



**Colloque PIE  
Montpellier 29 Mars 2011**



**SISCO**

**Semi-conducteurs Isotropes et Stables pour  
Cellules solaires Organiques**

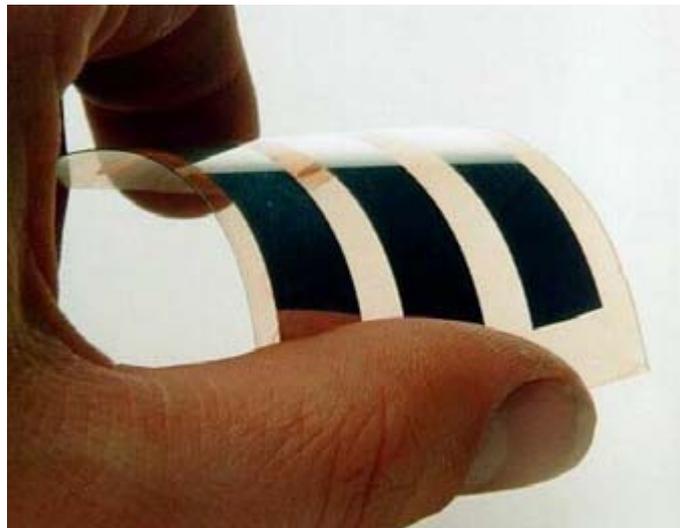
**Hétérojonctions Volumiques Moléculaires**

**Théodulf Rousseau**

**Coordinateur : Jean Roncali, Groupe Systèmes Conjugués Linéaires,  
CNRS, MOLTECH-Anjou, Université d'Angers**

**Partenaire : Raymond Ziessel, Université Louis Pasteur, Strasbourg**

# Cellules solaires organiques (CSO)



## Avantages potentiels

Légèreté, flexibilité

Faible coût

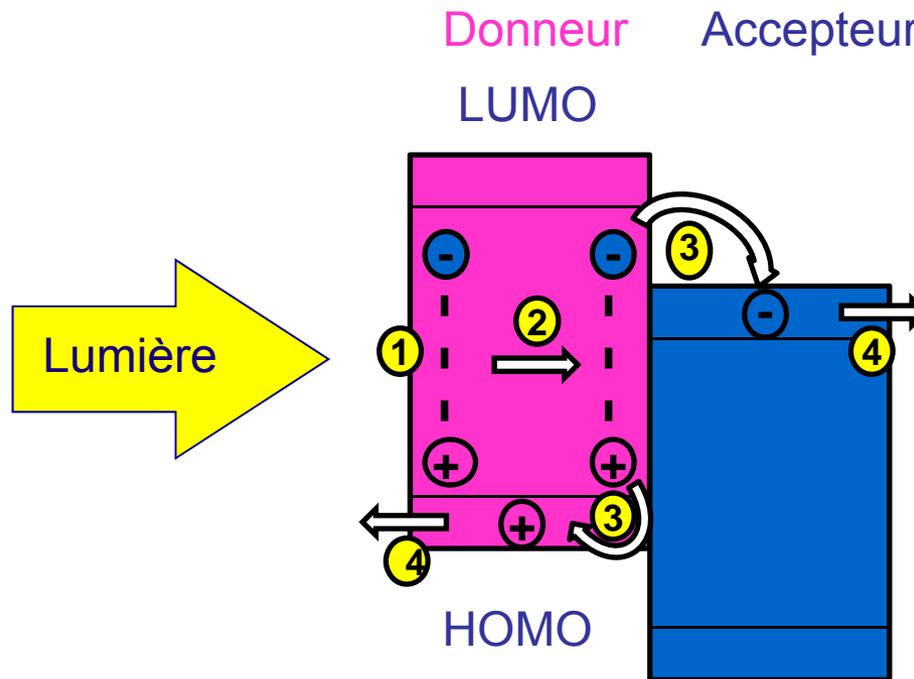
Faible impact environnemental

## Problèmes

Conception et synthèse  
des matériaux actifs

*Design* et fabrication  
de la cellule

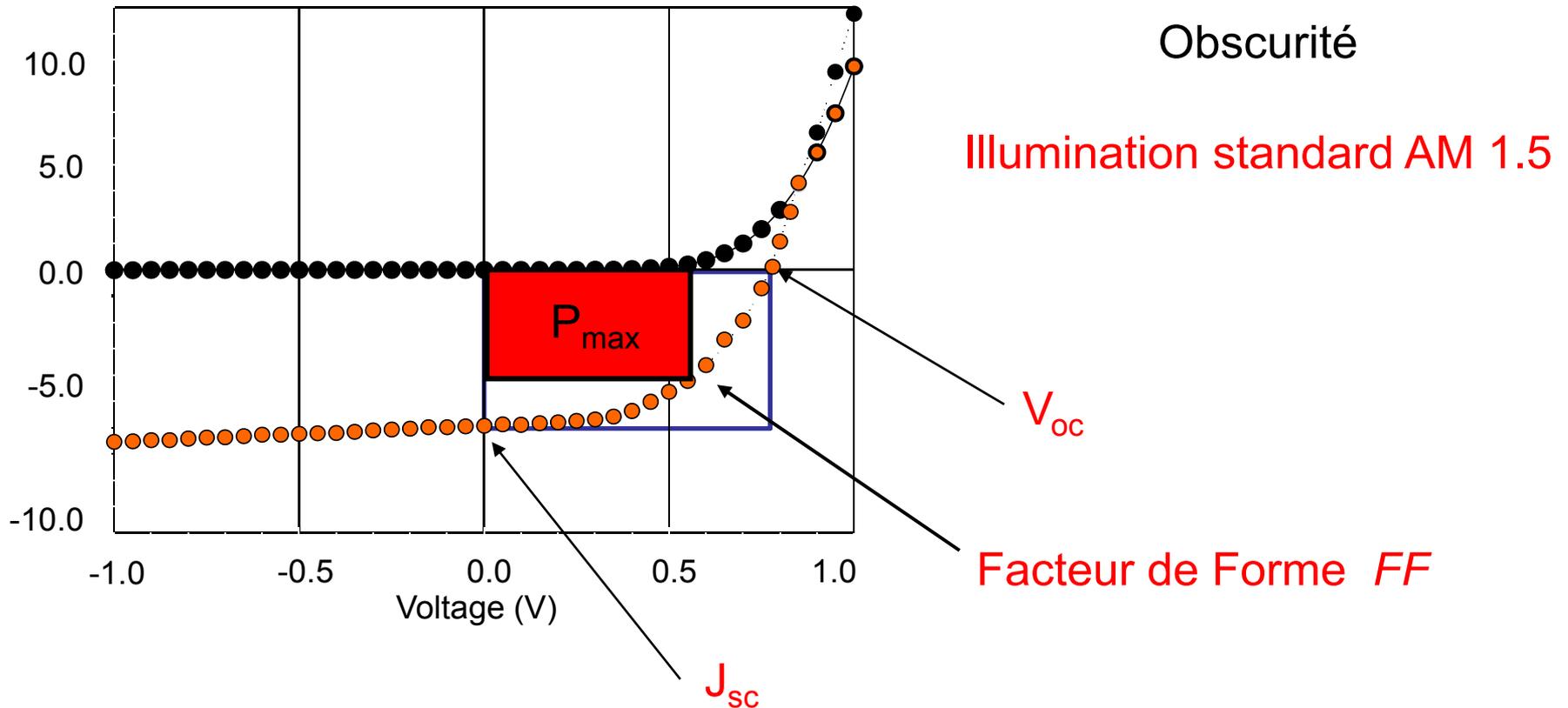
# Hétérojonction donneur-accepteur D/A



- ① Absorption de photons & création d'excitons
- ② Diffusion des excitons ( $L_D$  faible : [10 – 20] nm)
- ③ Dissociation des excitons à l'interface D/A
- ④ Transport & collecte des charges

# Caractérisations des CSO

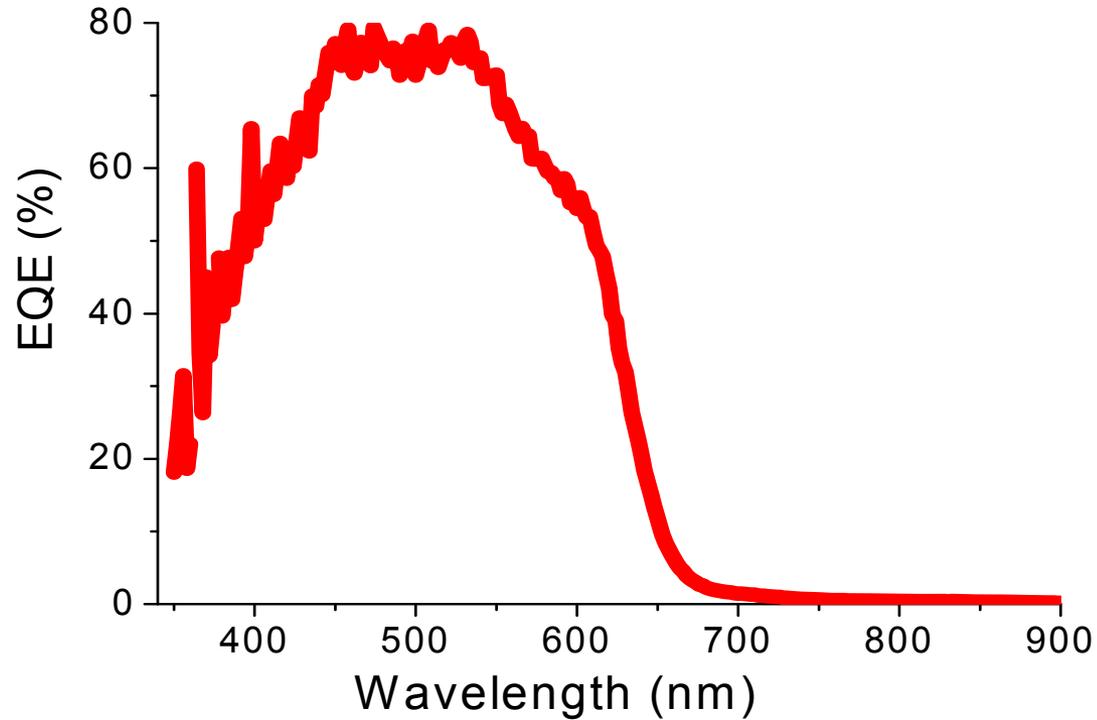
## Caractérisation électrique courant-tension



Rendement de conversion :  $\eta = \frac{P_{max}}{P_{AM1.5}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{AM1.5}}$

# Caractérisations des CSO

## Caractérisation spectrale



$$\text{EQE} = \frac{\text{Nombre d'électrons collectés}}{\text{Nombre de Photons incidents}}$$

# Matériaux pour les CSO

Voie Polymères  
conjugués solubles

Voie Petites molécules  
conjuguées solubles

Rendement max de 5 à 8 %

**MAIS**

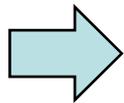
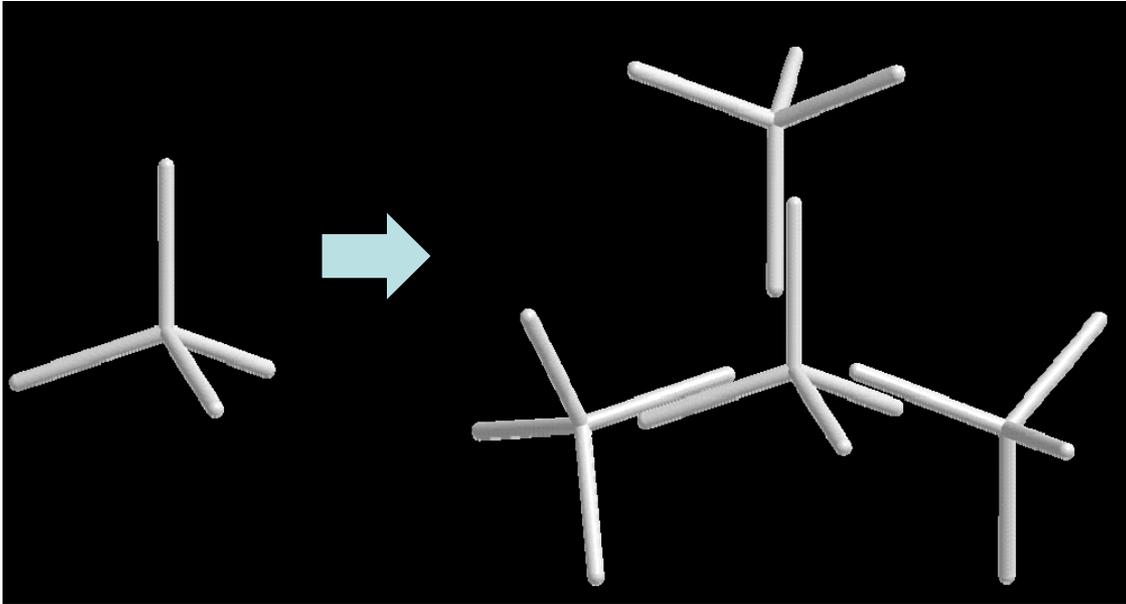
Problèmes de reproductibilité  
synthèse, Purification  
Polydispersité  
Poids moléculaire  
Regioregularity  
Pureté

Définition structurale,  
reproductibilité  
Purification

Relation structure-propriété

Rendement max actuel :  
4.4 % DPP  
4.3 % TPA

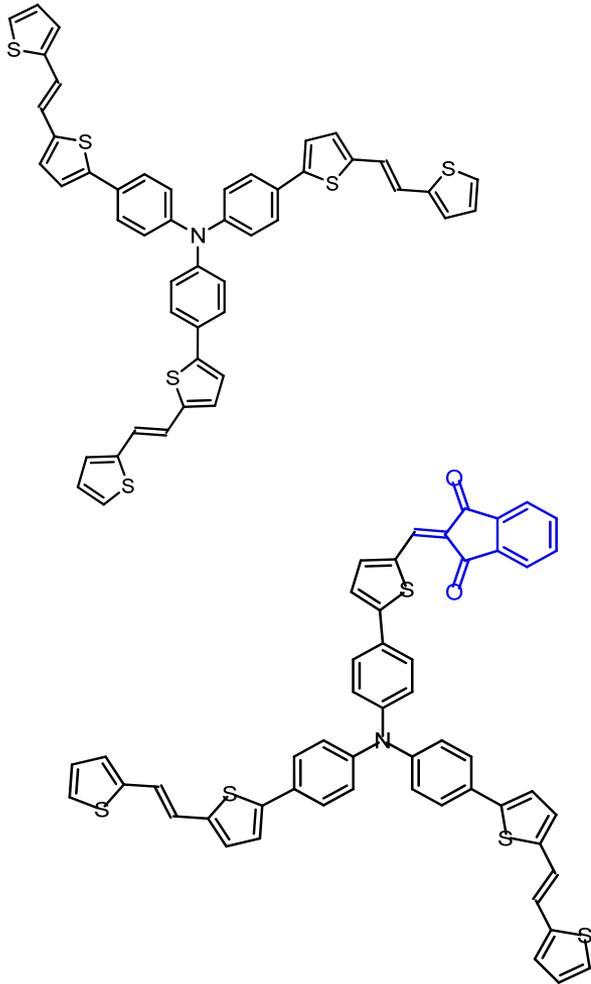
# Donneurs moléculaires 3D : Concept



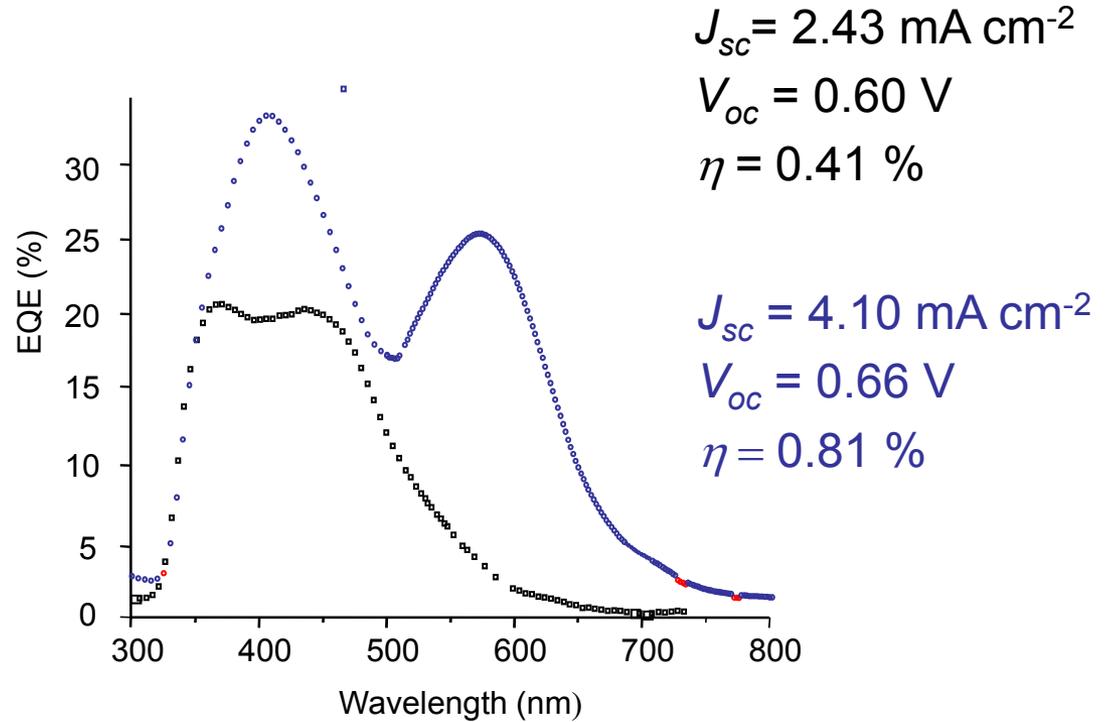
**Propriétés électroniques isotropes**  
**Propriétés de transport de charges isotropes**  
**Amélioration de la solubilité (processabilité)**

Adv. Mater. 2007, 19, 2045-2060

# Donneurs moléculaires à transfert de charge interne



BHJ donor/PCBM 1:1



$$J_{sc} = 2.43 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$V_{oc} = 0.60 \text{ V}$$

$$\eta = 0.41 \%$$

$$J_{sc} = 4.10 \text{ mA cm}^{-2}$$

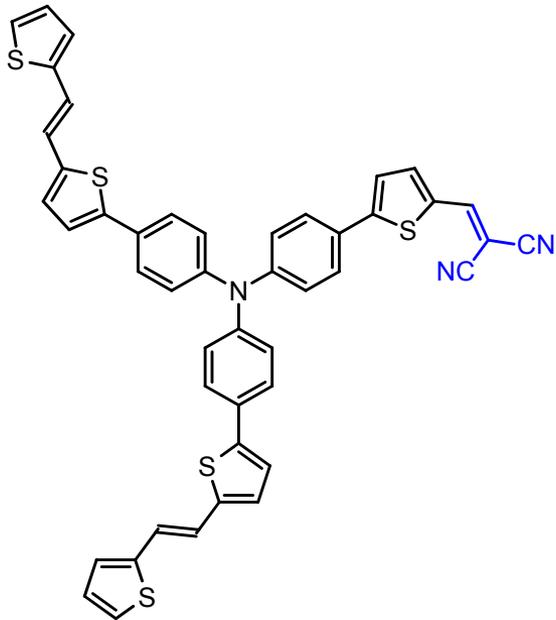
$$V_{oc} = 0.66 \text{ V}$$

$$\eta = 0.81 \%$$

*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3459

120 citations au 1/11/2009

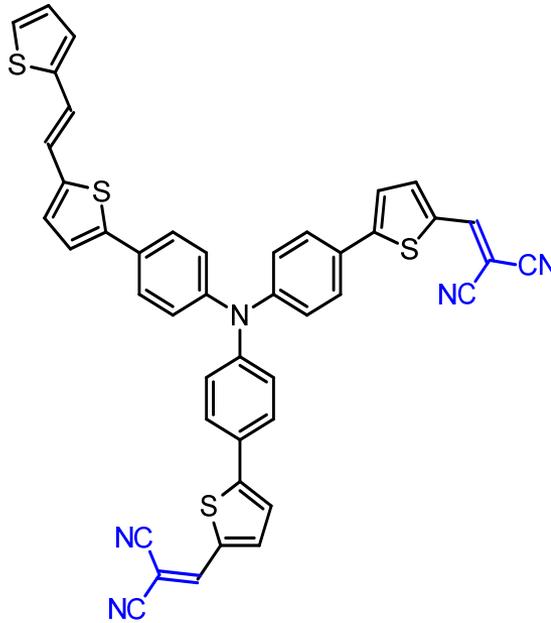
# Donneurs moléculaires à transfert de charge interne



$$J_{sc} = 2.0 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$V_{oc} = 0.70 \text{ V}$$

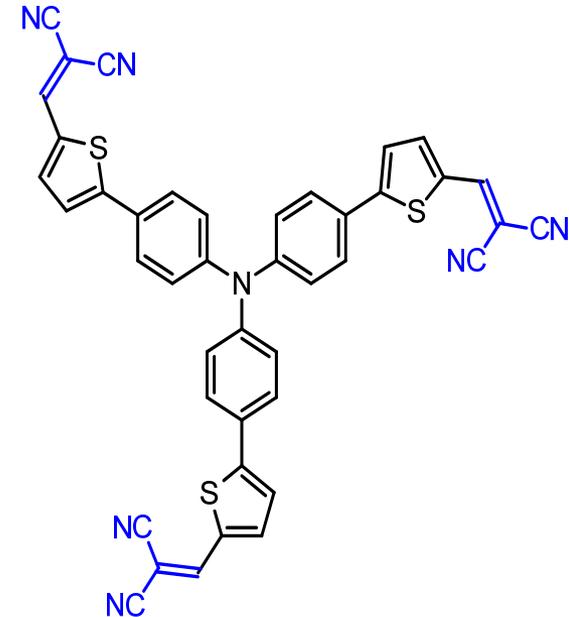
$$\eta = 0.50 \%$$



$$J_{sc} = 3.7 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$V_{oc} = 0.90 \text{ V}$$

$$\eta = 1.20 \%$$



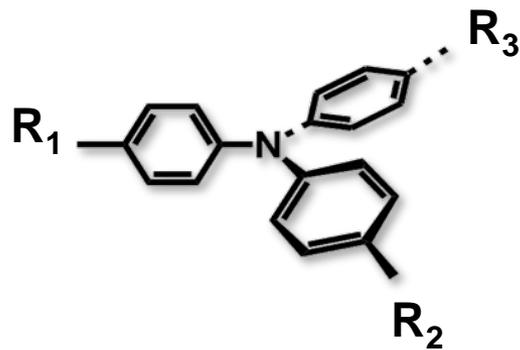
$$J_{sc} = 4.7 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$V_{oc} = 1.15 \text{ V}$$

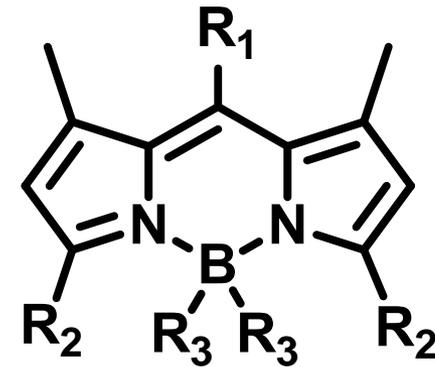
$$\eta = 1.85 \%$$

*Adv. Mater* 2006, 18, 3033

# Projet SISCO : Nouveaux donneurs moléculaires

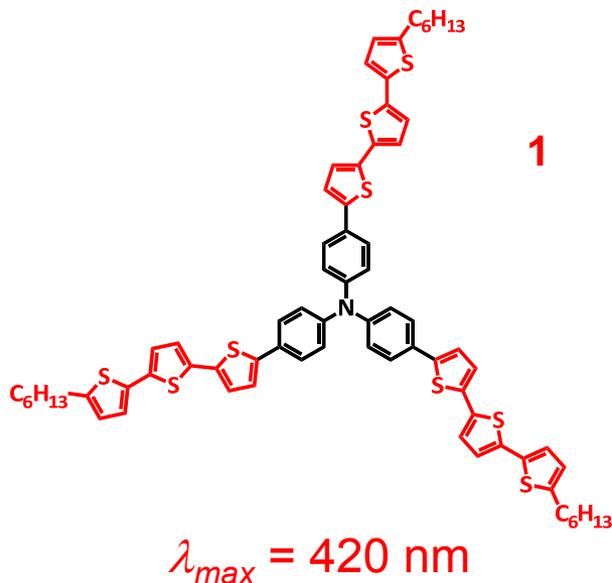


Triphénylamine  
(TPA)



Dipyrrométhène de bore  
(BODIPY)

# Nouveaux donneurs 3D dérivés de la Triphénylamine



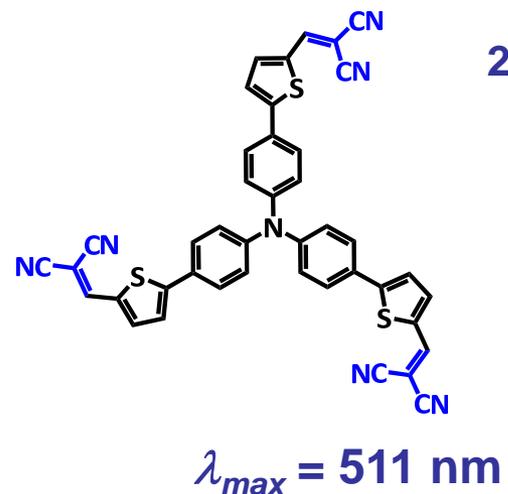
$\mu^{OFET} : 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$J_{sc} = 1.70 \text{ mA cm}^{-2}$

$V_{oc} = 0.67 \text{ V}$

$\eta = 0.33 \%$

Chem. Mater. 2006, 18, 2584



$\mu^{OFET} : 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$J_{sc} = 4.6 \text{ mA cm}^{-2}$

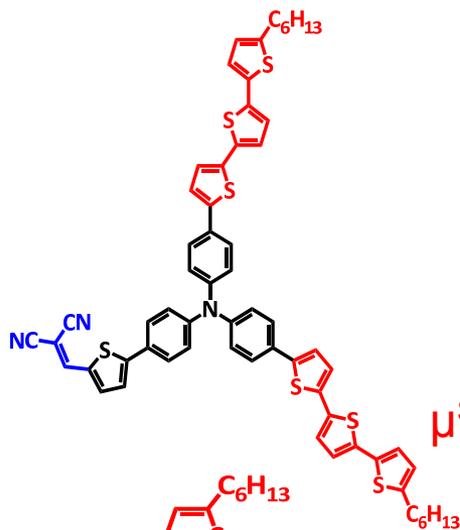
$V_{oc} = 1.15 \text{ V}$

$\eta = 1.85 \%$

Adv. Mater 2006, 18, 3033

# Nouveaux donneurs 3D dérivés de la Triphénylamine

3

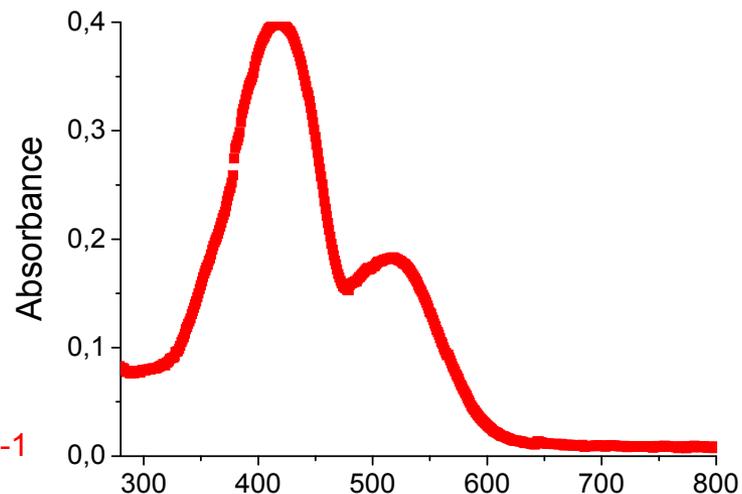


$$E_{OX} = 0.73 \text{ V}$$

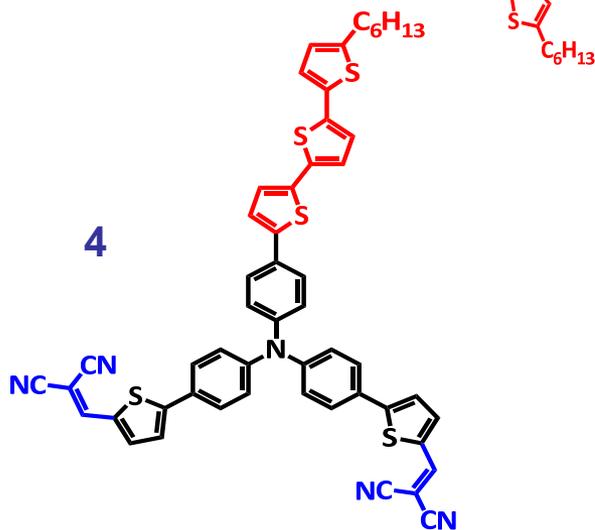
$$E_g = 1.78 \text{ eV}$$

$$\varepsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu^{SCLC} : 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



4

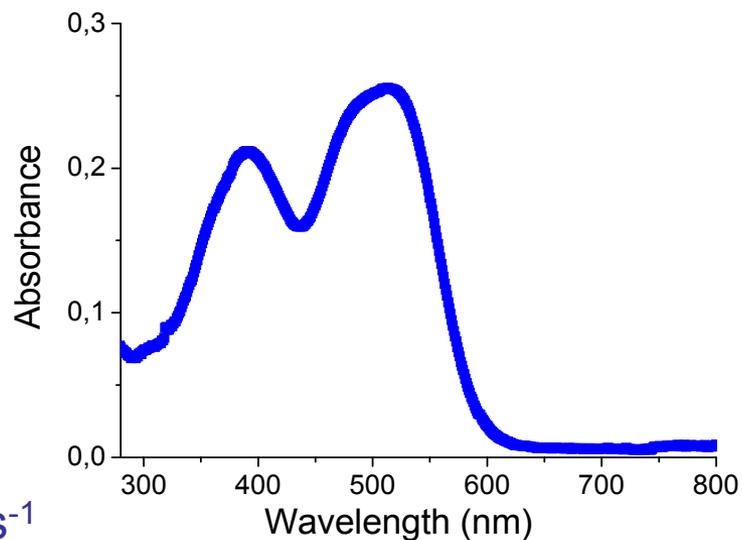


$$E_{OX} = 0.79 \text{ V}$$

$$E_g = 1.78 \text{ eV}$$

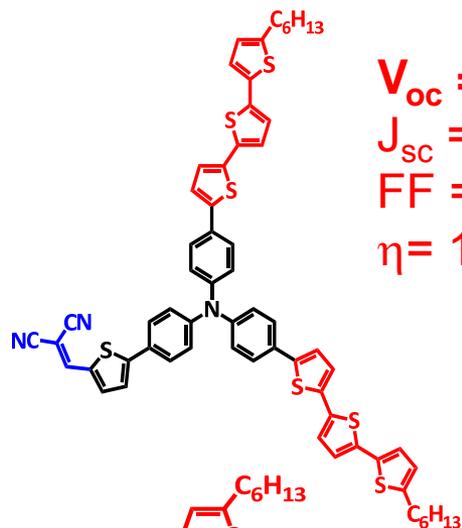
$$\varepsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu^{SCLC} : 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

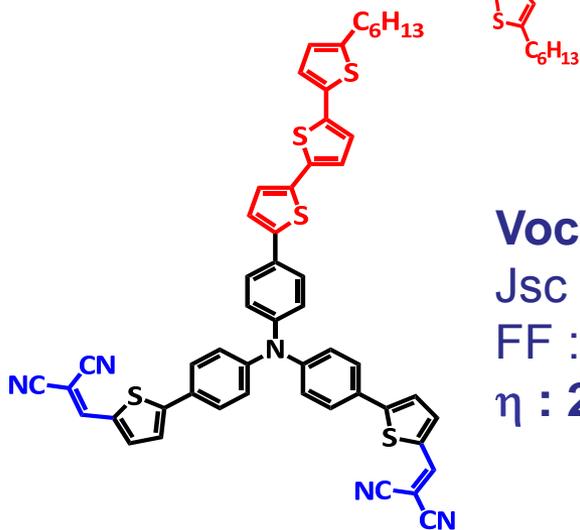
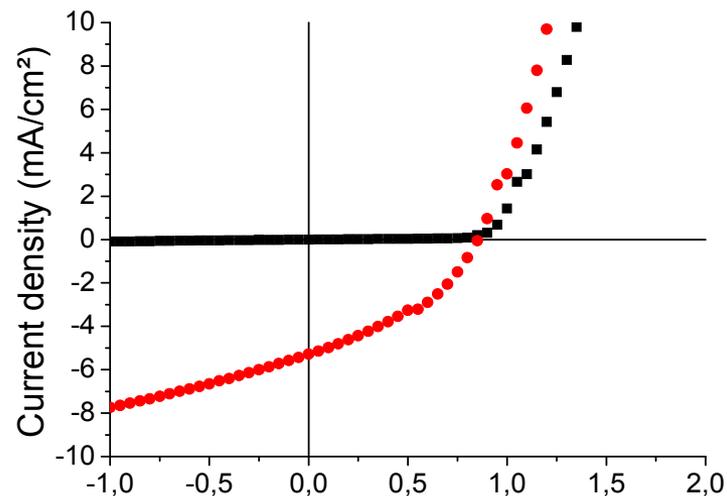


# Nouveaux donneurs 3D dérivés de la Triphénylamine

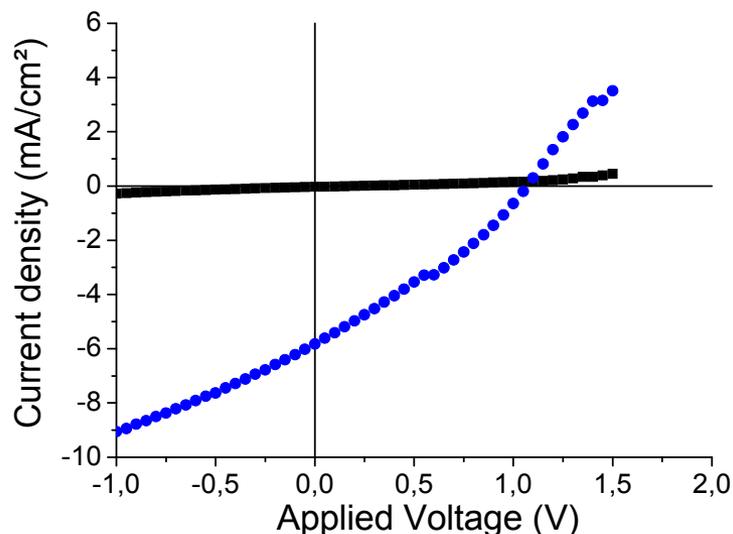
D/PC<sub>61</sub>BM 1:2 ratio  
AM 1.5 90 mW cm<sup>-2</sup>



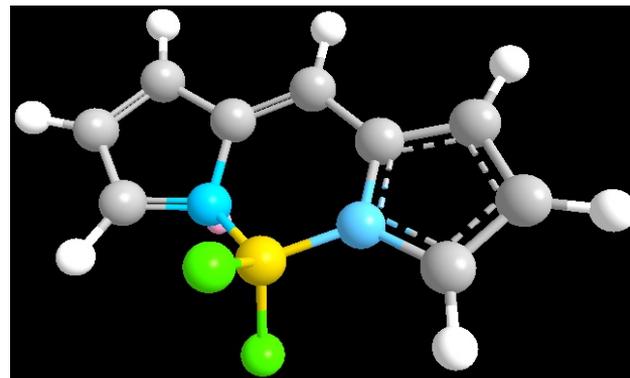
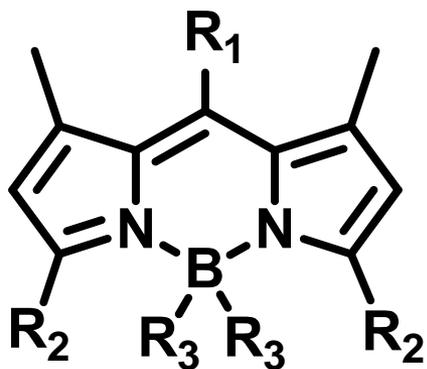
$V_{oc} = 0.85 \text{ V}$   
 $J_{sc} = 5.30 \text{ mA cm}^{-2}$   
 $FF = 39 \%$   
 $\eta = 1.80 \%$



$V_{oc} : 1.07 \text{ V}$   
 $J_{sc} : 5.8 \text{ mA/cm}^2$   
 $FF : 31 \%$   
 $\eta : 2.1 \%$



# Nouveaux donneurs 3D dérivés du BODIPY



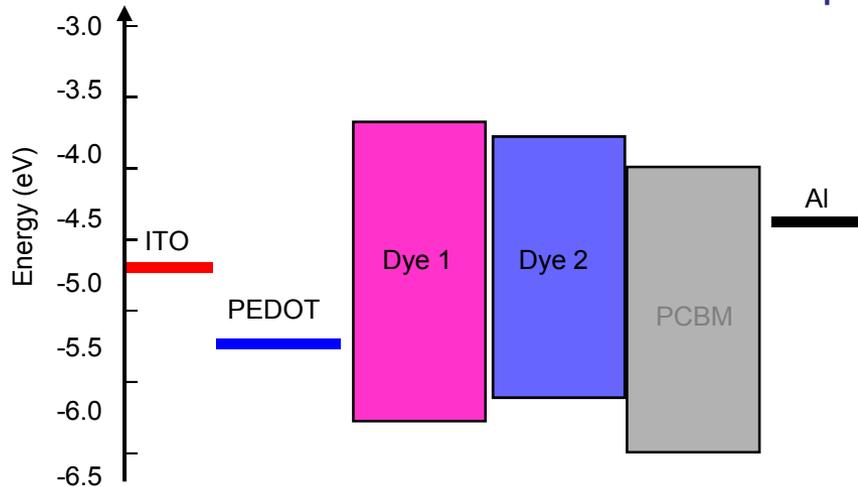
- Marqueurs biologiques
- Coefficient d'absorption élevé
- Rendement de fluorescence élevé
- Multi-sites fonctionnalisables
- Modulation fine des niveaux électroniques
- Solubilité dans les solvants usuels



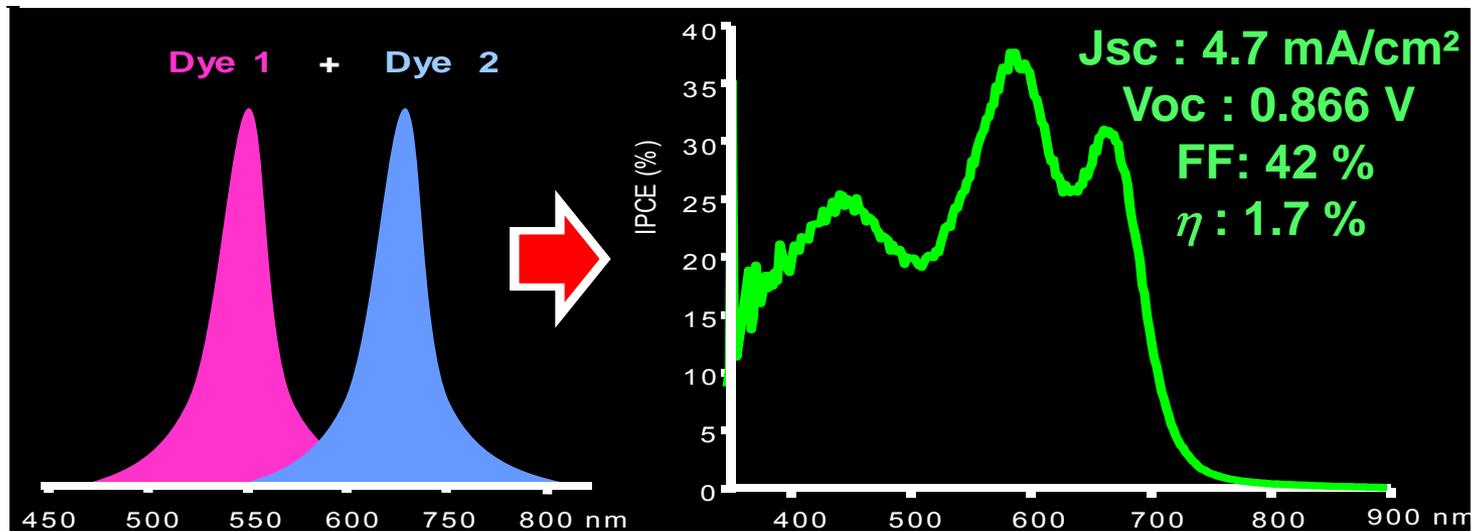


# Optimisation des performances

CSO à base de donneurs multiples ?



Possibilité de transfert de charges photoinduites de chaque donneur avec le PCBM ?

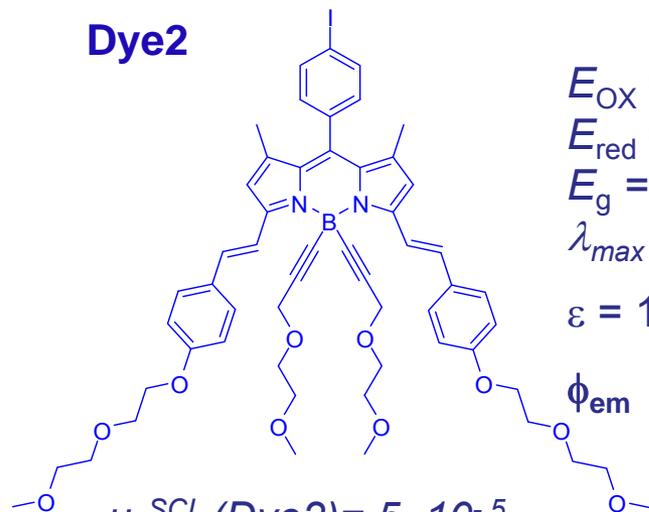


Effet additif sur la bande spectrale et donc sur le rendement de conversion

*J. Mater. Chem.* 2009, 19, 2298

# Optimisation du transport de charges

**Dye2**



$E_{OX} = 0.61 \text{ V}$   
 $E_{red} = -1.20 \text{ V}$   
 $E_g = 1.7 \text{ eV}$   
 $\lambda_{max} = 646 \text{ nm}$

$\varepsilon = 126\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\phi_{em} = 0.46$

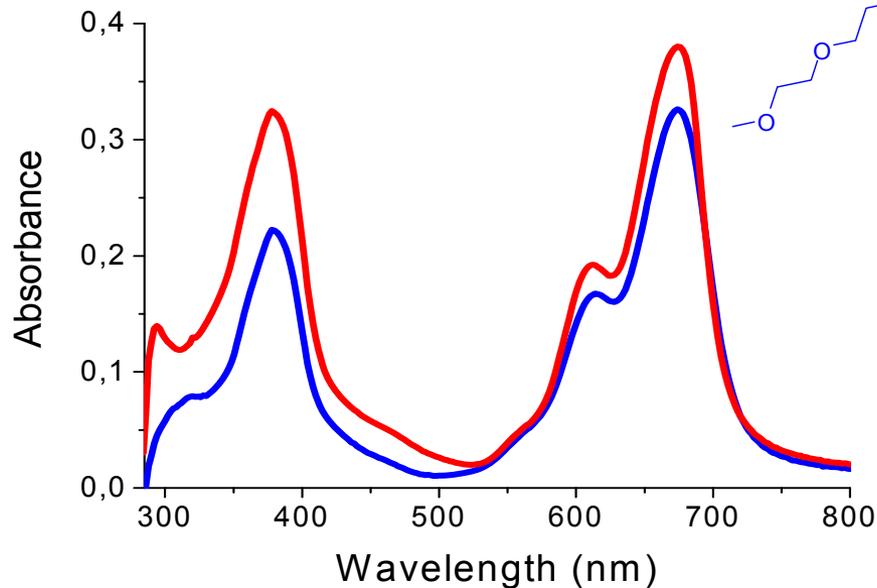
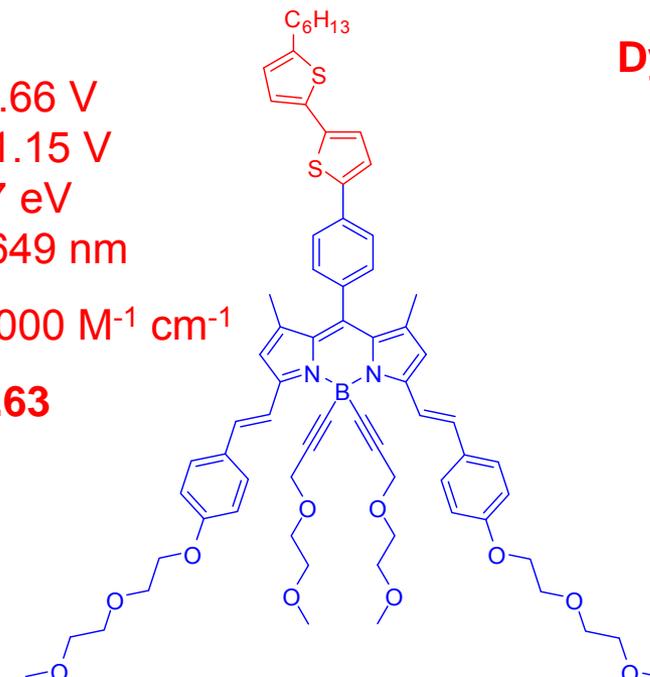
$\mu_h^{SCL}(\text{Dye2}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$E_{OX} = 0.66 \text{ V}$   
 $E_{red} = -1.15 \text{ V}$   
 $E_g = 1.7 \text{ eV}$   
 $\lambda_{max} = 649 \text{ nm}$

$\varepsilon = 120\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\phi_{em} = 0.63$

**Dye3**

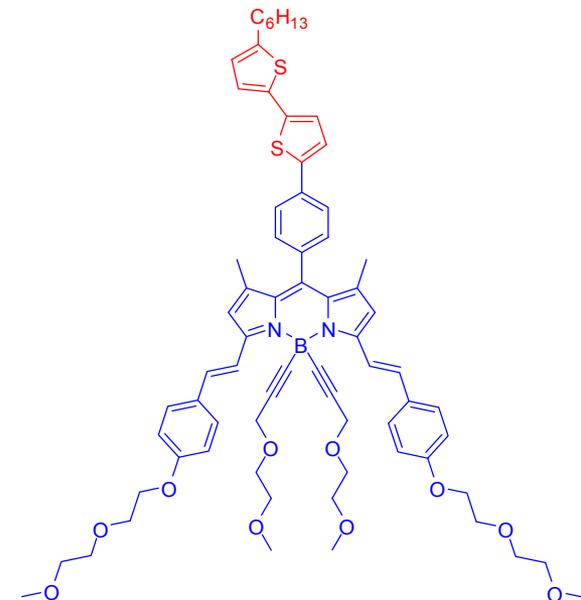
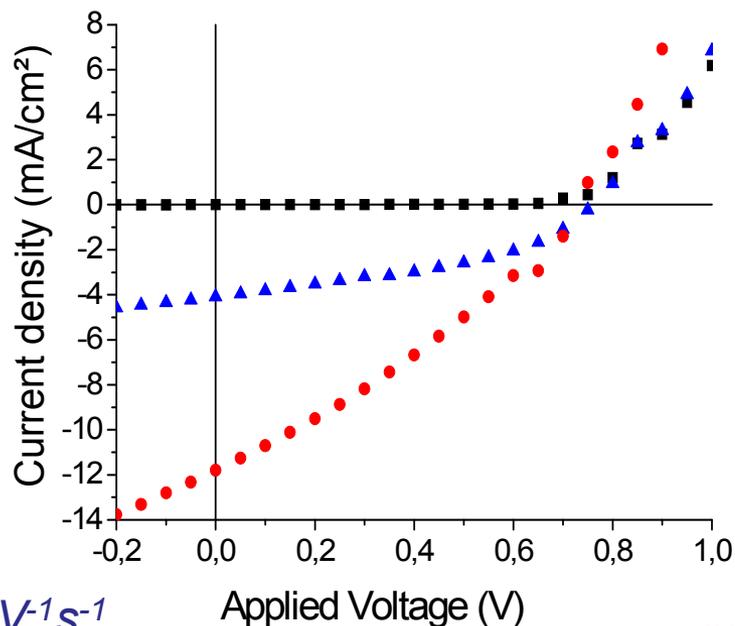
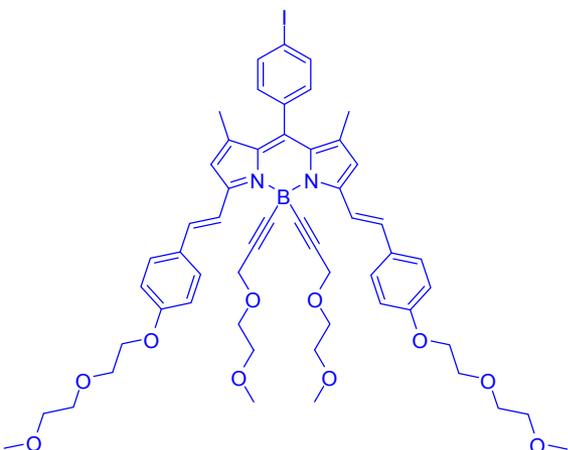


UV-Vis Film sur verre

# Optimisation des performances

AM 1.5 90 mW cm<sup>-2</sup>

Optimisation du  
Transport de charges



$$\mu_h^{SCL}(\text{Dye3}) = 10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Jsc : 4.1 mA/cm<sup>2</sup>  
Voc : 0.753 V  
FF : 44 %  
 $\eta$  : 1.3 %

Jsc : 11.8 mA/cm<sup>2</sup>  
Voc : 0.733 V  
FF : 31 %  
 $\eta$  : 3.01 %

# Conclusions

- Nouveaux donneurs moléculaire de structure chimique définie et reproductible
- Donneur à transfert de charge interne : réponse spectrale, voltage, stabilité
- Faisabilité des CSO à base donneurs multiples en vue d'augmenter le rendement de conversion
- Elaboration de CSO à photocourant , à photovoltage et à efficacité très élevés (parmi les meilleurs reportés) sans post-traitement thermique

## Bilan

- E. Ripaud ,T. Rousseau, P. Leriche , J. Roncali *Adv. Energy Mater.* 2011 (in press)
- T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali *Chem. Commun.*, 2010, 5082
- J. Roncali *Acc. Chem. Res.* 2009
- P. Leriche, F. Piron, E. Ripaud, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 5673.
- T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 2298
- T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.* 2009, 1673
- P. Leriche, N. Cocherel, E. Ripaud, P Frère, J. Roncali, *New J. Chem.* 2009, 33, 801

## Perspectives

Développement de nouvelles générations de donneurs moléculaires

# Remerciements

## Financements :



## Synthèse

- Laboratoire de Chimie Moléculaire de Strasbourg :

T. Bura, S. Rihn, A. De Nicola, G. Ulrich, R. Ziessel

- Laboratoire MOLTECH-Anjou d'Angers :

E Ripaud, P. Leriche , A Cravino

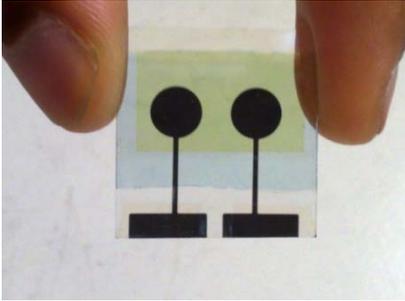


**Colloque PIE, Montpellier 29 Mars 2011**



**Merci pour votre  
attention !**

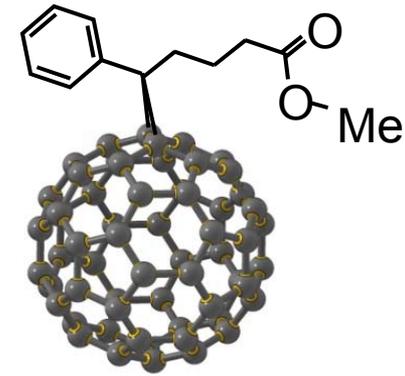
# Fabrication des CSO



$S = 28 \text{ mm}^2$



D+ A

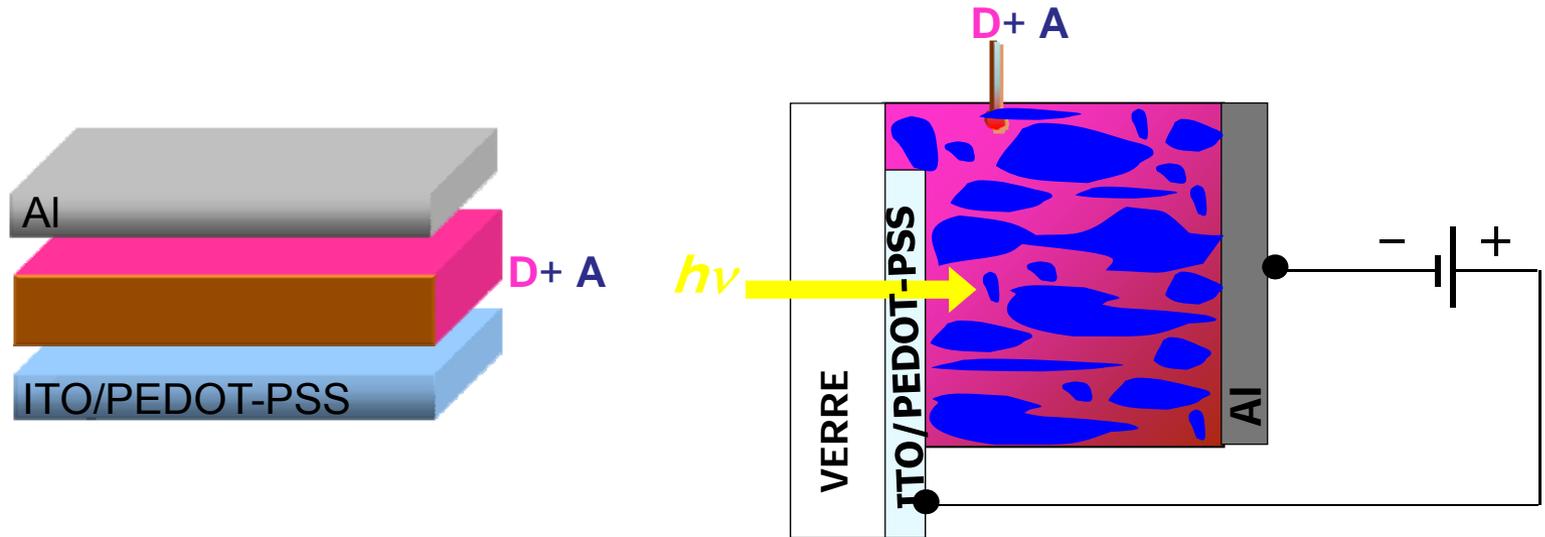


[60]PCBM

## Paramètres de fabrication

- ✓ Nature du solvant
- ✓ Concentration de la solution
- ✓ Ratio entre les matériaux actifs
- ✓ Paramètres de spin coating
- ✓ Densité optique
- ✓ Epaisseur de la couche active
- ✓ Traitement thermique
- ✓ etc...

# CSO à hétérojonction volumique D/A



## Hétérojonction volumique (Bulk heterojunction BHJ), Yu, 1995

Création de réseaux interpénétrés de donneur et d'accepteur

### Problèmes

Contrôle de la ségrégation de phase

Continuité des réseaux (percolation)

Contrôle de la taille des domaines **D** et **A** ( $\sim L_D$  excitons)

# ICT and Material Stability

Non encapsulated devices stored in ambient conditions

