

Influence de la composition de la couche active sur les paramètres des cellules solaires organiques

Oana Rasoga

Laboratoire des processus optiques
dans les matériaux nanostructurés
Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-7901-0361>

Sana Handor

Laboratoire de Génie Énergétique et
Matériaux, Faculté des Sciences et
Technique

Université Sultan Moulay Slimane
Beni Mellal, Maroc

<https://orcid.org/0009-0003-4883-0521>

Carmen Breazu

Laboratoire des processus optiques
dans les matériaux nanostructurés
Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-4030-360X>

Lucia Nicoleta Leonat

Laboratoire des hétérostructures et des
matériaux multifonctionnels
(HeCoMat)

Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-7120-3644>

Essodossomondom Anate

Laboratoire Matériaux, Energies
Renouvelables et Environnement
(LaMERE), Faculté des Science et
technique

Université de Kara

Kara, Togo edso.anate@gmail.com

Sorina Ifimie

Faculty of Physics

University of Bucharest

Bucarest, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0001-6745-9711>

Claudiu Constantin Ciobotaru

Laboratoire des nanostructures
fonctionnelles

Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-7724-9061>

Gabriela Petre

Laboratoire des processus optiques
dans les matériaux nanostructurés
Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-8019-0654>

Marcela Socol

Laboratoire des processus optiques
dans les matériaux nanostructurés
Institut national de physique des
matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0003-2010-7318>

Résumé — Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) suscitent un intérêt croissant en raison des propriétés des matériaux organiques et de leur compatibilité avec divers types de substrats. Cependant, leur rendement est inférieur à celui des cellules en silicium ; par conséquent, d'autres solutions (synthèse de nouveaux matériaux organiques, utilisation d'additifs) pour améliorer leurs performances sont toujours recherchées. Dans ce contexte, nous avons étudié le comportement de l'hétérojonction organique volumique (P3HT:PC70BM) par rapport aux cellules solaires organiques à base d'accepteurs non fullerènes.

Les valeurs inférées des facteurs de remplissage des cellules mesurées en conditions ambiantes étaient similaires pour les structures binaires, atteignant près de 50 %. Pour les structures ternaires à base de PNF222, les facteurs de remplissage ont été divisés par deux par rapport aux structures à base de PC70BM ou d'ITIC. L'étude globale a montré que le PNF222 peut être utilisé en combinaison avec le PCE10 ou le P3HT pour les cellules solaires organiques, mais à des concentrations plus faibles que pour les cellules classiques.

Mots-clés — cellules solaires organiques, mélanges binaires et ternaires, polymères commerciaux

I. INTRODUCTION

Récemment, la demande de technologies permettant d'exploiter efficacement les énergies renouvelables a fortement augmenté, motivée par la nécessité de réduire le changement climatique et la dépendance aux combustibles fossiles. Comparés au silicium et aux autres matériaux photovoltaïques inorganiques, les matériaux organiques offrent des avantages tels que la légèreté, des méthodes de traitement peu coûteuses et un potentiel accru pour les cellules solaires flexibles [1]. Les progrès de la science des matériaux ont permis le développement de divers polymères photovoltaïques, chacun offrant des avantages uniques en termes d'absorption lumineuse, d'ordre moléculaire et de propriétés électroniques [2].

Le mélange de matériaux donneurs et accepteurs pour former des cellules solaires à hétérojonction volumique (HV) s'est avéré être la méthode la plus efficace pour la dissociation des excitons. La grande surface d'interface entre les matériaux donneurs et accepteurs des cellules solaires HV assure une dissociation efficace des excitons photogénérés en charges libres, améliorant ainsi les performances du dispositif [3]. Les mélanges ternaires, composés de deux matériaux donneurs et d'un accepteur fullerène, apparaissent comme une stratégie prometteuse pour surmonter les limitations de PCE des dispositifs binaires, tout en conservant des conditions de traitement simples [4].

Le but de ce travail est d'analyser les paramètres de cellules solaires organiques fabriquées à partir de mélanges binaires et ternaires, mais aussi d'observer dans quelle mesure ils sont influencés par la création de la couche active en atmosphère contrôlée.

Ce travail propose une couche mixte active à base de différents polymères tels que: Poly[4,8-bis(5-(2-éthylhexyl)thiophén-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophène-2,6-diyl-alt-(4(2-éthylhexyl)-3fluorothiéno[3,4-b]thiophène)-2carboxylate -2-6-diyl] (PCE10) ou/et de poly (3-hexylthiophène-2,5diyle) (P3HT) comme matériaux donneurs et de [6,6]phényl-C71-ester méthylique de l'acide butyrique (PC70BM), poly[[1,2,3,6,7,8-hexahydro-2,7-bis(2octyldodécyl)-1,3,6,8-tétraoxobenzophénanthroline-4,9diyl](3,3'-difluoro[2,2'-bithiophène]-5,5'-diyl)] (PNF222) et (3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))5,5,11,11-tétrakis(4-hexylphényl)-dithiéno[2,3-d:2',3'-d']-sindacéno[1,2-b:5,6-b']dithiophène (ITIC) comme accepteurs. Les matériaux donneurs et accepteurs sélectionnés sont choisis pour leurs propriétés optoélectroniques complémentaires et leur compatibilité. Les solutions de mélange pour la couche active ont été réalisées à partir de combinaisons binaires de polymères commerciaux, un donneur et un accepteur, et de mélanges

ternaires dans lesquels deux accepteurs ou deux donneurs ont été utilisés, respectivement.

Dans ce travail, nous avons étudié l'action de PCE10 sans ou avec P3HT. PCE10 est un matériau donneur prometteur pour les dispositifs photovoltaïques organiques à haut rendement (DPO), grâce à ses deux unités thiophènes améliorant les interactions d'empilement π - π intermoléculaires [5]. Dispositifs relativement faibles de l'HOMO (5,24 eV) et élevés de l'LUMO (3,66 eV) du PCE10 facilitent une dissociation efficace des excitons à l'interface donneur-accepteur, améliorant ainsi le rendement des dispositifs DPO [6]. Ce polymère a déjà été testé comme donneur dans des mélanges, avec des rendements de 9% et plus obtenus lorsqu'il est mélangé à l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C71-butyrique (PC70BM), comme l'ont démontré des études antérieures [7-9]. De plus, des tentatives ont été faites pour remplacer l'accepteur de fullerène par un ou deux composés fullerènes et calculer les paramètres de fonctionnement des cellules organiques ainsi fabriquées. Parmi les accepteurs non-fullerènes, l'ITIC se caractérise par une absorption dans le domaine 600–800 nm et une bonne résistance thermique [10]. De plus, ce matériau se caractérise par une mobilité accrue des porteurs grâce à sa structure à cœur donneur contenant des cycles aromatiques fusionnés à conjugaison étendue liés aux extrémités des groupes terminaux déficients en électrons, facilitant ainsi le chevauchement intermoléculaire π - π [11].

II. SECTION EXPÉRIMENTALE

A. Fabrication de cellules

Les cellules solaires ont été fabriquées sur des substrats revêtus d'ITO de dimensions 2,5 x 2,5 cm et d'une résistance de 20 Ω /carré. Ces substrats constituent l'électrode transparente des cellules.

Sur ces substrats, une fine couche de PEDOT:PSS a été déposée et puis des films minces actifs ont été déposés à partir de solutions de matières organiques avec différents rapports de masse, comme indiqué dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Le rapport des matières organiques dissoutes dans 1,5 ml de chlorobenzène

Solution	P3HT	PCE10	PC70BM	PNF222	ITIC
1	1			1,5	
2	1				1,5
3	1		1,5		
4	0,8	0,2		1,5	
5	0,2	0,8		1,5	
6	0,2	0,8			1,5
7	0,8	0,2			1,5
8		1			1,5
9		1		1,5	

Les solutions, de concentration 20 mg/mL, ont été réalisées sous atmosphère contrôlée (boîte à gants) en ajoutant du chlorobenzène anhydre aux substrats organiques puis laissées sous agitation magnétique sur la plaque chauffante pendant 12 heures jusqu'à ce que les couches actives soient déposées. Ensuite, les couches actives ont été déposées par *spin-coating* à 2000 RPM pendant 30 secondes puis traitées à 100 °C. La dernière étape consistait à déposer une couche d'injection d'électrons (fluorure de lithium : LiF) sur la couche active,

puis sur la cathode, également appelée électrode arrière, en aluminium (Al). Les dépôts ont été réalisés successivement dans la même installation de dépôt, sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir l'enceinte.

Les paramètres utilisés étaient : (1) pour le dépôt de la couche d'injection d'électrons (LiF) : 2×10^{-6} mbar, courant - 120 A, tension - 0,7 V, durée - 3 minutes, épaisseur de couche - environ 0,8-1 nm et (2) pour le dépôt d'aluminium : pression - 2×10^{-6} mbar, courant : 120 A, tension : 1,5-1,9 V, durée : 10 minutes, épaisseur de couche : environ 100 nm. Les structures résultantes sont présentées dans la Fig. 1.

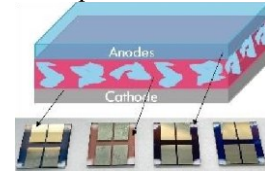


Fig. 1. Représentation schématique des structures analysées

B. Caractérisation

Les échantillons ont été caractérisés électriquement par des mesures de densité de courant-tension (J-V), dans des conditions de simulation d'obscurité et de rayonnement solaire (AM1,5, densité de puissance incidente 100 mW/cm²) à l'aide d'un dispositif maison composé d'un modèle Keithley SourceMeter 2400, d'un monochromateur Newport Oriol.

De plus, des mesures de photocourant et des mesures UVVis ont été réalisées en parallèle. La caractérisation optique a été réalisée par un appareil UV-Vis 750 Lambda PerkinElmer (CT, USA), sous air, à température ambiante.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce cas, les caractéristiques à l'obscurité et à la lumière des structures binaires obtenues à partir des solutions 2 et 3 ont été choisies, ainsi que les courbes caractéristiques des solutions ternaires 4 et 5.

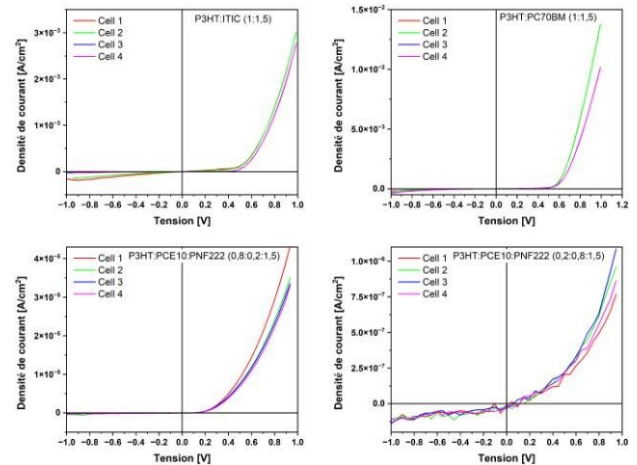


Fig. 2 Courbes I-V dans l'obscurité pour 4 structures

Il a été observé que presque toutes les structures présentaient une caractéristique de diode asymétrique dans l'obscurité (Fig. 2). Dans le cas de la structure P3HT:PCE10:PNF222 (0,2:0,8:1,5), la caractéristique dessinée dans l'obscurité révèle des problèmes de morphologie ; plus précisément, la couche n'est pas uniforme et présente des défauts. L'une des explications est qu'au rapport 1:1,5, qui est celui de la structure classique P3HT:PC70BM, le polymère donneur n'est pas complètement dissous.

En traçant les courbes d'éclairement, les paramètres des cellules solaires ont pu être calculés. Comme le montre la Fig. 3, les cellules constituées d'un seul donneur et d'un seul accepteur présentaient un facteur de remplissage (FF) plus élevé que les cellules ternaires. Cela était principalement dû à la dissolution incomplète du polymère PNF222, ce qui empêchait également la filtration des solutions lors du dépôt des couches actives. Les valeurs des facteurs de remplissage étaient de 47 % pour les structures classiques, comparables à celles des structures binaires utilisant le donneur non fullerène ITIC. Des valeurs légèrement inférieures ont également été obtenues pour les structures obtenues à partir des solutions 7 et 8, contenant le même composé. En revanche, pour les structures auxquelles le composé non fullerène PNF222 a été ajouté, tous les paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques étaient inférieurs, les valeurs de FF étant deux fois inférieures à celles mentionnées ci-dessus.

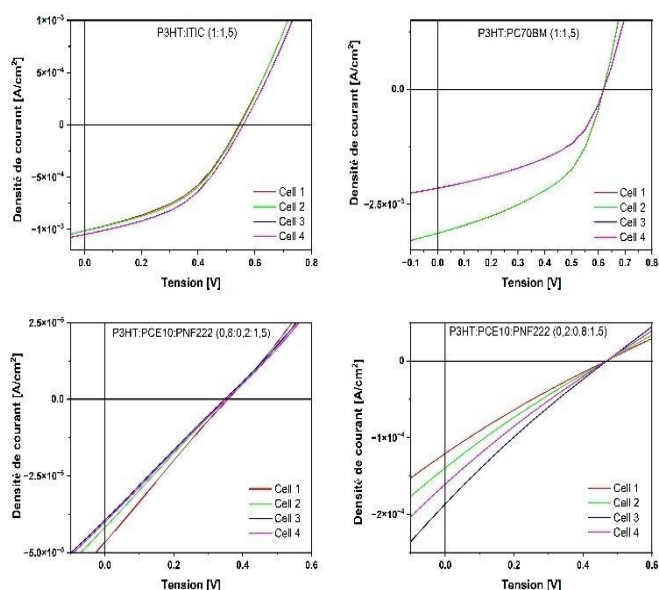


Fig.3 Courbes I-V dans de rayonnement solaire pour 4 structures

Des valeurs élevées du rendement de conversion énergétique (PCE) ont été obtenues pour la structure classique, souvent bien inférieures à celles habituellement obtenues dans la littérature (environ 1 %). Il est à noter qu'après le dépôt de la couche active, les structures étaient en contact avec l'environnement, ce qui pouvait entraîner une diminution significative des valeurs du PCE, comme l'ont démontré des mesures effectuées sur les mêmes cellules un autre jour. Les cellules fabriquées avec ITIC présentaient des valeurs de PCE comprises entre 0,1 et 0,3 %, tandis que pour les structures avec PNF 222, ce taux était négligeable, compris entre 0,004 et 0,012 %.

Dans les cellules solaires organiques, l'efficacité quantique externe (EQE) est déterminée par la relation entre le photocourant et la longueur d'onde. En principe, le spectre permet d'identifier les longueurs d'onde auxquelles le photocourant généré est le plus et le plus faible, en analysant respectivement les pics et les creux obtenus. À partir de la Fig. 4, on peut voir que toutes les structures de cellules solaires sont capables de produire du photocourant. De plus, bien que sa valeur pour les structures sans fullerène soit inférieure à celle de la structure classique, on peut voir qu'elles présentent toujours une gamme plus large de

longueurs d'onde qui produiraient du photocourant, conduisant par la suite à une augmentation de l'efficacité quantique si elles sont optimisées.

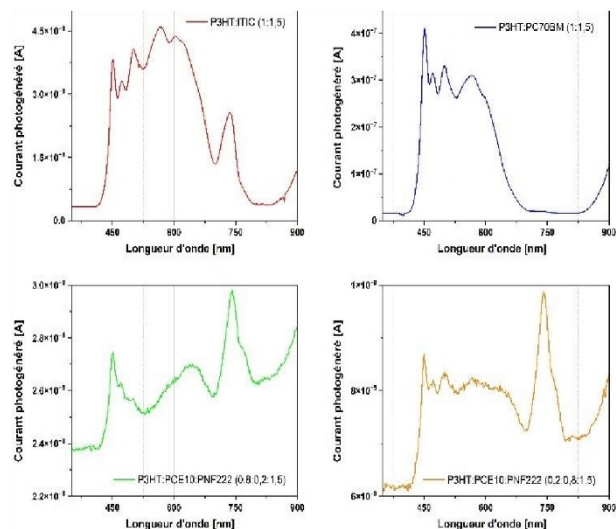


Fig.4 Courbes de photocourant générées en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons caractérisés électriquement

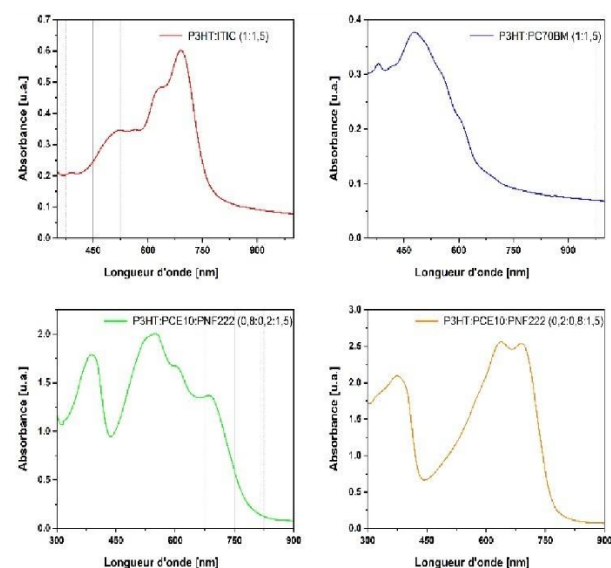


Fig.5 Spectres d'absorption pour échantillons caractérisés électriquement

Les spectres d'absorption (Fig.5) mettent en évidence les bandes caractéristiques des matériaux constitutifs. Ainsi, pour le mélange P3HT : ITIC, des maxima sont visibles à environ 520 nm et 555 nm (P3HT) et à environ 625 et 680 nm (ITIC). Pour le mélange P3HT : PC70BM, le maximum intense à environ 480 nm peut être associé à la présence d'une quantité plus élevée d'ITIC.

Une meilleure absorption est observée dans les mélanges à base de P3HT : PCE10 et PNF222. À 380 nm (PNF222), 525 et 555 nm (P3HT), ~630 nm (PCE10 et PNF222), à 700 nm (PCE10 et PNF222). Des différences sont visibles pour les mélanges fabriqués à partir des mêmes matériaux mais dans des proportions différentes (P3HT et PCE10). Dans celui dessiné pour le P3HT en plus grande quantité, les bandes d'absorption caractéristiques de celui-ci, qui sont plus intenses, et dans celui basé sur le PCE10, les maxima associés à ce polymère sont plus intenses.

IV. CONCLUSION

Toutes les structures de cellules solaires organiques présentaient les caractéristiques d'une photodiode. Bien que le meilleur rendement ait été obtenu avec une structure P3HT : PCBM classique, une augmentation significative du rendement des structures ternaires est attendue après une amélioration des paramètres de dépôt. Une concentration de 20 mg/mL et un rapport donneur/accepteur de 1:1,5 constituent un bon choix pour la structure classique, mais pour les structures non-fullerènes, une dilution plus importante s'est avérée nécessaire. Les mesures de photocourant en fonction de la longueur d'onde et de l'absorption ont montré qu'une utilisation optimale de composés non-fullerènes peut améliorer les paramètres des cellules solaires organiques.

REMERCIEMENTS

Ce travail était financé par le programme *Nucleu* de l'Institut National de Physique des Matériaux, subventionné par le Ministère roumain de l'Éducation et de la Recherche dans le cadre du projet PC3-PN23080303. S.H. et E.A. remercient le Ministère des Affaires Étrangères de la Roumanie et l'Agence universitaire de la Francophonie (AUF) pour les bourses de recherche et de mobilité *Eugen Ionescu* au NIMP. Ce travail a également été soutenu par subventions du Ministère de roumain de l'Éducation et de la Recherche, CNCS-UEFISCDI, projets UEFISCDI PN-IVP2-2.1-TE-2023-1626 et UEFISCDI PN-IV-P7-7.1PED2024-0884.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Jin, Q. Wang, K. Ma, et al. Recent Developments of Polymer Solar Cells with Photovoltaic Performance over 17%. *Adv Funct Materials*;33(14):2213324, 2023, doi:10.1002/adfm.202213324
- [2] A. Machín, F. Márquez, "Advancements in Photovoltaic Cell Materials: Silicon, Organic, and Perovskite Solar Cells", *Materials*;17(5):1165, 2024, doi:10.3390/ma17051165
- [3] G.Wei, S.Wang, K. Sun, M.E. Thompson, S.R. Forrest, "Solvent - Annealed Crystalline Squaraine: PC₇₀ BM (1:6) Solar Cells", *Advanced Energy Materials*. 2011;1(2):184-187, 2024, doi:10.1002/aenm.201100045
- [4] Lu L, Xu T, Chen W, Landry ES, Yu L. Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Nature Photon*. 2014;8(9):716-722. doi:10.1038/nphoton.2014.172
- [5] Tetreault AR, Dang MT, Bender TP. PTB7 and PTB7-Th as universal polymers to evaluate materials development aspects of organic solar cells including interfacial layers, new fullerenes, and non-fullerene electron acceptors. *Synthetic Metals*. 2022;287:117088. doi:10.1016/j.synthmet.2022.117088
- [6] Zhang S, Ye L, Zhao W, Liu D, Yao H, Hou J. Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure. *Macromolecules*. 2014;47(14):4653-4659. doi:10.1021/ma500829r
- [7] Xiao Z, Jia X, Ding L. Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency. *Science Bulletin*. 2017;62(23):1562-1564. doi:10.1016/j.scib.2017.11.003
- [8] Wan Q, Guo X, Wang Z, et al. 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Th and PC₇₁ BM via Binary Solvent Additives Treatment. *Adv Funct Materials*. 2016;26(36):6635-6640. doi:10.1002/adfm.201602181
- [9] Liu T, Huo L, Sun X, et al. Ternary Organic Solar Cells Based on Two Highly Efficient Polymer Donors with Enhanced Power Conversion Efficiency. *Advanced Energy Materials*. 2016;6(6):1502109. doi:10.1002/aenm.201502109.
- [10] L.Chang, M. Sheng, L. Duan, A. Uddin, "Ternary organic solar cells based on non-fullerene acceptors: A review, Organic Electronics", Volume 90, 106063, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106063>.
- [11] L. Ciammaruchi, J. Martin, O. Zapata-Arteaga, E. Gutierrez-Fernandez, J.Martin, M. Campoy-Quiles, "Structure dependent photostability of ITIC and ITIC-4F " *Mater. Adv.*,1, 2846—2861, 2020, DOI: 10.1039/d0ma00458h.