau	94.1	0.3	15.2	9.4	24.6
	EG	68.9	0.1			
N3	Eau	93.5	0.8	17.2	8.8	25.9
	EG	65.9	0.3			
PTQ10	Eau	104.8	0.2	21.2	2.0	23.2
	EG	78.1	0.4			

Les structures de ces accepteurs ainsi que leurs bandes interdites optiques et niveaux énergétiques mesurés par voltammétrie cyclique sont présentés ci-après (ces valeurs ont été relevées dans la littérature).

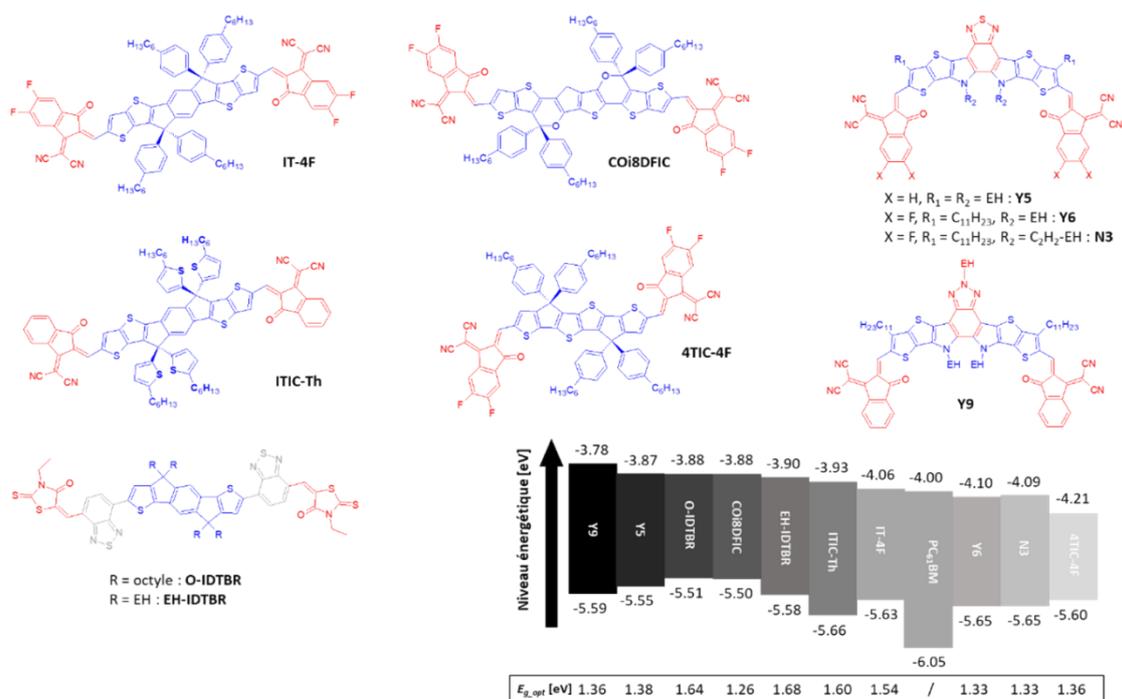


Figure 124 : Structure, niveaux énergétiques, et $E_{g, opt}$ des NFA envisagés pour développer de nouveaux mélanges ternaires^{[245][246][122][141][247][195][107][248][133][205]}

Les énergies de surface entre le PTQ10 et chaque accepteur ainsi que celles entre les accepteurs ont alors été calculées :

Tableau 35 : Energies interfaciales (en $mN.m^{-1}$) entre le PTQ10 et différents accepteurs

PC ₆₁ BM	ITIC-Th	4TIC-4F	IT-4F	Y6	Y5	COi8DFIC	Y9	EH-IDTBR	O-IDTBR	N3
13.1	7.4	6.4	5.9	4.4	1.6	5.3	4.7	3.4	4.6	3.5

Tableau 36 : Energies interfaciales entre différents accepteurs moléculaires

	PC ₆₁ BM	ITIC-Th	4TIC-4F	Y5	Y9	COi8DFIC	EH-IDTBR	IT-4F	Y6	O-IDTBR	N3
PC ₆₁ BM	/	1.1	1.5	6.0	2.6	2.1	3.6	1.7	2.7	2.6	3.5
ITIC-Th	1.1	/	0.1	2.1	0.4	0.3	1.0	0.1	0.5	0.4	0.8
4TIC-4F	1.5	0.1	/	1.7	0.2	0.1	0.6	0.0	0.2	0.2	0.5
Y5	6.0	2.1	1.7	/	0.8	1.3	0.7	1.5	1.0	0.8	0.6
Y9	2.6	0.4	0.2	0.8	/	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1
COi8DFIC	2.1	0.3	0.1	1.3	0.1	/	0.2	0.0	0.0	0.1	0.2
EH-IDTBR	3.6	1.0	0.6	0.7	0.2	0.2	/	0.4	0.1	0.2	0.0
IT-4F	1.7	0.1	0.0	1.5	0.1	0.0	0.4	/	0.2	0.1	0.3
Y6	2.7	0.5	0.2	1.0	0.1	0.0	0.1	0.2	/	0.1	0.1
O-IDTBR	2.6	0.4	0.2	0.8	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	/	0.1
N3	3.5	0.8	0.5	0.6	0.1	0.2	0.0	0.3	0.1	0.1	/

Cette méthode optimisée de la détermination des énergies de surfaces montre que les mélanges binaires d'énergies de surface supérieures à environ 4 mN/m donnent potentiellement de meilleurs FF. Afin de vérifier cette hypothèse des mélanges binaires présentant une plus faible énergie interfaciale ont été testés en cellule solaire : les mélanges binaires PTQ10:EH-IDTBR et PTQ10:N3, d'énergie interfaciale de l'ordre de 3.5 $mN.m^{-1}$. Les performances photovoltaïques de ces mélanges binaires sont présentées ci-dessous :

Tableau 37 : Performances des mélanges binaires PTQ10:EH-IDTBR et PTQ10:N3

NFA	Epaisseur [nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
EH-IDTBR ^(a)	102 ± 3	1.00 ± 0.02	4.7 ± 0.4	0.45 ± 0.04	2.1 ± 0.4
N3 ^(b)	117 ± 3	0.86 ± 0.01	18.2 ± 0.3	0.48 ± 0.01	7.5 ± 0.1

(a) Paramètres expérimentaux : solvant = CF+0.5 %CN, dépôt en dynamique 2000 RPM, $c_w = 20 \text{ mg.mL}^{-1}$, $\text{wt}\%_{D:A} = 1 : 1.2$

(b) Paramètres expérimentaux : solvant = mésitylène, $T_{\text{encr}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_w = 20 \text{ mg.mL}^{-1}$, $v = 800 \text{ RPM}$, $\text{wt}\%_{D:A} = 1 : 1$

Ces résultats confirment que ces mélanges binaires, fortement miscibles, présentent des faibles FF, ce qui peut être lié à des domaines trop intermixés. Ainsi, ceci corrobore l'hypothèse qu'il est nécessaire que l'énergie interfaciale entre deux accepteurs soit supérieure à environ 4 mN.m^{-1} pour obtenir un FF supérieur à 0.5. Il apparaît également que la plupart des accepteurs sont miscibles entre eux et sont susceptibles de former un alliage, seul l'Y5 et le PC₆₁BM semblent peu miscibles entre eux.

4.5 Bilan

Les énergies de surface se sont avérées être un outil performant pour prédire le comportement des mélanges binaires. L'optimisation de la méthode a permis d'obtenir des mesures reproductibles et cohérentes avec les paramètres photovoltaïques expérimentaux. En mélange ternaire, cet outil peut être utilisé pour prédire si deux accepteurs vont former un alliage ou non, ce qui peut être intéressant pour améliorer la V_{oc} d'un mélange binaire. Par exemple, l'ajout d'un accepteur miscible à l'accepteur hôte et de plus haute LUMO est une stratégie efficace pour améliorer une V_{oc} modeste. Prédire des mélanges ternaires avec les énergies de surface reste tout de même complexe car d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu, comme avec le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th où des recombinaisons, non prédictibles avec cette méthode, ont été mises en évidence. Leur détermination, compilée à la connaissance des niveaux énergétiques et du spectre d'absorption, permet toutefois d'envisager des stratégies en mélange ternaire. En conclusion, le PC₆₁BM apparaît être la stratégie la plus intéressante en mélange ternaire pour un industriel car elle s'est montrée efficace dans cette étude et dans plusieurs études reportées.

5. Vers l'industrialisation des mélanges ternaires développés

Afin de déterminer s'il est intéressant de lancer des tests d'industrialisation sur les mélanges ternaires développés, il est crucial de mesurer la durée de vie des dispositifs. Pour ce faire, la photostabilité des dispositifs OPV a été mesurée sur 200 h, selon le protocole exposé en section 4.4 du chapitre III. Ensuite, les figures industrielles de mérite (i-FoM) de chaque mélange ternaire ont été déterminées afin d'inclure l'aspect des coûts. Suite à ces résultats, le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM s'est avéré le plus prometteur en vue d'une potentielle industrialisation. Des études de pré-industrialisation ont alors été menées sur ce mélange ternaire : augmentation de l'aire de la cellule, de l'épaisseur de la couche active, étude de la processabilité à l'air et remplacement des ETL et HTL par des couches compatibles avec les lignes de production d'ASPF.

5.1 Etude de la photostabilité et de l'i-FoM des mélanges ternaires développés

L'étude de la photostabilité sur 50 h de PTQ10:Y6:PC₆₁BM a montré de fortes baisses de performances. Malgré tout, les dispositifs OPV à base de mélange ternaire se sont avérés plus stables que ceux à base de mélanges binaire, comme le montre la figure ci-dessous :

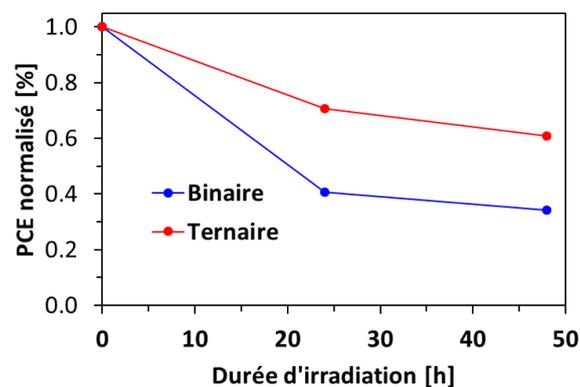


Figure 125 : Photodégradation de PTQ10:Y6 et de PTQ10:Y6:PC₆₁BM sur 50 h. Conditions de vieillissement : T = 50 °C, P_{in} = 100 mW.cm⁻², filtre UV coupant à 380 nm apposé au-dessus des OSC

Une perte de 40 % a en effet été observée pour les cellules ternaires (en 50h, le PCE passe de 13.5 % à 8.2 %, la J_{SC} de 23.9 à 21.0 mA/cm², la V_{OC} de 0.84 à 0.78 V et le FF de 0.67 à 0.50), mais reste moindre par rapport aux pertes subies par les cellules binaires (en 50h, le PCE passe de 10.8 % à 3.7 %, la J_{SC} de 21.6 à 14.5 mA/cm², la V_{OC} de 0.83 à 0.74 V et le FF de 0.61 à 0.35). Cette amélioration de la photostabilité en mélange ternaire peut être dû à une morphologie plus stable thermodynamiquement, comme l'ont montré Zhu *et al.* en comparant les mélanges PTB7-Th:IEICO-4F et PTB7-Th:IEICO-4F:PC₇₁BM, et/ou à une incompatibilité avec les couches interfaciales (réaction des chaînes A du NFA avec le ZnO et/ou délamination des couches), comme l'ont montré Duan *et al.* avec le mélange binaire PM6:N3.^{[249][250]}

L'hypothèse de l'instabilité morphologique est d'autant plus plausible que les couches actives sont déposées à partir du CF, où la formation de la BHJ est davantage gouvernée par la cinétique. De plus, le PCE du mélange binaire est inférieur à 5 % lorsque la couche active est formée à partir du TMB, solvant à haut point d'ébullition qui induit une cinétique de séchage lente (*cf* Chap. III section 4.3.2).

Le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM s'est avéré, quant à lui, le plus prometteur en vue d'une potentielle industrialisation. En utilisant le lot O de PTQ10, sa photostabilité a été mesurée sur une durée plus importante (plus de 800 heures, Figure 126 et Figure 127, tableau de valeurs disponible en annexe).

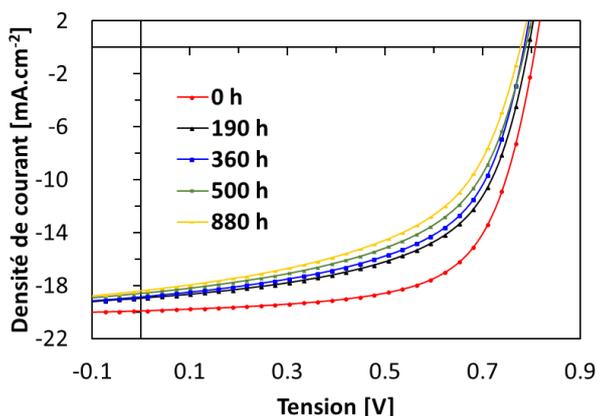
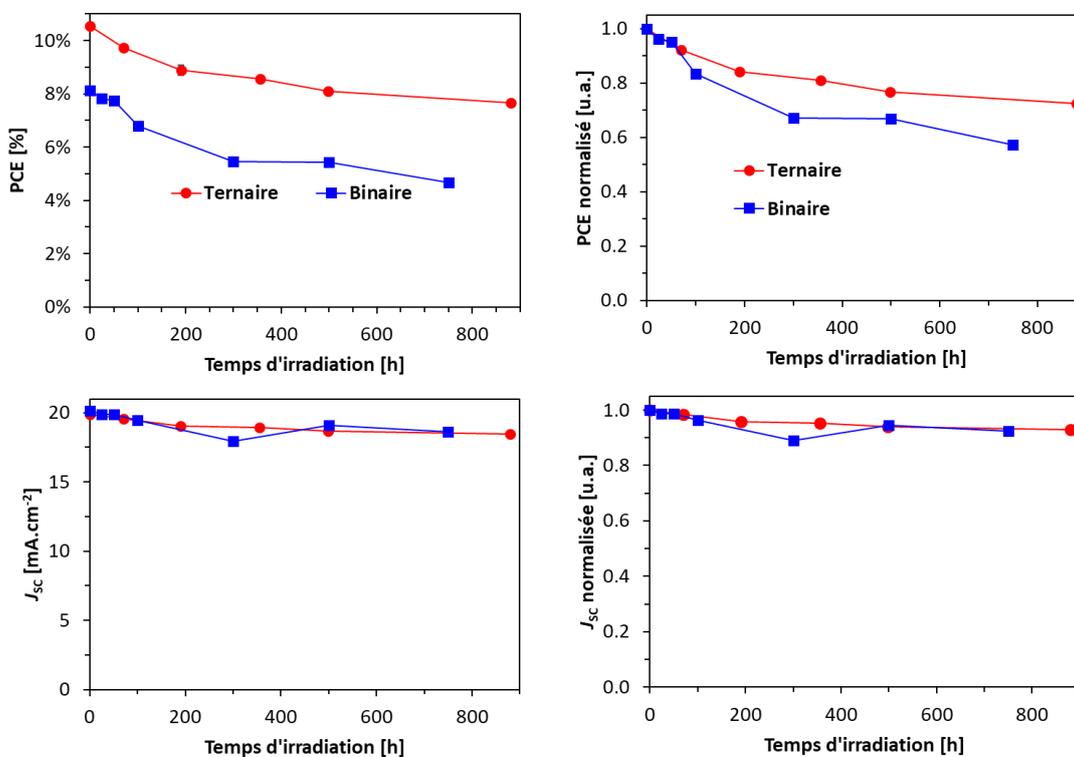


Figure 126 : Evolution de la courbe JV du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM en fonction du temps d'irradiation



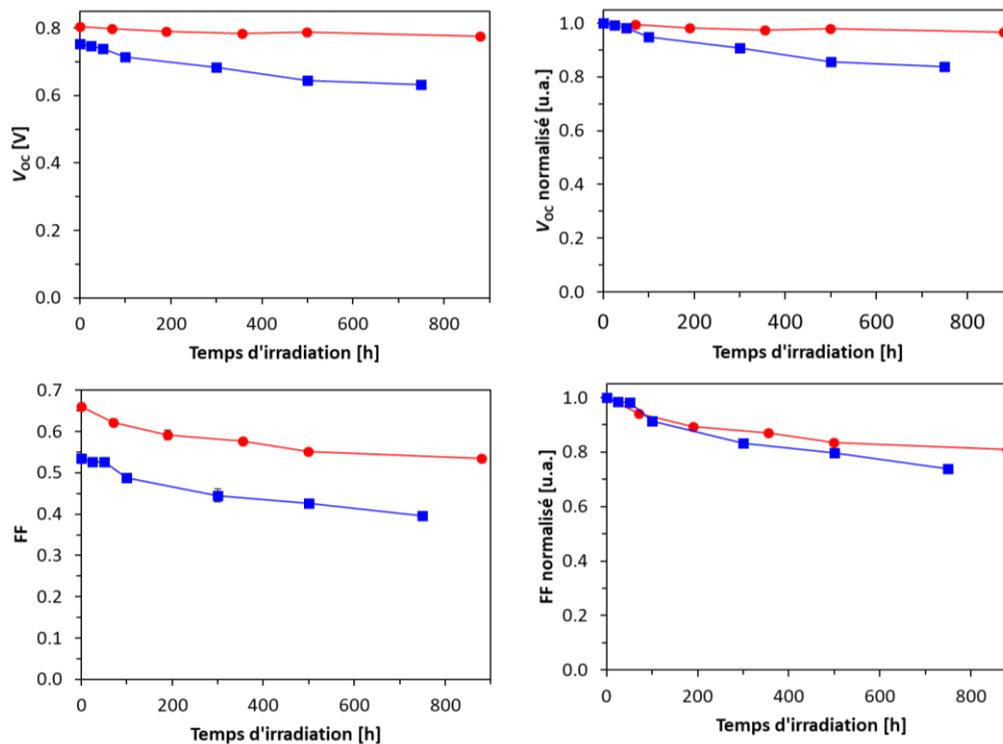


Figure 127 : Evolution des performances photovoltaïques du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F et du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM en fonction du temps d'irradiation au QSUN

Cette évolution montre une baisse importante des performances (*burn-in*) dans les 200 premières heures de photodégradation, puis une certaine stabilisation ensuite. Le PCE passe de 10.6 % à 7.7 % après 880 h de photodégradation, principalement à cause d'une baisse en FF de 0.66 à 0.53, les autres paramètres étant plus stables. Ceci montre que le PC₆₁BM en mélange ternaire améliore fortement la photostabilité des dispositifs, le mélange binaire subissant une perte plus lourde. Des études ont déjà montré une amélioration de stabilité grâce à l'ajout de PC₆₁BM ou de PC₇₁BM en mélange ternaire et différents mécanismes peuvent l'expliquer, comme la formation d'un alliage stable et ordonné entre le COi8DFIC et le PC₆₁BM,^[183] ou encore le PC₇₁BM dans PTB7-Th:IEICO-4F qui empêche le NFA de cristalliser dans le temps, améliorant ainsi la photostabilité des dispositifs en évitant les interactions des matériaux actifs avec le ZnO.^[249] Une baisse non négligeable en FF est toutefois observée pour le mélange ternaire. Elle peut être due à la couche active, mais pas seulement : les couches interfaciales peuvent aussi être source d'instabilité. Par exemple, Xu *et al.* ont montré que l'ajout d'une couche supplémentaire de C₆₀-SAM (C₆₀ *Self Assembled Monolayer*) entre l'ETL de ZnO et la CA PTB7-Th:IEICO-4F améliore significativement la photostabilité des cellules en architecture inverse avec MoO₃/Ag comme couches supérieures.^[188] Etant donné que la photostabilité s'est avéré prometteuse, une étude plus poussée de pré-industrialisation de ce mélange ternaire a été menée.

Dans un premier temps, il a été décidé de calculer l'i-FoM (Équation 12) des différents ratios en mélange ternaire. A noter que ces résultats ont été obtenus dans des conditions non optimales (épaisseur de couche active proche de 170 nm), ce qui justifie le PCE initial plus modeste.

Tableau 38 : I-FoM des différents mélanges ternaires avec plusieurs ratios en PC₆₁BM dans le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

wt%PTQ10	wt%4TIC-4F	wt%PC ₆₁ BM	SCI [%]	PCE initial [%]	PCE 200h irradiation [%]	i-FoM [u.a.]	Gain en i-FoM
33 %	67 %	0 %	43.9	8.4	5.5	0.125	0 %
33 %	57 %	10 %	40.1	9.5	6.4	0.158	27 %
33 %	47 %	20 %	36.3	9.9	7.3	0.202	62 %
33 %	40 %	27 %	33.8	9.8	7.5	0.222	78 %
33 %	33 %	33 %	31.2	9.0	6.9	0.222	78 %
33 %	17 %	50 %	24.9	6.3	4.4	0.177	42 %

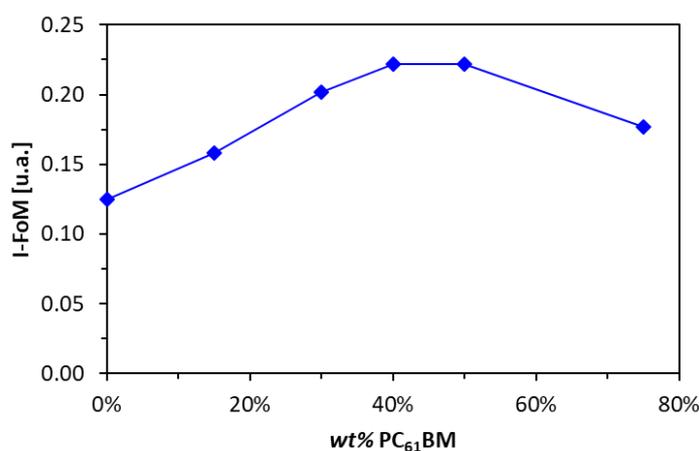


Figure 128 : Evolution de l'i-FoM en fonction du ratio en PC₆₁BM dans le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Cette stratégie des mélanges ternaires permet donc une augmentation en i-FoM de presque 80 % grâce à un meilleur rendement stabilisé et un coût plus faible. Afin de maximiser l'i-FoM, le wt%PC₆₁BM dans le mélange ternaire a été maximisé en utilisant un wt%PTQ10:Accepteurs de 1:1.5 et un wt%PC₆₁BM de 40% dans le mélange d'accepteurs. En conditions de fabrication optimales ($L \sim 110$ nm et TA 100 °C 5 min), un PCE de 9.9 % a été obtenu ($J_{SC} = 19.7$ mA/cm², $V_{OC} = 0.80$ V et FF = 0.63). Après 200 h d'irradiation, le PCE est de 7.9 % ($J_{SC} = 19.2$ mA/cm², $V_{OC} = 0.78$ V et FF = 0.53), ce qui correspond à une **i-FoM de 0.247**, soit quasiment le double de l'i-FoM du mélange binaire. Cette valeur d'i-FoM peut être comparée avec celle des BHJ reportées dans la littérature.

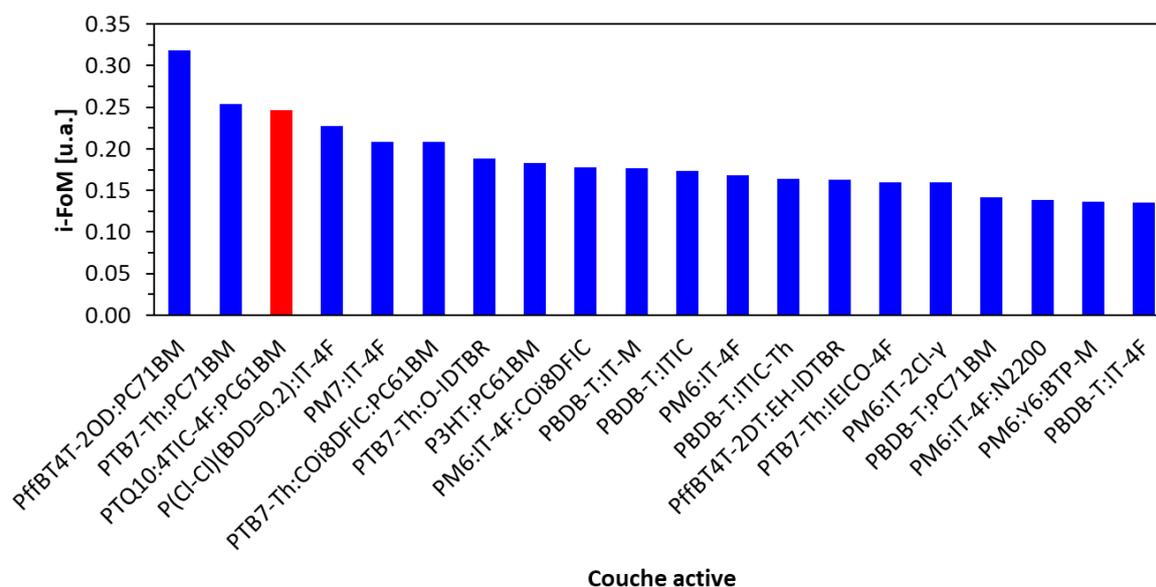


Figure 129 : Comparaison de l'i-FoM de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM et des couches actives de la littérature

Ainsi, ce mélange ternaire possède l'i-FoM la plus élevée de la littérature parmi les couches actives à base de NFA, mais elle reste inférieure à celles des mélanges binaires PffBT4T-2OD:PC₇₁BM et PTB7-Th:PC₇₁BM qui s'élèvent à 0.319 et 0.253, respectivement. Cependant, il faut garder en tête que les i-FoM de ces mélanges binaires à base de PC₇₁BM sont à nuancer car le PC₇₁BM est plus couteux que le PC₆₁BM, même s'ils ont la même i-FoM, comme expliqué dans le Chap II. section 2.3.

5.2 Pré-industrialisation du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Ce mélange ternaire satisfait déjà certaines contraintes industrielles comme l'utilisation du TMB pour le dépôt de la couche active ou encore l'absence de post-traitement lourd. Toutefois, d'autres éléments doivent être étudiés, tels que l'influence de la surface des cellules, de son épaisseur ou encore de sa processabilité à l'air.

5.2.1 Augmentation de la surface des cellules solaires organiques

Dans un premier temps, l'effet d'échelle a été étudié : des cellules solaires de 37.2 mm² au lieu de 10.5 mm² ont été réalisées en suivant le protocole expérimental habituel. Le tableau suivant montre que les performances sont inchangées en augmentant la surface active des cellules ternaires :

Tableau 39 : Influence de la surface active sur les performances des OSC à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Surface active (mm ²)	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]
10.5	0.80 ± 0.01	20.4 ± 0.4	0.66 ± 0.01	38 ± 3	10.7 ± 0.2
37.2	0.80 ± 0.01	20.7 ± 0.2	0.66 ± 0.01	13 ± 1	10.9 ± 0.1

5.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche active

Comme expliqué en section 5.3 du chapitre I, la couche active doit être peu sensible à des variations d'épaisseur pour envisager une industrialisation en R2R. Ce paramètre avait été évalué pour le mélange binaire, et une chute importante du rendement de conversion (surtout du FF) avait été constatée lorsque l'épaisseur de la couche active augmentait d'environ 110 nm à environ 230 nm (de 9.3 % à 6.5 %), ce qui constituait un frein pour une potentielle industrialisation. Il avait été suggéré que ceci était causé par un mauvais équilibre des mobilités. En mélange ternaire, ces dernières sont beaucoup plus équilibrées (cf section 3.2.2 de ce chapitre), ce qui permet potentiellement d'obtenir de bons FF à fortes épaisseurs. Ainsi, plusieurs cellules ternaires avec différentes épaisseurs de couche active ont été fabriquées en variant la concentration des matériaux dans l'encre. Les performances en fonction de l'épaisseur sont données dans le Tableau 40 et leur évolution en fonction de l'épaisseur de la couche active en mélange binaire et en mélange ternaire est présentée dans la Figure 130.

Tableau 40 : Influence de l'épaisseur de la CA des OSC ternaires à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

c _w [mg.mL ⁻¹]	Epaisseur CA [nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]
28	111 ± 1	0.80 ± 0.01	19.9 ± 0.2	0.67 ± 0.01	37 ± 1	10.6 ± 0.1
34	147 ± 6	0.80 ± 0.01	19.4 ± 0.3	0.64 ± 0.01	46 ± 2	9.9 ± 0.2
40	197 ± 4	0.80 ± 0.01	20.4 ± 0.1	0.56 ± 0.02	77 ± 4	9.1 ± 0.1
50	269 ± 4	0.78 ± 0.01	22.2 ± 0.1	0.50 ± 0.03	109 ± 3	8.6 ± 0.1

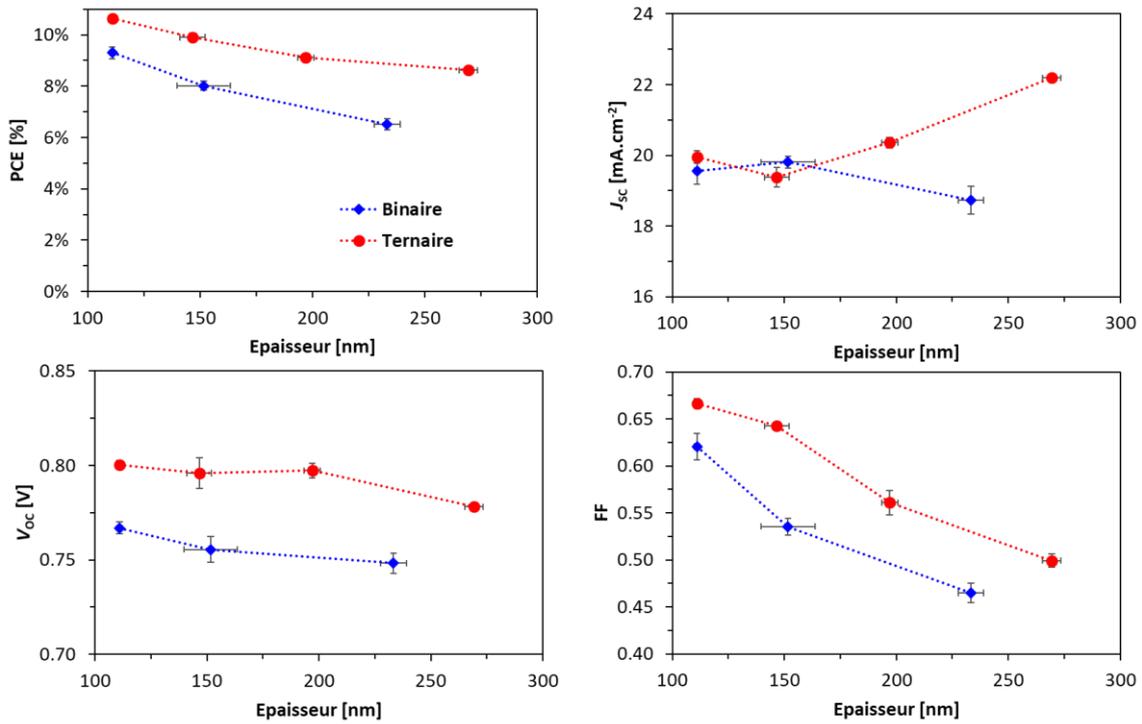


Figure 130 : Evolution des performances des OSC ternaires à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM en fonction de l'épaisseur de la CA

L'évolution des performances en fonction de l'épaisseur de la couche active diffère fortement entre les mélanges binaires et ternaires. En effet, le mélange ternaire présente une hausse en J_{sc} à fortes épaisseurs. Les considérations relatives à la mobilité des porteurs de charge pourraient expliquer ces différences de comportement. Dans les deux cas, une augmentation de l'épaisseur de la couche active augmente la quantité de photons absorbés. Pour le mélange binaire, cette augmentation est contrebalancée par davantage de recombinaisons géminées potentiellement reliées à des mobilités déséquilibrées des porteurs de charge, ce qui fait baisser la J_{sc} et le FF au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche active augmente. Dans le cas du mélange ternaire, l'augmentation de l'épaisseur permet d'augmenter la J_{sc} sans l'effet négatif de l'augmentation du taux recombinaison (attribuable aux mobilités des porteurs de charge plus équilibrées). Ainsi, il faudra se trouver dans la limite basse d'épaisseur si ce mélange ternaire est déposé en R2R.

5.2.3 Remplacement du MoO₃ et du ZnO sol-gel

L'ETL ZnO_{SG} et l'HTL MoO₃, utilisées pour fabriquer les cellules solaires organiques à l'IMS, ne sont pas compatibles avec les lignes de production d'ASPF et R2R. En effet, le ZnO_{SG} requiert un recuit de 180 °C pendant au moins 30 min, ce qui n'est pas envisageable lorsque les couches sont déposées sur un film plastique souple. Par ailleurs, le MoO₃ est un matériau évaporé et est classé CMR. Il est donc nécessaire de remplacer ces couches avant d'envisager tout transfert en étudiant la compatibilité de cette couche active avec des couches de transport alternatives.

- Remplacement de l'ETL ZnO_{SG}

Une dispersion de nanoparticules de ZnO dans des alcools (ZnO_{NP}) a été utilisée comme alternative au ZnO_{SG}. La méthode de dépôt de ce type de dispersion est similaire ($L \sim 40$ nm) au ZnO_{SG}, mais seul un séchage de 120 °C pendant 2 min est requis. Cette dispersion a donc été testée pour le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM (dépôt en conditions optimales) et a donné les résultats suivants :

Tableau 41 : Essai de remplacement de l'ETL ZnO_{SG} par une ETL ZnO_{NP}

ETL	Epaisseur CA [nm]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	R _s [Ω]	PCE [%]
ZnO _{SG}	245 ± 6	0.81 ± 0.01	21.1 ± 0.1	0.59 ± 0.01	39 ± 2	9.9 ± 0.2
ZnO _{NP}	197 ± 4	0.81 ± 0.01	20.3 ± 0.2	0.66 ± 0.01	24 ± 1	10.9 ± 0.2

Paramètres expérimentaux : $T_{\text{ence}} = 70$ °C, $c_w = 34$ mg.mL⁻¹, solvant = TMB, $v = 750$ RPM, $L \sim 110$ nm, $wt\%_{D:A} = 1:2$, TA 100 °C 5 min, solaire Xénon

Les performances avec ces ETL sont donc similaires. L'épaisseur de couche active déposée est plus importante sur du ZnO_{SG}, sûrement à cause de sa plus forte rugosité, expliquant le FF plus faible obtenu pour ces dispositifs. Le ZnO_{NP} est donc une alternative efficace au ZnO_{SG}.

- Remplacement de l'HTL MoO₃

Le PEDOT:PSS apparaît comme l'une des meilleures alternatives pour remplacer le MoO₃. Dans un premier temps, il a été testé en architecture directe avec le PDINO (Pérylène diimide amino N-oxyde) comme ETL^[251], le PEDOT:PSS PH1000 comme HTL et l'Al comme électrode supérieure (essais réalisés par Francis Feaugas). Le PDINO a été dissout dans le méthanol à 1 mg/mL et déposé par *spin coating* en BAG en statique à 3500 RPM. Ces dispositifs ont donné un PCE satisfaisant de 9.7 % ($J_{SC} = 20.5$ mA/cm², $V_{OC} = 0.78$ V et $FF = 0.61$). Leurs courbes *JV* sont présentées ci-après.

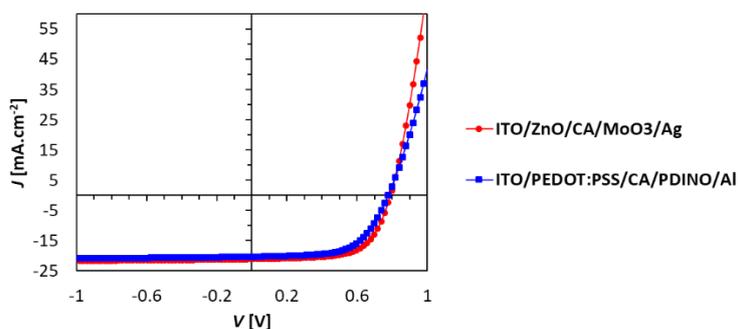


Figure 131 : Courbes JV au simulateur solaire xénon des OSC à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM avec différentes architectures

Ce PEDOT:PSS PH1000 a alors été testé en architecture inverse de type : ITO/ZnO_{NP}/CA/PEDOT:PSS/Ag. Cependant, il s'est avéré non déposable sur la couche active car la dispersion aqueuse ne mouille pas la surface de la couche active. Ceci a été confirmé par des rendements quasi-nuls. D'autres types de PEDOT:PSS ont alors été testés. Les résultats sont présentés ci-dessous (essais réalisés par Cindy Vandelft, à noter que la référence avec l'HTL MoO₃ donne une faible J_{SC} qui résulte de la faible épaisseur de couche active (~64 nm) de cette série) :

Tableau 42 : Test de différentes HTL PEDOT:PSS en inverse avec le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Ref	HTL		V_{OC} [V]	J_{SC} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
	WF [eV]	Dépôt				
MoO ₃	/	/	0.82	13.8	0.68	7.6
PEDOT:PSS Clevios® PH1000	5.07 ^[215]	Ne mouille pas	0.04	6.1	0.30	2.6
PEDOT:PSS ASPF	4.89*	Ok	0.58	8.9	0.63	3.3
PEDOT:PSS Clevios® AL 4083	5.11*	Ne mouille pas	0.05	6.7	0.35	0.1
PEDOT:PSS Clevios® HTL Solar	-5.11*	Dépôt non uniforme	0.39	12.7	0.52	2.6

Paramètres de dépôt de la CA : Lot L de PTQ10, $c_{tot} = 30$ mg/mL (TMB), $v = 800$ RPM, $L = 64$ nm, PTQ10 :4TIC-4F :PC₆₁BM = 1:1.4:0.6, TA = 100 °C 5 min

* Mesures internes par sonde Kelvin réalisées par Jeremy Barbé

Les deux autres PEDOT:PSS Clevios® testés ont présenté le même problème de dépôt que le PH1000, donnant des V_{OC} très faibles. Le PEDOT:PSS interne d'ASPF a présenté quant à lui un dépôt satisfaisant sur la couche active. Cependant, son WF n'est pas assez profond par rapport à la HOMO du PTQ10 pour former un contact ohmique ($WF_{PEDOT_ASPF} = 4.89$ eV, $HOMO_{PTQ10} = -5.54$ eV)^[163], ce qui peut justifier la faible V_{OC} de 0.58 V.

Afin de remplacer le MoO₃ tout en maintenant une $V_{OC} \sim 0.8$ V, il faudrait donc un PEDOT:PSS de WF suffisamment profond et qui ne mouille pas la couche active. L'ajout de tensioactif dans la dispersion du PEDOT:PSS Clevios® AL4083 ou HTL Solar pourrait être une piste pour améliorer leur adhésion.

5.2.4 Processabilité de la couche active à l'air

Les modules d'ASPF sont fabriqués en salle blanche, à l'air. Ainsi, il est nécessaire que les CA soient peu sensibles à l'air et à la lumière. En effet, des phénomènes de photooxydation peuvent avoir lieu dans ces conditions. Pour mesurer l'influence de ce paramètre, la couche active déposée sous atmosphère inerte a été exposée à l'air ambiant et/ou à la lumière ambiante pendant des durées différentes avant de déposer l'HTL MoO₃. Les résultats sur des dispositifs de type ITO/ZnO_{NP}/CA/MoO₃/Ag sont présentés ci-dessous (essais réalisés par Cindy Vandelft, à noter que la référence donne une faible J_{SC} qui résulte de la faible épaisseur de couche active (~64 nm) de cette série) :

Tableau 43 : Influence de l'exposition de la CA PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM à l'air ambiant et/ou à la lumière ambiante

Exposition	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	PCE [%]
/	0.82	13.8	0.68	7.6
60 min air/lumière	0.81	13.9	0.64	7.2
90 min air/lumière	0.81	13.2	0.65	6.9
90 min air/noir	0.81	13.8	0.68	7.6

* Paramètres de dépôt de la CA : Lot L de PTQ10, $c_{tot} = 30$ mg/mL (TMB), $v = 800$ RPM, $L = 64$ nm, PTQ10 :4TIC-4F :PC₆₁BM = 1:1.4:0.6, TA = 100 °C 5 min

L'exposition à l'air et à la lumière pendant 90 min induit une légère baisse en FF qui fait baisser le PCE de 7.6 % à 6.9 %. Cette baisse reste toutefois légère, ce qui montre que cette couche active possède une stabilité suffisante pour envisager son enduction en R2R à l'air.

6. Conclusion du Chapitre IV

Dans le cadre de ces travaux, trois mélanges ternaires à base de PTQ10 et de deux accepteurs moléculaires ont été étudiés. Le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM s'est avéré le plus prometteur pour le projet : le rendement de conversion a été porté à 10.8 % en mélange ternaire grâce à un gain en V_{OC} et en FF. Ces performances ont été obtenues en solvant non-halogéné (1,2,4-triméthylbenzène), sans post-traitement lourd ni additif, et sur une large plage de ratios massiques en PC₆₁BM. Ceci remplit donc plusieurs contraintes industrielles liées au dépôt de la couche active. Du point de vue phénoménologique, le PC₆₁BM en mélange ternaire améliore l'équilibre des mobilités d'électrons et de trous, ce qui est bénéfique pour le FF. A faibles ratios, il se mélange à la phase mixte et au 4TIC-4F ce qui diminue la mobilité d'électrons. A contrario, il améliore la mobilité des trous car il aide le PTQ10 à mieux s'organiser dans la BHJ, le PC₆₁BM étant faiblement miscible au PTQ10. Le PC₆₁BM forme un alliage avec le 4TIC-4F : la V_{OC} est alors dépendante du ratio entre ces deux accepteurs. De plus, cette couche active ternaire a montré un potentiel élevé pour une industrialisation par rapport au mélange binaire : non seulement plus performante, la stratégie du mélange ternaire a permis d'améliorer la photostabilité et de diminuer le coût de la couche active, ce qui a permis de presque doubler sa figure industrielle de mérite ($i\text{-FoM} = 0.247$, soit à ce jour la valeur la plus élevée parmi les couches à base de NFA de la littérature). Des essais poussés de pré-industrialisation se sont montrés prometteurs : le remplacement de l'ETL de ZnO sol-gel par une dispersion de nanoparticules de ZnO, qui requiert un recuit à plus faible température, a permis de porter le rendement à 10.9 % à une épaisseur de couche active de 200 nm. De plus, l'augmentation de la surface active du dispositif (37.5 mm² au lieu de 10.5 mm²) n'a pas eu d'influence sur les performances, de même pour l'exposition prolongée de la couche active à l'air et à la lumière ambiante. Cependant, le remplacement de l'HTL MoO₃ par le PEDOT:PSS déposé par voie liquide s'est montré plus complexe. Des problèmes de mouillabilité du PEDOT:PSS sur la couche active et de travaux de sortie inadaptés à la HOMO du PTQ10 ont été identifiés. Le développement d'un PEDOT:PSS de travail de sortie plus profond (supérieur à 5.1 eV environ) et ayant une mouillabilité suffisante sur cette couche active ternaire est donc nécessaire avant d'envisager son industrialisation.

Un autre mélange ternaire prometteur en termes de performances a été réalisé en solvant chloré : PTQ10:Y6:PC₆₁BM. L'ajout de PC₆₁BM a en effet pu porter le rendement de conversion énergétique à 14.5 %. Cette amélioration est due à une augmentation en FF et en J_{SC} . Le FF a été amélioré grâce à une meilleure mobilité d'électrons (augmentation d'un ordre de grandeur) et de trous. La morphologie est quant à elle fortement modifiée en mélange ternaire et la couche devient moins rugueuse, ce qui améliore potentiellement les chemins de percolation en cassant les nanodomains observés en AFM. La forte mobilité d'électrons du PC₆₁BM pourrait aussi expliquer ce meilleur transport de charges. Le PC₆₁BM en mélange ternaire s'est donc avéré être une stratégie efficace pour ces deux mélanges binaires.

Ces expériences ont mis en évidence l'importance de la morphologie de la BHJ en mélange ternaire ainsi que la difficulté de leur développement : se baser uniquement sur le spectre d'absorption et les niveaux énergétiques du composé ternaire n'est pas suffisant pour élaborer des mélanges ternaires performants. Il est donc crucial de considérer la miscibilité du composé ternaire avec les deux autres semi-conducteurs du mélange binaire hôte, en plus de ses propriétés optiques et électroniques. Afin d'intégrer la miscibilité des matériaux entre eux lors de la sélection d'un composé ternaire, une étude sur les énergies de surface a été menée. Cet outil permet de la quantifier grâce au calcul des énergies interfaciales entre deux matériaux. En mélange ternaire, cet outil peut être utilisé pour prédire si deux accepteurs vont former un alliage ou non, ce qui peut être intéressant pour améliorer la V_{OC} d'un mélange binaire. Prédire des mélanges ternaires avec cet outil reste tout de même complexe car d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu, comme avec le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th où des recombinaisons, non prédictibles avec cette méthode, ont été mises en évidence. En conclusion, le PC₆₁BM apparaît être la stratégie la plus intéressante en mélange ternaire pour un industriel car elle s'est montrée efficace dans deux mélanges binaires et dans plusieurs études reportées dans la littérature.

Conclusion générale et perspectives

Le photovoltaïque organique est une technologie émergente en pleine expansion, que ce soit au niveau de la recherche académique ou pour l'industrie. Les rendements de conversion reportés ont augmenté significativement entre le début de la thèse en octobre 2017 (PCE_{max} de 12.7 %)^[252] et aujourd'hui (PCE_{max} de 18.2 %),^[82] en particulier grâce à la synthèse de nouveaux donneurs polymériques et de nouveaux accepteurs moléculaires. En se concentrant sur la couche active, l'OPV a été marquée par quatre temps forts :

1. **Années 2000** : les études sont consacrées aux mélanges d'homopolymères donneurs avec des accepteurs fullerène. Le mélange binaire phare est alors P3HT:PC₆₁BM donnant un rendement de 3 % à 5 %.^[66]
2. **Fin des années 2000 – 2016** : des copolymères *push-pull* à faibles bandes interdites optiques sont développés, essentiellement pour étendre le spectre d'absorption de la couche active à base d'accepteurs fullerène. Les mélanges phares sont alors PTB7-Th:PC₇₁BM^[253] ou encore PffBT4T-2DT:PC₇₁BM^[102], donnant un rendement de 7 % à 10 %.
3. **2016 – 2019** : les accepteurs non-fullerène de type A- π -D- π -A émergent, remplaçant progressivement les accepteurs fullerènes. Grâce à eux, le spectre d'absorption des couches actives est encore étendu, augmentant ainsi la J_{sc} . Afin d'être complémentaires en absorption et de maximiser la V_{oc} , les copolymères à faible bande interdite sont privilégiés. Conjointement, la stratégie des mélanges ternaires se généralise, en particulier composés de deux accepteurs moléculaires. Les accepteurs fullerène en mélange ternaire s'avèrent être particulièrement intéressants. Les mélanges phares de cette phase sont PM6:IT-4F,^[96] PTB7-Th:IEICO-4F,^[188] PTB7-Th:COi8DFIC:PC₆₁BM^[183] ou encore PTQ10:IDIC,^[163] donnant des rendements de 11 % à 14 %.
4. **2019 – Aujourd'hui** : enfin, l'émergence des accepteurs non-fullerène de type A-DA'D-A mi-2019 a pu porter les performances de l'OPV au-delà de 15 %, notamment avec le mélange PM6:Y6,^[107] très largement étudié. Le record actuel est détenu par le mélange D18:Y6, avec un rendement de 18.2 %.^[82]

Une analyse bibliographique répertoriant plus de 1700 références a été réalisée dans le cadre de ces travaux. La construction de cette base de données a permis d'une part de faciliter la sélection des matériaux actifs selon les propriétés visées des dispositifs, et d'autre part de mieux comprendre les relations structure-propriétés de ces matériaux. Cette base de données, complétée tout au long de ces trois années, s'est avéré un outil performant pour mener à bien ce projet de thèse.

Ces travaux ont débouché sur deux mélanges ternaires prometteurs : l'un donnant un rendement de conversion de l'ordre de 10.9 % en solvant non-halogéné (PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM), l'autre donnant un rendement de l'ordre de 14.5 % en solvant chloré (PTQ10:Y6:PC₆₁BM). Le donneur polymérique PTQ10 utilisé présente une structure simple, il est ainsi plus facile à synthétiser que la plupart des copolymères donneurs de l'OPV, et donc potentiellement moins cher. Cette caractéristique est un atout pour le coût final des modules ASCA[®]. Le PC₆₁BM améliore non seulement les performances initiales du mélange binaire, mais diminue aussi le coût de la couche active et améliore la photostabilité des dispositifs, si bien que ce mélange ternaire présente l'une des figures industrielles de mérite (i-FoM, qui évalue la balance performances-coût-stabilité) les plus élevées de la littérature (0.247). Cette stratégie répond donc pleinement aux objectifs du sujet. Dans cette mesure, des essais de pré-industrialisation du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM ont été menés et se sont avérés prometteurs. Les dispositifs photodégradés sur 880 h montrent un rendement acceptable de 7.7 %. Cette couche active s'est de plus avérée suffisamment stable à l'air. Du point de vue de la fabrication, ce mélange ternaire a donné un rendement de conversion de 10.9 % lorsqu'il est déposé en solvant non-halogéné, sans post-traitement lourd, avec une épaisseur de couche d'environ 200 nm, et avec une ETL adaptée aux conditions de fabrications d'ASPF (dispersion de nanoparticules de ZnO). De plus, les performances obtenues sont similaires en augmentant l'aire de la cellule à 37.5 mm². Avant d'envisager une industrialisation, l'étude du remplacement du MoO₃ par une HTL déposée par voie liquide doit être poursuivie, les PEDOT:PSS testés ne mouillant pas assez la couche active ou leurs travaux de sortie n'étant pas assez profonds par rapport à la HOMO du PTQ10.

Afin de comprendre les raisons de ces améliorations en mélange ternaire et d'être capable d'en développer de nouveaux, la morphologie et le transport des charges de ces mélanges ternaires ont été analysés. Pour le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM, le FF et la V_{OC} sont améliorés. Le PC₆₁BM améliore l'équilibre des mobilités d'électrons et de trous, ce qui est bénéfique pour le FF du mélange binaire PTQ10:4TIC-4F, où les mobilités sont déséquilibrées. En particulier, il améliore la mobilité des trous car il aide le PTQ10 à mieux s'organiser dans la BHJ, le PC₆₁BM étant faiblement miscible au PTQ10. Le PC₆₁BM forme un alliage avec le 4TIC-4F : la V_{OC} est alors dépendante du ratio entre les deux accepteurs. Pour le mélange ternaire PTQ10:Y6:PC₆₁BM, le FF et la J_{SC} sont améliorés. Une augmentation en mobilité d'électrons d'environ un ordre de grandeur a été mesurée. De plus, les mobilités restent équilibrées en mélange ternaire. Ceci explique l'augmentation en FF. Cette augmentation en mobilité d'électrons a été liée à la forte mobilité d'électrons du PC₆₁BM et à une morphologie plus adaptée de la BHJ. En effet, elle a été fortement modifiée en mélange ternaire et la couche devient moins rugueuse, ce qui améliore potentiellement les chemins de percolation en cassant les domaines nanométriques observés en AFM pour le mélange binaire.

Ces deux études ainsi que l'étude du mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th ont montré que la morphologie de la BHJ est un paramètre clé à contrôler lors du développement de nouveaux mélanges ternaires. Il apparaît donc crucial d'intégrer cette notion à la sélection d'un composé ternaire. Ainsi, une étude plus approfondie sur les énergies interfaciales, outil qui permet de quantifier la miscibilité de deux matériaux entre eux, a été menée. L'optimisation de la méthode a permis d'obtenir des mesures reproductibles et cohérentes avec les phénomènes observés en mélanges binaires et ternaires. Cet outil peut être utilisé pour prédire si deux accepteurs vont former un alliage ou non en mélange ternaire, ce qui peut être intéressant pour améliorer la V_{OC} d'un mélange binaire. Prédire des mélanges ternaires avec les énergies interfaciales reste tout de même complexe car d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu, comme avec le mélange ternaire PTQ10:4TIC-4F:ITIC-Th où des recombinaisons, non prédictibles avec cette méthode, ont été mises en évidence. Leur détermination, compilée à la connaissance des niveaux énergétiques et du spectre d'absorption, permet toutefois d'envisager des stratégies en mélange ternaire. En conclusion, le PC₆₁BM apparaît être la stratégie la plus intéressante en mélange ternaire pour un industriel car elle s'est montrée efficace dans cette étude et dans plusieurs études reportées.

Ces travaux sur trois ans font entrevoir de nombreuses perspectives de développement de couches actives pour l'OPV grâce à la base de données réalisée, aux couches actives innovantes et performantes développées, à la compréhension apportée sur plusieurs mélanges ternaires et à la méthode des énergies de surface pour prédire plus facilement le comportement des semi-conducteurs organiques en BHJ. Suite à ces travaux, il serait intéressant de tester de nouveaux mélanges ternaires pour vérifier la solidité de la méthode des énergies de surface. D'autres polymères pourraient aussi être envisagés dans le cadre de la validation de cette méthode. Enfin, des essais d'autres PEDOT:PSS plus adaptés à la couche active PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM mériteraient d'être menés afin de poursuivre le travail de pré-industrialisation. Une couche supplémentaire de C₆₀-SAM par exemple serait aussi une piste à explorer afin d'améliorer la photostabilité de ce mélange ternaire, même si elle reste acceptable en l'état actuel.^[188]

Annexes

A. Présentation des différentes technologies PV

1. Première génération : le silicium cristallin et les cellules III-V

- Silicium cristallin

Cette génération est la plus commune dans les applications PV : elle représente environ 90% du marché du PV^[254]. La durée de vie des panneaux commerciaux est d'environ 35 ans. Historiquement, le premier panneau solaire en silicium a été mis en point en 1954 par Bell Labs (Figure A1)^[255]. L'année suivante, Hoffman Electronics créa la première cellule commerciale. Depuis, les dispositifs se sont considérablement améliorés en termes de performances et de coûts, comme le montre la Figure A1 :

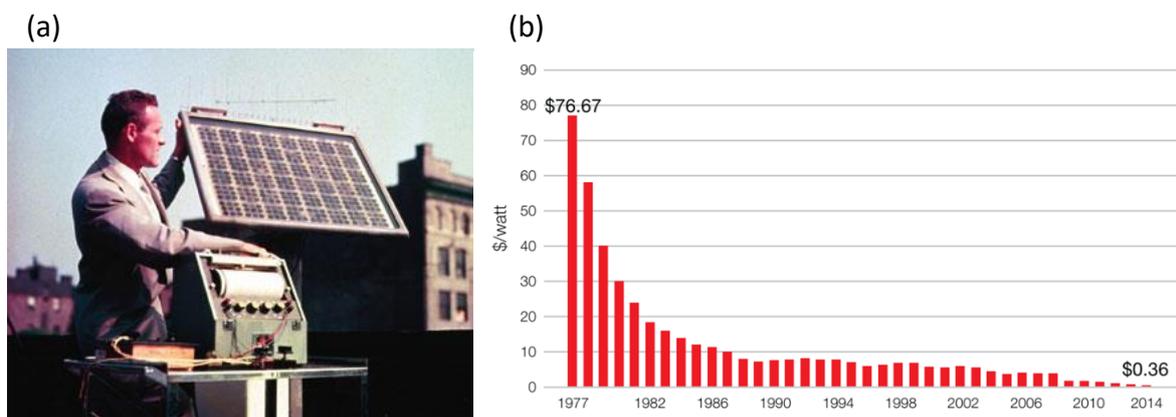


Figure A1 : (a) Premier panneau solaire présenté par Bell Labs en avril 1954 (b) évolution historique du prix des cellules solaires en silicium

La silice SiO_2 , à partir de laquelle sont fabriqués les panneaux solaires de 1^{ère} génération, est l'élément le plus abondant sur la croûte terrestre après l' O_2 . Cependant, la transformation de la silice en Si cristallin requiert un procédé de fabrication énergivore : la silice est chauffée à très haute température (de l'ordre de 3 000 °C) afin d'en extraire le Si liquide. Celui-ci est ensuite recristallisé en lingots, eux-mêmes découpés en fines lamelles (wafers). Le silicium des cellules PV peut être polycristallin (cristaux orientés de manière irrégulière) ou monocristallin (cristaux de Si à haute pureté), comme illustré par la Figure A2^[256]. Le coût de production et le coût énergétique du Si monocristallin sont supérieurs à ceux du Si polycristallin, mais son efficacité est meilleure : de 12% à 19% en modules commerciaux (record en laboratoire = 27.6%^[9]) pour le Si monocristallin et de 10% à 15% (record en laboratoire = 23.2%^[9]) pour le Si polycristallin^[257]. Il est important de garder à l'esprit que plus une cellule sera efficace, moins sa surface devra être grande pour délivrer une même puissance. Ainsi, il est important de considérer l'équilibre entre le prix et l'efficacité avant d'investir dans des panneaux solaires.

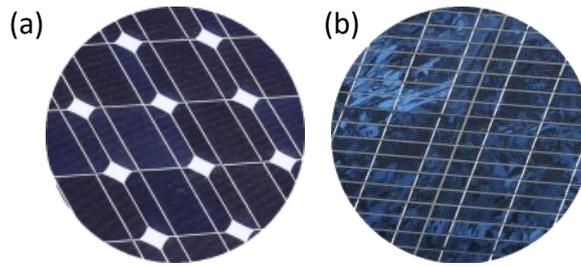


Figure A2 : (a) Panneau solaire monocristallin (b) Panneau solaire polycristallin^[256]

- Cellules III-V

Les cellules III-V sont constituées de semi-conducteurs inorganiques de type III-V, c'est-à-dire composées de matériaux de la colonne III et V du tableau périodique de Mendeleïev. La plupart de ces cellules sont constituées d'arséniure de gallium (GaAs) et présentent un PCE record de 27.8% en GaAs monocristallin^[9]. Cependant, le coût de production de tels dispositifs est très élevé, ce qui les confine à des applications de niche comme le spatial par exemple.

2. Deuxième génération : photovoltaïque sur couche mince

La 2^e génération regroupe l'ensemble des technologies PV sur couche mince éprouvées et commercialisées. Elles représentent environ 10% du marché mondial du PV^[254]. La couche active de ces cellules constitue alors une couche fine de quelques centaines de nanomètres déposée sur un substrat, souple ou rigide. Le coût énergétique de production de ces cellules est inférieur aux cellules de 1^{ère} génération, et ce type de cellule peut être léger et souple. Cependant, leur rendement est souvent inférieur à celui des cellules de la 1^{ère} génération. Il y a trois types de technologie dans cette catégorie :

- Les cellules de type **CIGS** : elles présentent une efficacité élevée et comparable au Si cristallin (record de 23.4% en laboratoire^[9] et 20.4% en module industriel par le groupe Filsom^[258]), ce qui est très prometteur pour le PV sur couche mince. Cependant, l'Indium est un composé rare, et donc cette technologie est potentiellement chère.
- Les cellules de type **CdTe** : elles présentent une efficacité similaire aux cellules CIGS (record en laboratoire = 22.1%^[9]). Leur fabrication peut être réalisée avec des procédés à basse température, et est donc moins énergivore que les cellules PV de 1^{ère} génération. Les cellules CdTe représentent la plus grande part du marché de la 2^e génération (5% du marché du PV^[259]). Cependant, le Cd est toxique et le Te est un élément rare, ce qui peut être un frein pour une production à grande échelle.
- Les cellules de type **Si amorphe** : elles sont à base de Si organisé aléatoirement. Elles absorbent plus la lumière que le Si cristallin, ce qui permet d'élaborer des couches fines. De plus, elles sont relativement peu coûteuses et peu polluantes à produire et peuvent fonctionner à faible éclaircissement, ce qui n'est pas le cas des panneaux solaires de la 1^{ère} génération. Elles présentent toutefois une efficacité modérée (record en laboratoire = 14%^[9]) et une durée de vie limitée. Ce type de cellule est toutefois disponible commercialement, auprès de l'entreprise HyET Solar par exemple.^[260]

3. Troisième génération : technologies émergentes

Cette dernière catégorie regroupe les cellules PV sur couche mince en voie de développement dont la recherche a été commencée plus récemment. Les cellules PV de 3^e génération sont donc peu ou non commercialisées. Ces technologies émergentes sont présentées et discutées dans cette partie :

- Les **DSSC** : elles sont les plus anciennes de ces technologies : la première cellule DSSC à haut rendement a été réalisée en 1991 (7.1-7.9%)^[261]. Elles sont à base d'un pigment et de nanoparticules, souvent du TiO₂. Le coût des matériaux des DSSC est modéré. De plus, ils ne sont pas toxiques et peuvent être produits par des procédés d'enduction peu énergivores. Les DSSC peuvent aussi fonctionner à faibles éclairagements et être semi-transparents, contrairement aux cellules PV de 1^{ère} génération, ce qui permet une utilisation en intérieur. Cependant, le rendement record de cette technologie a peu évolué depuis 1997, il est de 12.3% aujourd'hui^[9], ce qui limite leurs applications industrielles. De plus, la stabilité n'est pas toujours suffisante^[262]. Des applications industrielles ont tout de même vu le jour, comme par exemple un vitrage PV en cellules DSSC sur le campus de l'EPFL de Lausanne, développé par l'entreprise Solaronix^[263] ou encore l'entreprise Gcell^[264] qui développe cette technologie principalement pour des applications en intérieur.
- Les cellules **CZTS** : elles s'apparentent aux cellules CIGS en évitant l'utilisation de l'indium, composé rare. Les composés utilisés sont de plus non toxiques. Les efficacités obtenues restent toutefois modestes, avec un record à 11% en laboratoire^[262]. Ce type de modules flexibles sont produits à l'échelle industrielle, par l'entreprise Crystalsol par exemple.^[265]
- Les cellules de type **pérovskite** : ce concept a été mis en évidence récemment. Il s'agit d'un matériau de structure de type ABX₃, tout comme la pérovskite, minéral d'origine naturelle (CaTiO₃). Les premiers résultats de cellules pérovskite en 2012 ont été très encourageants avec une efficacité de près de 14%. Plusieurs unités de recherches se sont alors créées sur cette niche, si bien que l'efficacité record atteint aujourd'hui 25.2%^[9], ce qui est comparable aux cellules en Si cristallin. Cette montée s'est faite en un temps remarquablement court. Cependant, les chercheurs doivent faire face à trois problèmes majeurs^[254] :
 - Le cation B de la structure ABX₃ est souvent Pb²⁺. Or, le plomb est toxique.
 - La stabilité des cellules pérovskite n'est pas suffisante en l'état actuel pour une production à grande échelle, mais la recherche pour l'améliorer est très active et les progrès sont encourageants.
 - La couche active est très sensible au procédé de dépôt et aux conditions environnantes. Ainsi, la reproductibilité des rendements en cellules pérovskite n'est pas évidente et il reste beaucoup de travail à réaliser sur le transfert à l'échelle industrielle de cette technologie.

Plusieurs projets sont en cours pour améliorer ces différents points tout en maintenant un rendement de conversion élevé. Des applications industrielles commencent à naître, comme par exemple des cellules tandem Si-pérovskite par l'entreprise Oxford PV.^[266]

- Les **cellules à point quantique** : elles comprennent plusieurs technologies basées sur des nanocristaux de semi-conducteurs. Le record est détenu par une cellule de type CsPbI₃ avec 16.6%^[9]. Elles peuvent être mises en œuvre par des procédés à faible température peu énergivores, mais utilisent souvent des matériaux rares ou toxiques.

4. Récapitulatif des technologies PV

Le Tableau A1 résume les caractéristiques de ces technologies PV. Plusieurs éléments y ont notamment été reportés :

- La part du marché de chaque technologie selon une étude de 2018^[254].
- Le PCE record à l'échelle laboratoire et en module selon la charte du NREL^[9].
- Le temps de récupération énergétique (*Energy Payback Time*, EPBT), qui correspond au temps pendant lequel un dispositif PV doit fonctionner pour compenser l'énergie qui a été fournie pour le produire^[267].
- La possibilité de réaliser des modules souples et/ou semi-transparents.
- La possibilité d'étendre la technologie à des applications en intérieur, à faible éclairement.

Tableau A2 : Comparatif des principales technologies PV

Technologie	Part du marché ^[254]	Rendement record labo ^[9]	Rendement record module ^[9]	EPBT ^[267] (mois)	Flexibilité possible	Semi-transparence possible	Applications en intérieur ^[268]
Si polycristallin	55%	23.2%	20.4%	18-31	Non	Non	Non
Si monocristallin	35%	27.6%	24.4%	20-32	Non	Non	Non
Si amorphe	2%	14.0%	9.8%	22-42	Oui	Non	Non
CIGS	2%	23.4%	19.2%	17-26	Oui	Non	Non
CdTe	5%	22.1%	19.0%	9-25	Oui	Non	Non
CZTS	<1%	11.0%	/	Inconnu	Oui	Non	Non
Pérovskite	<1%	25.2%	16.1%	~ 3	Oui	Oui	Oui
DSSC	<1%	12.3%	/	~ 3	Oui	Oui	Oui
Quantum dot	<1%	16.6%	/	Inconnu	Oui	Oui	Oui
OPV	<1%	17.4%	11.7%	~ 3	Oui	Oui	Oui

B. Solubilité des semi-conducteurs en solvants non-halogénés

Cette section présente les solubilités en solvants non-halogénés des semi-conducteurs organiques utilisés dans le cadre de cette étude. La solubilité a été évaluée visuellement à plusieurs températures (90 °C au maximum) et concentrations. Lorsque des grains étaient présents dans la solution au bout de plus d'une heure d'agitation à une température donnée, le matériau a alors été considéré comme non soluble dans ces conditions de solvant et de température. Pour le solubiliser, la température est augmentée dans un premier temps (90 °C au maximum), puis la solution est diluée si des grains subsistent. Le tableau suivant récapitule les résultats de ces tests en mentionnant le solvant, la c_w et la température :

Tableau A 3 : bilan des solubilités des semi-conducteurs étudiés dans plus plusieurs solvants non-halogénés

Semi-conducteur	Solvant	c_w [mg/mL]	Solubilité
PC ₆₁ BM	Mesitylène	15	Soluble à température ambiante
	TMB	12	Soluble à température ambiante
	CPME	< 4	Insoluble
IDIC	Acétate d'hexyle	12	Insoluble
	o-xylène	10	Insoluble
	EtOAc	10	Insoluble
	Toluène	12	Soluble à T > 80 °C
	CPME	< 4	Insoluble
ITIC-Th	Mesitylène	10	Soluble à T > 70 °C
	o-xylène	10	Soluble à T > 70 °C
	TMB	15	Soluble à T > 70 °C
4TIC-4F	Toluène	12	Soluble à température ambiante
	o-xylène	12	Soluble à température ambiante
	p-xylène	12	Soluble à température ambiante
	TMB	25	Soluble à température ambiante
	Mesitylène	12	Soluble à température ambiante
	Anisole	12	Soluble à température ambiante
	2-méthyle-anisole	12	Soluble à température ambiante
	2-méthyle-THF	12	Soluble à température ambiante
	Acétate d'hexyle	< 4	Insoluble
	Cyclopentylméthyléther	< 4	Insoluble
	IT-4F	Mesitylène	12
TMB		12	Soluble à température ambiante
o-xylène		12	Soluble à température ambiante
Y6	Mesitylène	10	Soluble à température ambiante
	TMB	10	Soluble à température ambiante
	o-xylène	10	Soluble à température ambiante
PTQ10	o-xylène	10	Soluble à température ambiante
	EtOAc	10	Insoluble
	Mesitylène	12	Soluble à température ambiante
	Anisole	12	Insoluble
	2-méthyle-anisole	12	Soluble à T > 90 °C
	2-méthyle-THF	12	Insoluble
	TMB	40	Soluble à température ambiante
	CPME	12	Soluble à température ambiante

C. Résultats complémentaires aux Chap. III et IV

1. Mélanges binaires de type DT-PDPP2T-TT:NFA

Le DT-PDPP2T-TT n'a été utilisé en OPV dans la littérature qu'avec le PCBM. Il est donc intéressant de le tester avec des NFA. Le choix s'est porté sur l'IDIC^[125] et l'EH-IDTBR^[122] (Figure A3), dont les niveaux énergétiques et les spectres d'absorption sont complémentaires à celui du DT-PDPP2T-TT. Couplés avec d'autres polymères comme le FTAZ ou le PTB7-Th, ces NFA ont donné des PCE de l'ordre de 12 % dans la littérature^{[269][270]}. En particulier, l'IDIC possède, comme le PC₆₁BM, une forte mobilité d'électrons ($1.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en SCLC^[125]), ce qui est bénéfique pour maintenir des performances élevées à forte épaisseur de CA. Cependant, il possède une faible solubilité en solvants non-halogénés, contrairement à l'EH-IDTBR. En binaire avec ces NFA, les OSC à base de DT-PDPP2T-TT ont donc potentiellement des meilleures J_{SC} et V_{OC} que le binaire avec le PC₆₁BM car ils absorbent plus de photons et ont une LUMO moins profonde que le PC₆₁BM ($LUMO_{PC_{61}BM} = -4 \text{ eV}$).

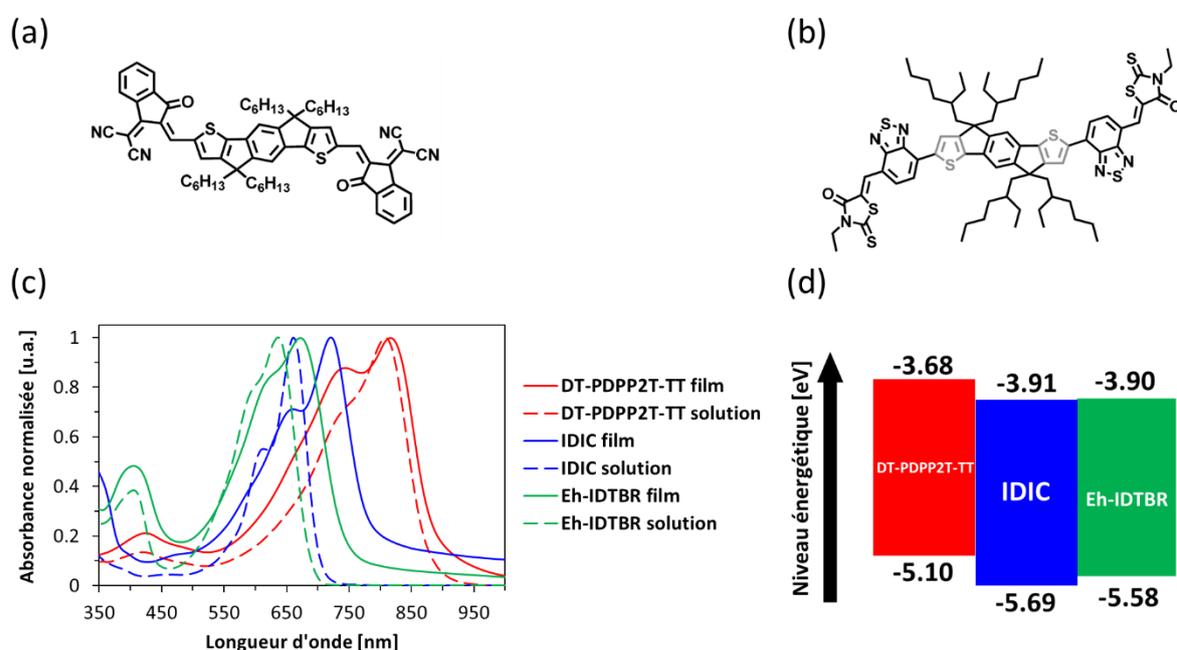


Figure A3 : (a) Structures de l'IDIC et (b) de l'EH-IDTBR, (c) UV-vis normalisé du DT-PDPP2T-TT, de l'IDIC et de l'EH-IDTBR en film (substrat quartz pour le polymère, verre+ZnO pour les NFA) et en solution (CB, $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ pour le polymère et $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ pour les NFA) et (d) niveaux énergétiques mesurés par CV (littérature)^{[162][125][122]}

Des OSC en architecture inverse ont alors été fabriquées avec DT-PDPP2T-TT:IDIC et DT-PDPP2T-TT:EH-IDTBR comme CA. Les résultats sont présentés dans le Tableau A4 :

Tableau A4 : Performances des OSC de type DT-PDPP2T-TT:NFA

Accepteur	Solvant	V_{oc} [V]	J_{sc} [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	FF	PCE [%]	PCE_{max} [%]
IDIC ^(a)	CF	0.71 ± 0.01	4.9 ± 0.2	0.53 ± 0.03	2.1 ± 0.2	2.2
EH-IDTBR ^(b)	o-xylène	0.83 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02

a) $c_w = 12 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $T_{encre} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $wt\%(D:A) = 1:1$, $v = 3500 \text{ RPM}$, $L \sim 110 \text{ nm}$, simulateur solaire HMI

b) $c_w = 20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $T_{encre} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $wt\%(D:A) = 1:2$, $v = 2000 \text{ RPM}$, $L \sim 220 \text{ nm}$, simulateur solaire HMI

Les performances obtenues sont faibles, surtout avec l'EH-IDTBR où les OSC ne génèrent pas de courant. Les films réalisés avec ce dernier présentaient une forte rugosité de surface détectable au profilomètre mécanique. Les V_{oc} sont toutefois plus élevées qu'avec le PC₆₁BM, ce qui est en accord avec les niveaux énergétiques. Les raisons de ces faibles performances n'ont pas été investiguées, mais il est fort possible que la morphologie de la BHJ soit défavorable aux mécanismes de conversion.

2. Ternaire PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Afin de confirmer que la stratégie des mélanges ternaires est peu dépendante du ratio massique entre le PTQ10 et le mélange d'accepteurs, ce ratio, de 1:2.5 dans les résultats présentés dans la section 3.2 du chapitre IV, a été porté à 1:2.

Tableau A5 : Performances des OSC ternaires à ratio wt%_{D:A} = 1:2, L~160 nm, sans recuit avec différents ratios en PC₆₁BM dans 4TIC-4F:PC₆₁BM

wt%_{PC61BM}	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm⁻²]	J_{sc} Calc. [mA.cm⁻²]	FF	PCE [%]
0%	0.76 ± 0.01	19.8 ± 0.2	0.54 ± 0.01	8.0 ± 0.2	8.3
10%	0.77 ± 0.00	20.0 ± 0.3	0.56 ± 0.01	8.6 ± 0.2	9.0
20%	0.78 ± 0.00	20.1 ± 0.1	0.60 ± 0.01	9.4 ± 0.2	9.7
30%	0.79 ± 0.00	20.1 ± 0.5	0.60 ± 0.01	9.5 ± 0.2	10.0
40%	0.80 ± 0.00	19.2 ± 0.2	0.62 ± 0.01	9.5 ± 0.1	9.7
50%	0.81 ± 0.00	18.4 ± 0.1	0.58 ± 0.01	8.6 ± 0.1	8.8
75%	0.84 ± 0.00	13.5 ± 0.1	0.47 ± 0.01	5.3 ± 0.1	5.4
100%	0.89 ± 0.01	5.7 ± 0.2	0.67 ± 0.03	3.4 ± 0.1	3.6

La tendance observée est alors similaire, confirmant que l'amélioration des performances en mélange ternaire est peu dépendante du wt%_{PTQ10:Accepteurs} lorsqu'il est compris entre 1:2 et 1:2.5.

3. Valeur des paramètres photovoltaïques après photodégradation

Les valeurs des paramètres photovoltaïques à différents temps de dégradation, correspondant à la Figure 93 (Chap. III section 4.4) sont présentés ci-dessous :

Tableau A6 : Paramètres photovoltaïques des binaires étudiés en fonction du temps d'irradiation

Mélange Binaire	Temps d'irradiation [h]	PCE [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF
PTQ10:ITIC-Th	0	8.3 ± 0.1	13.4 ± 0.1	1.00 ± 0.01	0.62 ± 0.01
	25	7.1 ± 0.1	13.3 ± 0.1	0.97 ± 0.01	0.55 ± 0.01
	49	6.7 ± 0.1	13.3 ± 0.1	0.96 ± 0.01	0.53 ± 0.01
	114	6.4 ± 0.1	13.3 ± 0.1	0.94 ± 0.01	0.51 ± 0.01
	284	5.8 ± 0.1	13.1 ± 0.1	0.90 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	518	4.8 ± 0.1	12.7 ± 0.1	0.86 ± 0.01	0.45 ± 0.01
PTQ10:4TIC-4F	0	8.1 ± 0.1	20.2 ± 0.1	0.75 ± 0.01	0.54 ± 0.01
	24	7.8 ± 0.1	19.9 ± 0.1	0.75 ± 0.01	0.53 ± 0.01
	50	7.7 ± 0.1	19.9 ± 0.1	0.74 ± 0.01	0.53 ± 0.01
	100	6.7 ± 0.1	19.5 ± 0.2	0.71 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	300	5.4 ± 0.1	18.0 ± 0.3	0.68 ± 0.01	0.45 ± 0.01
	500	5.4 ± 0.1	19.1 ± 0.1	0.65 ± 0.01	0.43 ± 0.01
PTQ10:Y6	0	10.9 ± 0.1	21.6 ± 0.1	0.83 ± 0.01	0.61 ± 0.01
	24	4.4 ± 0.2	16.0 ± 0.2	0.76 ± 0.01	0.36 ± 0.01
	48	3.7 ± 0.2	14.5 ± 0.3	0.74 ± 0.01	0.35 ± 0.01
PTQ10:IT-4F	0	10.5 ± 0.1	16.6 ± 0.1	0.93 ± 0.01	0.68 ± 0.01
	25	9.6 ± 0.3	16.2 ± 0.1	0.92 ± 0.01	0.64 ± 0.01
	49	8.9 ± 0.2	16.0 ± 0.1	0.91 ± 0.01	0.61 ± 0.01
	114	7.9 ± 0.2	15.8 ± 0.1	0.90 ± 0.01	0.56 ± 0.01
	284	6.4 ± 0.1	15.0 ± 0.1	0.87 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	518	4.6 ± 0.1	13.7 ± 0.1	0.83 ± 0.01	0.41 ± 0.01

De même, les valeurs des paramètres photovoltaïques à différents temps de dégradation, correspondant à la Figure 127 (Chap. IV section 5.1) sont présentés ci-dessous :

Tableau 44 : Données de la photodégradation des OSC à base de PTQ10:4TIC-4F:PC₆₁BM

Temps d'irradiation [h]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm ⁻²]	FF	R_s [Ω]	PCE [%]
0	0.80 ± 0.01	19.9 ± 0.2	0.66 ± 0.01	34 ± 3	10.6 ± 0.2
70	0.80 ± 0.01	19.6 ± 0.1	0.62 ± 0.01	31 ± 4	9.7 ± 0.1
190	0.79 ± 0.01	19.0 ± 0.1	0.59 ± 0.01	34 ± 4	8.9 ± 0.2
356	0.78 ± 0.01	19.0 ± 0.1	0.58 ± 0.01	48 ± 1	8.6 ± 0.1
499	0.79 ± 0.01	18.7 ± 0.1	0.55 ± 0.02	49 ± 3	8.1 ± 0.1
880	0.78 ± 0.01	18.5 ± 0.1	0.53 ± 0.01	49 ± 1	7.7 ± 0.1

Références

- [1] Dualsun, “Quel est le potentiel de l’énergie solaire ? (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <http://www.energyscope.ch/100-questions/combien-faut-il-d-eoliennes-pour-remplacer-une-centrale-nucleaire/quel-est-le-potentiel-de-l-energie-solaire-en-suisse>, **2019**.
- [2] “Photovoltaïque 2020 _ Les chiffres clés - Les Énergies Renouvelables (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.les-energies-renouvelables.eu/conseils/photovoltaique/les-chiffres-essentiels-du-photovoltaique-au-30-juin-2018/>, **2020**.
- [3] “Bilan électrique 2018, RTE (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bilan_electrique_2018.pdf, **2018**.
- [4] S. Y. Chang, P. Cheng, G. Li, Y. Yang, *Joule* **2018**, 2, 1039.
- [5] M. Mainville, M. Leclerc, *ACS Energy Lett.* **2020**, 1186.
- [6] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5117.
- [7] “ASCA©, Nos réalisations (Accessed: 31 March, 2020),” **2020**.
- [8] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 1293.
- [9] NREL, *Natl. Renew. Energy Lab.* **2019**, 1.
- [10] “Heliatek, products (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.heliatek.com/product/>, **2020**.
- [11] “OPVius, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <http://www.opvius.com/>, **2020**.
- [12] “InfinityPV Organic solar cells (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://infinitypv.com/products/opv>, **2020**.
- [13] “Sunew, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://sunew.com.br/en/>, **2020**.
- [14] “Kolon Industries, Inc., Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under http://www.kolonindustries.com/Eng/Product/product02_01.asp, **2020**.
- [15] “Dracula Technologies, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://dracula-technologies.com/>, **2020**.
- [16] “Organic Electronics and Microsystems Research Group 5 (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://oembordeaux.cnrs.fr/>, **2020**.
- [17] Z. Li, C.-C. Chueh, A. K. Y. Jen, *Prog. Polym. Sci.* **2019**, 99, 101175.
- [18] A. Wadsworth, M. Moser, A. Marks, M. S. Little, N. Gasparini, C. J. Brabec, D. Baran, I. McCulloch, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 1596.

- [19] X. Liu, Y. Yan, Y. Yao, Z. Liang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1802004.
- [20] T. Kong, H. Wang, W. Zhang, P. Fan, J. Yu, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2019**, 52, 195104.
- [21] The University of Texas at Dallas, “Spin Coat Theory, (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://research.utdallas.edu/cleanroom/manuals/spin-coat-theory>, **2020**.
- [22] F. Archet, *Cellules Solaires Organiques à Base de Molécules Bio-Inspirées*, University of Bordeaux, **2019**.
- [23] “Evaporation Masking in OLED- vacuum thermal evaporation (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://freesvg.org/evaporation-masking-in-oled-vacuum-thermal-evaporation>, **2020**.
- [24] PVEducation, “Standard Solar Spectra (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>, **2019**.
- [25] M. O. Reese, A. R. Marshall, G. Rumbles, in *Nanostructured Mater. Type III Photovoltaics* (Eds.: P. Skabara, M. Azad Malik), The Royal Society Of Chemistry, **2018**, pp. 1–32.
- [26] E. Destouesse, *Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires*, University of Bordeaux, **2017**.
- [27] A. H. M. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. A. van Swaaij, M. Zeman, *Sol. energy Phys. Eng. Photovolt. conversion, Technol. Syst.* **2016**, 113.
- [28] B. P. Lechêne, *Conception , Caractérisation et Durée de Vie de Cellules Photovoltaïques Organiques Tandems à Base de PCDTBT*, University of Grenoble, **2014**.
- [29] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, **2013**.
- [30] X. Wan, C. Li, M. Zhang, Y. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 2828.
- [31] B. Geffroy, *Le Photovoltaïque Organique, Cellules de 3ième Génération*, **2010**.
- [32] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 84, 43.
- [33] V. M. Le Corre, A. R. Chatri, N. Y. Doumon, L. J. A. Koster, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1701138.
- [34] S. Bange, A. Kuksov, D. Neher, A. Vollmer, N. Koch, A. Ludemann, S. Heun, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 104506.
- [35] N. K. Elumalai, A. Uddin, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 391.
- [36] K. Vandewal, J. Widmer, T. Heumueller, C. J. Brabec, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3839.
- [37] Y. Ji, L. Xu, X. Hao, K. Gao, *Sol. RRL* **2020**, 4, 2000130.
- [38] I. Osaka, K. Takimiya, *Polymer (Guildf)*. **2015**, 59, A1.

- [39] U. Vongsaysy, D. M. Bassani, L. Servant, B. Pavageau, G. Wantz, H. Aziz, *J. Photonics Energy* **2014**, *4*, 040998.
- [40] S. Dong, K. Zhang, B. Xie, J. Xiao, H.-L. Yip, H. Yan, F. Huang, Y. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1802832.
- [41] M. H. Jao, H. C. Liao, W. F. Su, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5784.
- [42] J. Rivnay, S. C. B. Mannsfeld, C. E. Miller, A. Salleo, M. F. Toney, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5488.
- [43] B. Poyet, Conception d'un Microscope à Force Atomique Métrologique, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, **2013**.
- [44] X. Ma, W. Gao, J. Yu, Q. An, M. Zhang, Z. Hu, J. Wang, W. Tang, C. Yang, F. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2134.
- [45] J. Perlich, J. Rubeck, S. Botta, R. Gehrke, S. V. Roth, M. A. Ruderer, S. M. Prams, M. Rawolle, Q. Zhong, V. Körstgens, P. Müller-Buschbaum, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 105105.
- [46] S. Fall, Etude Du Transport de Charges Dans Les Polymères Semi-Conducteurs à Faible Bande Interdite et de Son Impact Sur Les Performances Photovoltaïques, Université de Stransbourg, **2013**.
- [47] J.-H. Huang, Y.-S. Hsiao, E. Richard, C.-C. Chen, P. Chen, G. Li, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 043304.
- [48] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1970**, *3*, 151.
- [49] G. Houin, Développement d'amplificateurs Sur Substrats Flexibles à Partir de Transistors Organiques à Effet de Champ, University of Bordeaux, **2017**.
- [50] M. Robin, Développement de Transistors à Effet de Champ Organiques et de Matériaux Luminescents à Base de Nanoclusters Par Impression à Jet d ' Encre To Cite This Version : HAL Id : Tel-01758934 Malo ROBIN Développement de Transistors à Effet de Champ Organiques Et, **2018**.
- [51] U. Vongsaysy, Etude Sur Les Additifs Solvants Introduits Pour Augmenter Le Rendement de Cellules Solaires Organiques : Leurs Sélections et Leurs Effets, University of Bordeaux, university of Waterloo, **2016**.
- [52] C. L. Chochos, M. Spanos, A. Katsouras, E. Tatsi, S. Drakopoulou, V. G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *91*, 51.
- [53] L. Zhan, S. Li, T. K. Lau, Y. Cui, X. Lu, M. Shi, C. Z. Li, H. Li, J. Hou, H. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 635.
- [54] H. Yin, K. L. Chiu, P. Bi, G. Li, C. Yan, H. Tang, C. Zhang, Y. Xiao, H. Zhang, W. Yu, H. Hu, X. Lu, X. Hao, S. K. So, *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5*, 1900497.
- [55] A. S. Gertsen, M. F. Castro, R. R. Søndergaard, J. W. Andreasen, *Flex. Print. Electron.* **2020**, *5*, 014004.
- [56] R. Sun, Q. Wu, J. Guo, T. Wang, Y. Wu, B. Qiu, Z. Luo, W. Yang, Z. Hu, J. Guo, M.

- Shi, C. Yang, F. Huang, Y. Li, J. Min, *Joule* **2020**, *4*, 407.
- [57] J. Lee, Y. Seo, S. Kwon, D. Kim, S. Jang, H. Jung, Y. Lee, H. Weerasinghe, T. Kim, J. Y. Kim, D. Vak, S. Na, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901805.
- [58] J. Guo, J. Min, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1802521.
- [59] S. S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, G. N. Rao, *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 30.
- [60] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- [61] R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, *48*, 453.
- [62] T. P. Osedach, T. L. Andrew, V. Bulović, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711.
- [63] J. Min, Y. N. Luponosov, C. Cui, B. Kan, H. Chen, X. Wan, Y. Chen, S. A. Ponomarenko, Y. Li, C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700465.
- [64] F. Motamedi, K. J. Ihn, Z. Ni, G. Srdanov, F. Wudl, P. Smith, *Polymer (Guildf)*. **1992**, *33*, 1102.
- [65] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- [66] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597.
- [67] D. Gedefaw, M. Tassarolo, W. Zhuang, R. Kroon, E. Wang, M. Bolognesi, M. Seri, M. Muccini, M. R. Andersson, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2083.
- [68] Y. W. Su, S. C. Lan, K. H. Wei, *Mater. Today* **2012**, *15*, 554.
- [69] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 135.
- [70] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649.
- [71] S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625.
- [72] D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. Tan, J. Hou, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9611.
- [73] R. Qin, D. Wang, G. Zhou, Z. P. Yu, S. Li, Y. Li, Z. X. Liu, H. Zhu, M. Shi, X. Lu, C. Z. Li, H. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 27632.
- [74] L. Liu, Y. Kan, K. Gao, J. Wang, M. Zhao, H. Chen, C. Zhao, T. Jiu, A. -Y. K. Y. Jen, Y. Li, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907604.
- [75] R. Ma, T. Liu, Z. Luo, Q. Guo, Y. Xiao, Y. Chen, X. Li, S. Luo, X. Lu, M. Zhang, Y. Li, H. Yan, *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 325.
- [76] H. Li, Z. Xiao, L. Ding, J. Wang, *Sci. Bull.* **2018**, *63*, 340.
- [77] J. Zhang, W. Liu, M. Zhang, Y. Liu, G. Zhou, S. Xu, F. Zhang, H. Zhu, F. Liu, X. Zhu, *iScience* **2019**, *19*, 883.

- [78] D. He, F. Zhao, J. Xin, J. J. Rech, Z. Wei, W. Ma, W. You, B. Li, L. Jiang, Y. Li, C. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1802050.
- [79] Y. Wu, Y. Zheng, H. Yang, C. Sun, Y. Dong, C. Cui, H. Yan, Y. Li, *Sci. China Chem.* **2020**, 63, 265.
- [80] M. Zhang, X. Guo, W. Ma, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4655.
- [81] T. J. Aldrich, S. M. Swick, F. S. Melkonyan, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 10294.
- [82] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *Sci. Bull.* **2020**, 65, 272.
- [83] J. Xiong, K. Jin, Y. Jiang, J. Qin, T. Wang, J. Liu, Q. Liu, H. Peng, X. Li, A. Sun, X. Meng, L. Zhang, L. Liu, W. Li, Z. Fang, X. Jia, Z. Xiao, Y. Feng, X. Zhang, K. Sun, S. Yang, S. Shi, L. Ding, *Sci. Bull.* **2019**, 64, 1573.
- [84] T. Wang, J. Qin, Z. Xiao, X. Meng, C. Zuo, B. Yang, H. Tan, J. Yang, S. Yang, K. Sun, S. Xie, L. Ding, *Sci. Bull.* **2020**, 65, 179.
- [85] P. Chao, H. Chen, Y. Zhu, H. Lai, D. Mo, N. Zheng, X. Chang, H. Meng, F. He, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1.
- [86] C. Sun, S. Qin, R. Wang, S. Chen, F. Pan, B. Qiu, Z. Shang, L. Meng, C. Zhang, M. Xiao, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1465.
- [87] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *Sci. China Chem.* **2019**, 62, 746.
- [88] S. H. Liao, H. J. Jhuo, Y. S. Cheng, S. A. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4766.
- [89] L. Ye, S. Zhang, L. Huo, M. Zhang, J. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1595.
- [90] Z. Liao, Y. Xie, L. Chen, Y. Tan, S. Huang, Y. An, H. S. Ryu, X. Meng, X. Liao, B. Huang, Q. Xie, H. Y. Woo, Y. Sun, Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1808828.
- [91] Y. Qin, L. Ye, S. Zhang, J. Zhu, B. Yang, H. Ade, J. Hou, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 4324.
- [92] H. Bin, Z. G. Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4657.
- [93] H. Bin, L. Gao, Z.-G. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, C. Zhang, S. Chen, L. Xue, C. Yang, M. Xiao, Y. Li, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13651.
- [94] H. Fu, Z. Wang, Y. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, 58, 4442.
- [95] Y. Zhang, H. Yao, S. Zhang, Y. Qin, J. Zhang, L. Yang, W. Li, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 1328.
- [96] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800868.
- [97] Z. Zheng, H. Yao, L. Ye, Y. Xu, S. Zhang, J. Hou, *Mater. Today* **2020**, 35, 115.
- [98] Q. Wang, M. Li, X. Zhang, Y. Qin, J. Wang, J. Zhang, J. Hou, R. A. J. Janssen, Y.

- Geng, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4464.
- [99] C. Sun, F. Pan, S. Chen, R. Wang, R. Sun, Z. Shang, B. Qiu, J. Min, M. Lv, L. Meng, C. Zhang, M. Xiao, C. Yang, Y. Li, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1905480.
- [100] T. Olla, O. A. Ibraikulov, S. Ferry, O. Boyron, S. Méry, B. Heinrich, T. Heiser, P. Lèveque, N. Leclerc, *Macromolecules* **2019**, *52*, 8006.
- [101] Y. Wu, C. An, L. Shi, L. Yang, Y. Qin, N. Liang, C. He, Z. Wang, J. Hou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 12911.
- [102] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- [103] D. Liu, B. Yang, B. Jang, B. Xu, S. Zhang, C. He, H. Y. Woo, J. Hou, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 546.
- [104] G. Zhang, J. Zhao, P. C. Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, H. Yan, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3447.
- [105] Y. Cui, H. Yao, L. Hong, T. Zhang, Y. Xu, K. Xian, B. Gao, J. Qin, J. Zhang, Z. Wei, J. Hou, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808356.
- [106] Z. Zheng, Q. Hu, S. Zhang, D. Zhang, J. Wang, S. Xie, R. Wang, Y. Qin, W. Li, L. Hong, N. Liang, F. Liu, Y. Zhang, Z. Wei, Z. Tang, T. P. Russell, J. Hou, H. Zhou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801801.
- [107] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H. L. Yip, T. K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, *Joule* **2019**, *3*, 1140.
- [108] J. Zhao, C. Yao, M. U. Ali, J. Miao, H. Meng, *Mater. Chem. Front.* **2020**, DOI 10.1039/D0QM00305K.
- [109] X. Xu, T. Yu, Z. Bi, W. Ma, Y. Li, Q. Peng, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703973.
- [110] H. Yao, Y. Cui, D. Qian, C. S. Ponceca, A. Honarfar, Y. Xu, J. Xin, Z. Chen, L. Hong, B. Gao, R. Yu, Y. Zu, W. Ma, P. Chabera, T. Pullerits, A. Yartsev, F. Gao, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7743.
- [111] L. Nian, Y. Kan, H. Wang, K. Gao, B. Xu, Q. Rong, R. Wang, J. Wang, F. Liu, J. Chen, G. Zhou, T. P. Russell, A. K.-Y. K. Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3392.
- [112] X. Xu, Z. Li, Z. Bi, T. Yu, W. Ma, K. Feng, Y. Li, Q. Peng, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800737.
- [113] S. Xiong, L. L. Hu, L. L. Hu, L. Sun, F. Qin, X. Liu, M. Fahlman, Y. Zhou, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806616.
- [114] S. Chen, Y. Liu, L. Zhang, P. C. Y. Chow, Z. Wang, G. Zhang, W. Ma, H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6298.
- [115] W. Li, Z. Xiao, J. A. Smith, J. Cai, D. Li, R. C. Kilbride, E. L. K. Spooner, O. S. Game, X. Meng, D. Liu, R. A. L. Jones, D. G. Lidzey, L. Ding, T. Wang, *Appl. Phys. Rev.* **2019**, *6*, 041405.

- [116] Y. Cui, C. Yang, H. Yao, J. Zhu, Y. Wang, G. Jia, F. Gao, J. Hou, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703080.
- [117] H. Yao, Y. Cui, R. Yu, B. Gao, H. Zhang, J. Hou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 3045.
- [118] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9423.
- [119] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, H. Ade, J. Hou, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700183.
- [120] H. Yao, L. Ye, J. Hou, B. Jang, G. Han, Y. Cui, G. M. Su, C. Wang, B. Gao, R. Yu, H. Zhang, Y. Yi, H. Y. Woo, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700254.
- [121] S. Dey, *Small* **2019**, *15*, 1900134.
- [122] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11585.
- [123] Z. Luo, T. Liu, H. Yan, Y. Zou, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2004477, 1.
- [124] H. Yao, Y. Chen, Y. Qin, R. Yu, Y. Cui, B. Yang, S. Li, K. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8283.
- [125] Y. Lin, Q. He, F. Zhao, L. Huo, J. Mai, X. Lu, C. J. Su, T. Li, J. Wang, J. Zhu, Y. Sun, C. Wang, X. Zhan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2973.
- [126] F. Shen, J. Xu, X. Li, C. Zhan, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15433.
- [127] Z. Xiao, S. Yang, Z. Yang, J. Yang, H. Yip, F. Zhang, F. He, T. Wang, J. Wang, Y. Yuan, H. Yang, M. Wang, L. Ding, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804790.
- [128] Y. Lin, F. Zhao, Q. He, L. Huo, Y. Wu, T. C. Parker, W. Ma, Y. Sun, C. Wang, D. Zhu, A. J. Heeger, S. R. Marder, X. Zhan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4955.
- [129] Z. Fei, F. D. Eisner, X. Jiao, M. Azzouzi, J. A. Röhr, Y. Han, M. Shahid, A. S. R. Chesman, C. D. Easton, C. R. McNeill, T. D. Anthopoulos, J. Nelson, M. Heeney, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705209.
- [130] L. Yang, X. Song, J. Yu, H. Wang, Z. Zhang, R. Geng, J. Cao, D. Baran, W. Tang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22279.
- [131] Q. Wei, W. Liu, M. Leclerc, J. Yuan, H. Chen, Y. Zou, *Sci. China Chem.* **2020**, 1458, DOI 10.1007/s11426-020-9799-4.
- [132] S. Li, C. Li, M. Shi, H. Chen, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1554.
- [133] X. Shi, X. Liao, K. Gao, L. Zuo, J. Chen, J. Zhao, F. Liu, Y. Chen, A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802324.
- [134] I. Barlow, S. Sun, G. J. Leggett, M. Turner, *Langmuir* **2010**, *26*, 4449.
- [135] T. Kunz, P. Knochel, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 866.

- [136] X. Shi, L. Zuo, S. B. Jo, K. Gao, F. Lin, F. Liu, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8369.
- [137] C. Istanbuluoglu, S. Göker, G. Hizalan, S. O. Hacıoglu, Y. A. Udum, E. D. Yildiz, A. Cirpan, L. Toppare, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6623.
- [138] L. S. Fuller, B. Iddon, K. A. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 3465.
- [139] N. Hergué, P. Frère, J. Roncali, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 588.
- [140] D. He, L. Qian, L. Ding, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2329.
- [141] Z. Xiao, X. Jia, D. Li, S. Wang, X. Geng, F. Liu, J. Chen, S. Yang, T. P. Russell, L. Ding, *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1494.
- [142] D. Huang, M. Prehm, H. Gao, X. Cheng, Y. Liu, C. Tschierske, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 21387.
- [143] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, W. Mammo, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4470.
- [144] Y. X. Xu, C. C. Chueh, H. L. Yip, F. Z. Ding, Y. X. Li, C. Z. Li, X. Li, W. C. Chen, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6356.
- [145] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1170.
- [146] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7148.
- [147] K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 815.
- [148] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067.
- [149] W. Gao, Q. An, R. Ming, D. Xie, K. Wu, Z. Luo, Y. Zou, F. Zhang, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702194.
- [150] D. Leblois, S. Piessard, G. Le Baut, P. Kumar, J.-D. Brion, L. Sparfel, R.-Y. Sanchez, M. Juge, J. Petit, L. Welin, *Eur. J. Med. Chem.* **1987**, *22*, 229.
- [151] F. Yang, C. Li, W. Lai, A. Zhang, H. Huang, W. Li, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1389.
- [152] H. Lai, H. Chen, J. Zhou, J. Qu, P. Chao, T. Liu, X. Chang, N. Zheng, Z. Xie, F. He, *iScience* **2019**, *17*, 302.
- [153] S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. R??hr, C. H. Tan, E. Collado-Fregoso, A. C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 898.
- [154] W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437.
- [155] S. H. Chan, C. P. Chen, T. C. Chao, C. Ting, C. S. Lin, B. T. Ko, *Macromolecules*

2008, 41, 5519.

- [156] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532.
- [157] F. Archet, D. Yao, S. Chambon, M. Abbas, A. D'Aléo, G. Canard, M. Ponce-Vargas, E. Zaborova, B. Le Guennic, G. Wantz, F. Fages, A. D'Aléo, G. Canard, M. Ponce-Vargas, E. Zaborova, B. Le Guennic, G. Wantz, F. Fages, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1303.
- [158] S.-F. Liao, C.-T. Chen, C.-Y. Chao, *ACS Macro Lett.* **2017**, 6, 969.
- [159] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679.
- [160] Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8.
- [161] D. Li, M. Zhang, J. Yao, Z. Zhang, *New J. Chem.* **2019**, 43, 2274.
- [162] W. Li, K. H. Hendriks, W. S. C. Roelofs, Y. Kim, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3182.
- [163] C. Sun, F. Pan, H. Bin, J. Zhang, L. Xue, B. Qiu, Z. Wei, Z.-G. Zhang, Y. Li, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 743.
- [164] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyk, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328.
- [165] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, 1, 15027.
- [166] S. Cho, J. Lee, M. Tong, J. H. Seo, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1910.
- [167] J. Hou, M. H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L. M. Chen, J. H. Li, Yang, *Macromolecules* **2008**, 41, 6012.
- [168] J. Yu, B. Zhao, X. Nie, B. Zhou, Y. Li, J. Hai, E. Zhu, L. Bian, H. Wu, W. Tang, *New J. Chem.* **2015**, 39, 2248.
- [169] H. Kim, K. Zong, *Synthesis (Stuttg.)* **2019**, 51, 859.
- [170] R. M. Pankow, N. S. Gobalasingham, J. D. Munteanu, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, 55, 3370.
- [171] C. Cui, H. Fan, X. Guo, M. Zhang, Y. He, X. Zhan, Y. Li, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 99.
- [172] M. Zhang, X. Guo, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1118.
- [173] S. J. Jeon, Y. W. Han, D. K. Moon, *Sol. RRL* **2019**, 3, 1900094.
- [174] S. J. Jeon, Y. W. Han, D. K. Moon, *Small* **2019**, 15, 1902598.
- [175] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7792.

- [176] H. F. Hon, V. A. Pozdin, A. Amassian, G. G. Malliaras, D. M. Smilgies, M. He, S. Gasper, F. Zhang, M. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13202.
- [177] Z. Chen, P. Cai, J. Chen, X. Liu, L. Zhang, L. Lan, J. Peng, Y. Ma, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2586.
- [178] C. Van Pham, H. B. Mark, H. Zimmer, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 689.
- [179] K. H. Ong, S. L. Lim, J. Li, H. K. Wong, H. S. Tan, T. T. Lin, L. C. H. Moh, J. C. De Mello, Z. K. Chen, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1863.
- [180] Q. Hou, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yang, R. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6299.
- [181] M. Zhang, X. Guo, W. Ma, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5880.
- [182] Q. Liu, J. Toudert, F. Liu, P. Mantilla-Perez, M. M. Bajo, T. P. Russell, J. Martorell, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701201.
- [183] Q. Zhao, Z. Xiao, J. Qu, L. Liu, H. Richter, W. Chen, L. Han, M. Wang, J. Zheng, Z. Xie, L. Ding, F. He, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1106.
- [184] N. Li, I. McCulloch, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1355.
- [185] H. Yin, C. Zhang, H. Hu, S. Karuthedath, Y. Y. Gao, H. Tang, C. Yan, L. Cui, P. W. K. K. Fong, Z. Zhang, Y. Y. Gao, J. Yang, Z. Xiao, L. Ding, F. Laquai, S. K. So, G. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 48095.
- [186] X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, A. Classen, T. Unruh, N. Li, C. J. Brabec, *Joule* **2019**, *3*, 215.
- [187] A. Wadsworth, R. S. Ashraf, M. Abdelsamie, S. Pont, M. Little, M. Moser, Z. Hamid, M. Neophytou, W. Zhang, A. Amassian, J. R. Durrant, D. Baran, I. McCulloch, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1494.
- [188] X. Xu, J. Xiao, G. Zhang, L. Wei, X. Jiao, H.-L. L. Yip, Y. Cao, *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 208.
- [189] X. Xu, Y. Li, Q. Peng, *Nano Sel.* **2020**, *1*, 30.
- [190] W. Su, Q. Fan, X. Guo, X. Meng, Z. Bi, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, *Nano Energy* **2017**, *38*, 510.
- [191] N. Gasparini, A. Salleo, I. McCulloch, D. Baran, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 229.
- [192] Q. Fan, Y. Wang, M. Zhang, B. Wu, X. Guo, Y. Jiang, W. Li, B. Guo, C. Ye, W. Su, J. Fang, X. Ou, F. Liu, Z. Wei, T. C. Sum, T. P. Russell, Y. Li, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704546.
- [193] H. Zhang, H. Yao, J. Hou, J. Zhu, J. Zhang, W. Li, R. Yu, B. Gao, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800613.
- [194] S. Li, L. Ye, W. Zhao, X. Liu, J. Zhu, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704051.
- [195] Q. Fan, W. Su, Y. Wang, B. Guo, Y. Jiang, X. Guo, F. Liu, T. P. Russell, M. Zhang, Y.

- Li, *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 531.
- [196] Q. Fan, Q. Zhu, Z. Xu, W. Su, J. Chen, J. Wu, X. Guo, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, *Nano Energy* **2018**, *48*, 413.
- [197] Y. Qin, M. A. Uddin, Y. Chen, B. Jang, K. Zhao, Z. Zheng, R. Yu, T. J. Shin, H. Y. Woo, J. Hou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9416.
- [198] X. Du, B. Liu, L. Li, X. Kong, C. Zheng, H. Lin, Q. Tong, S. Tao, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 23840.
- [199] W. Huang, P. Cheng, Y. M. Yang, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705706.
- [200] T. Li, S. Dai, Z. Ke, L. Yang, J. Wang, C. Yan, W. Ma, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705969.
- [201] H. Choi, S.-J. Ko, T. Kim, P.-O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3318.
- [202] W. Li, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78.
- [203] Z. Luo, C. Sun, S. Chen, Z. G. Zhang, K. Wu, B. Qiu, C. Yang, Y. Li, C. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800856.
- [204] H. Huang, H. Huang, X. Li, X. Li, C. Sun, C. Sun, I. Angunawela, B. Qiu, B. Qiu, J. Du, J. Du, S. Qin, S. Qin, L. Meng, Z. Zhang, H. Ade, Y. Li, Y. Li, Y. Li, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 7718.
- [205] D. Baran, R. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 363.
- [206] J. Li, H. Liu, Z. Wang, Y. Bai, L. Liu, F. Wang, T. Hayat, A. Alsaedi, Z. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700492.
- [207] S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. Benson-Smith, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 276.
- [208] Y. J. Kim, W. Jang, S. Ahn, C. E. Park, D. H. Wang, *Org. Electron.* **2016**, *34*, 42.
- [209] W. Li, L. Yang, J. R. Tumbleston, L. Yan, H. Ade, W. You, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4456.
- [210] J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, A. El Labban, C. J. Tassone, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, P. M. Beaujuge, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301733.
- [211] J. Subbiah, B. Purushothaman, M. Chen, T. Qin, M. Gao, D. Vak, F. H. Scholes, X. Chen, S. E. Watkins, G. J. Wilson, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, D. J. Jones, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 702.
- [212] J. Wu, J. Luke, H. K. H. Lee, P. Shakya Tuladhar, H. Cha, S.-Y. Jang, W. C. Tsoi, M. Heeney, H. Kang, K. Lee, T. Kirchartz, J.-S. Kim, J. R. Durrant, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5159.

- [213] D. R. Lide, in *CRC Handb. Chem. Phys.*, **2008**, pp. 12–114.
- [214] C. Kim, B. Lee, H. J. Yang, H. M. Lee, J. G. Lee, H. Shin, *J. Korean Phys. Soc.* **2005**, *47*, 417.
- [215] D. H. Kim, D. J. Lee, B. Kim, C. Yun, M. H. Kang, *Solid. State. Electron.* **2020**, *169*, 107808.
- [216] S. R. Hammond, J. Meyer, N. E. Widjonarko, P. F. Ndione, A. K. Sigdel, A. Garcia, A. Miedaner, M. T. Lloyd, A. Kahn, D. S. Ginley, J. J. Berry, D. C. Olson, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3249.
- [217] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 093304.
- [218] S. Dai, T. Li, W. Wang, Y. Xiao, T. K. Lau, Z. Li, K. Liu, X. Lu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706571.
- [219] W. Wang, C. Yan, T.-K. Lau, J. Wang, K. Liu, Y. Fan, X. Lu, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701308.
- [220] Y. Chen, P. Ye, X. Jia, W. Gu, X. Xu, X. Wu, J. Wu, F. Liu, Z.-G. Zhu, H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19697.
- [221] S. Gutmann, M. Conrad, M. A. Wolak, M. M. Beerbom, R. Schlaf, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 123710.
- [222] N. Y. Doumon, G. Wang, X. Qiu, A. J. Minnaard, R. C. Chiechi, L. J. A. Koster, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4350.
- [223] W. Xiong, F. Qi, T. Liu, L. Huo, X. Xue, Z. Bi, Y. Zhang, W. Ma, M. Wan, J. Liu, Y. Sun, *Sol. RRL* **2018**, *2*, 1800129.
- [224] K. Jiang, G. Zhang, G. Yang, J. Zhang, Z. Li, T. Ma, H. Hu, W. Ma, H. Ade, H. Yan, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701370.
- [225] Z. Yu, X. Li, C. He, D. Wang, R. Qin, G. Zhou, Z.-X. Liu, T. R. Andersen, H. Zhu, H. Chen, C.-Z. Li, *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *261*, 118214.
- [226] B. Qiu, S. Chen, C. Sun, J. Yuan, X. Zhang, C. Zhu, S. Qin, L. Meng, Y. Zhang, C. Yang, Y. Zou, Y. Li, *Sol. RRL* **2020**, *4*, 1900540.
- [227] L. Hong, H. Yao, Z. Wu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Q. Liao, B. Gao, K. Xian, H. Y. Woo, Z. Ge, J. Hou, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903441.
- [228] K. Wang, Y. Li, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, 1900437.
- [229] Q. An, J. Zhang, W. Gao, F. Qi, M. Zhang, X. Ma, C. Yang, L. Huo, F. Zhang, *Small* **2018**, *14*, 1802983.
- [230] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203502.
- [231] N. Wang, Y. Yu, R. Zhao, Z. Ding, J. Liu, L. Wang, *Macromolecules* **2020**, *53*, 3325.

- [232] Z. Xiao, X. Jia, L. Ding, *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1562.
- [233] H.-H. Gao, Y. Sun, X. Wan, X. Ke, H. Feng, B. Kan, Y. Wang, Y. Zhang, C. Li, Y. Chen, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800307.
- [234] V. D. Mihailetschi, J. K. J. Van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 43.
- [235] M. Kim, J. Lee, D. H. Sin, H. Lee, H. Y. Woo, K. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 25570.
- [236] P. P. Khlyabich, A. E. Rudenko, B. C. Thompson, Y. L. Loo, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5557.
- [237] T. Y. Huang, H. Yan, M. Abdelsamie, V. Savikhin, S. A. Schneider, N. A. Ran, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, M. F. Toney, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 4106.
- [238] J. Xiao, M. Ren, G. Zhang, J. Wang, D. Zhang, L. Liu, N. Li, C. J. Brabec, H.-L. Yip, Y. Cao, *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1900077.
- [239] D. T. Duong, B. Walker, J. Lin, C. Kim, J. Love, B. Purushothaman, J. E. Anthony, T. Q. Nguyen, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1405.
- [240] S. Wu, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1971**, *34*, 19.
- [241] S. Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, E. Moons, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8291.
- [242] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741.
- [243] G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 352.
- [244] D. H. Prajitno, A. Maulana, D. G. Syarif, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *739*, 012029.
- [245] M. Luo, L. Zhou, J. Yuan, C. Zhu, F. Cai, J. Hai, Y. Zou, *J. Energy Chem.* **2020**, *42*, 169.
- [246] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, C. Zhang, T. Lau, G. Zhang, X. Lu, H. Yip, S. K. So, S. Beaupré, M. Mainville, P. A. Johnson, M. Leclerc, H. Chen, H. Peng, Y. Li, Y. Zou, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807577.
- [247] J. J. Wang, H. Xu, Y. Xiao, T. Li, J. J. Wang, K. Liu, X. Lu, X. Zhan, X. Chen, *Org. Electron.* **2020**, 105705.
- [248] Z. Luo, R. Sun, C. Zhong, T. Liu, G. Zhang, Y. Zou, X. Jiao, J. Min, C. Yang, *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 361.
- [249] Y. Zhu, A. Gadisa, Z. Peng, M. Ghasemi, L. Ye, Z. Xu, S. Zhao, H. Ade, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900376.
- [250] L. Duan, Y. Zhang, M. He, R. Deng, H. Yi, Q. Wei, Y. Zou, A. Uddin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 27433.
- [251] Z. G. Zhang, B. Qi, Z. Jin, D. Chi, Z. Qi, Y. Li, J. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1966.

- [252] S. Xu, Z. Zhou, W. Liu, Z. Zhang, F. Liu, H. Yan, X. Zhu, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704510.
- [253] N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2902.
- [254] M. I. H. Ansari, A. Qurashi, M. K. Nazeeruddin, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 1.
- [255] Beatrice Companies Inc, “Bell System Memorial- Bell Labs The Solar Battery (Photovoltaics) (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under https://beatriceco.com/bti/porticus/bell/belllabs_photovoltaics.html, **n.d.**
- [256] “Panneau Solaire Monocristallin VS Polycristallin - Comparatif (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.insunwetrust.solar/blog/le-solaire-et-vous/monocristallin-polycristallin/>, **n.d.**
- [257] R. Bou, A. Brochier, D. Pavat, M. Robin, *Les Différentes Cellules Photovoltaïques*, **n.d.**
- [258] “Flisom, flexible solar modules, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.flisom.com/unique-features/>, **n.d.**
- [259] J. Ramanujam, U. P. Singh, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1306.
- [260] “HyET Solar, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.hyetsolar.com/technology/Thin-Film-Solar/>, **n.d.**
- [261] B. O’Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [262] E. Spooner, “Organic Photovoltaics vs. 2nd-Generation Solar Cell Technologies (Accessed: 31 March, 2020),” **2019**.
- [263] “Solaronix solar cells (Accessed: 31 March, 2020),” **n.d.**
- [264] “Gcell brochure (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under http://gcell.com/wp-content/uploads/GCell_Brochure_G0201a_Web_2014.pdf, **n.d.**
- [265] “Crystalsol, Homepage (Accessed: 31 March, 2020),” **n.d.**
- [266] “World leading perovskite solar research _ Oxford PV (Accessed: 31 March, 2020),” can be found under <https://www.oxfordpv.com/world-leading-perovskite-solar-research>, **n.d.**
- [267] T. Zhang, M. Wang, H. Yang, *Energies* **2018**, *11*, 3157.
- [268] I. Mathews, S. N. Kantareddy, T. Buonassisi, I. M. Peters, *Joule* **2019**, *3*, 1415.
- [269] Y. Lin, F. Zhao, S. K. K. Prasad, J.-D. Chen, W. Cai, Q. Zhang, K. Chen, Y. Wu, W. Ma, F. Gao, J.-X. Tang, C. Wang, W. You, J. M. Hodgkiss, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706363.
- [270] D. Baran, N. Gasparini, A. Wadsworth, C. H. Tan, N. Wehbe, X. Song, Z. Hamid, W. Zhang, M. Neophytou, T. Kirchartz, C. J. Brabec, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2059.

Publications et communications scientifiques

Publication en journal international avec comité de révision

Szymanski R., Henry R., Stuard S., Vongsaysy U., Courtel S., Vellutini L., Bertrand M., Ade H., Chambon, S. and Wantz G. (2020),
Balanced Charge Transport Optimizes Industry-Relevant Ternary Polymer Solar Cells.
Sol. RRL. doi:10.1002/solr.202000538.

Communications sous forme de présentation orale en conférences nationales et internationale

Design of novel ternary blend for industry relevant polymer solar cell.
International Joint Laboratory NextPV, 2020.

Vers l'industrialisation des cellules solaires organiques ternaires.
Deuxième journée annuelle OERA, 2019.

Ternary polymer solar cells: from Lab to Fab.
Symposium of the doctoral school SPI.

Communication sous forme de poster en conférence internationale

Ternary polymer solar cells: from Lab to Fab.
R Szymanski, S Chambon, U Vongsaysy, S Courtel, M Bertrand, G Wantz.
F-Pi-14.

Publication en journal international avec comité de révision en cours de rédaction

Szymanski R., Chambon, S. and Wantz G. (2021),
In the jungle of organic semiconductors for polymer solar cells.
Review.

Szymanski R., U. Vongsaysy, Chambon, S. and Wantz G. (2021),
High efficiency ternary polymer solar cells based on PTQ10:Y6:PC₆₁BM.
Physica Status Solidi (RRL) special issue: Hybrid Photovoltaics and Semiconductors,
Invited.