

Université de Montréal

Dynamique de séparation de charges à l'hétérojonction de semi-conducteurs organiques

par

Françoise Provencher

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiæ Doctor (Ph.D.)

en physique

Août, 2013

©Françoise Provencher, 2013

Université de Montréal
Faculté des Études supérieures

Cette thèse intitulée:

Dynamique de séparation de charges à l'hétérojonction de semi-conducteurs organiques

présentée par:

Françoise Provencher

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	Président-rapporteur
Carlos Silva,	Directeur de recherche
Michel Côté,	Membre du jury
Anna Köhler,	Examineur externe
Géraldine Bazuin,	Représentant du Doyen de la FES

Thèse acceptée le: _____

Sommaire

Une compréhension profonde de la séparation de charge à l'hétérojonction de semi-conducteurs organiques est nécessaire pour le développement de diodes photovoltaïques organiques plus efficaces, ce qui serait une grande avancée pour répondre aux besoins mondiaux en énergie durable. L'objectif de cette thèse est de décrire les processus impliqués dans la séparation de charges à hétérojonctions de semi-conducteurs organiques, en prenant en exemple le cas particulier du PCDTBT: PCBM. Nous sondons les excitations d'interface à l'aide de méthodes spectroscopiques résolues en temps couvrant des échelles de temps de 100 femtosecondes à 1 milliseconde. Ces principales méthodes spectroscopiques sont la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde, la fluorescence résolue en temps et l'absorption transitoire. Nos résultats montrent clairement que le transfert de charge du PCDTBT au PCBM a lieu avant que l'exciton ne soit relaxé et localisé, un fait expérimental irrécyclable avec la théorie de Marcus semi-classique. La paire de charges qui est créée se divise en deux catégories : les paires de polarons géminales non piégées et les paires profondément piégées. Les premiers se relaxent rapidement vers l'exciton à transfert de charge, qui se recombine radiativement avec une constante de temps de 1– 2 nanoseconde, alors que les seconds se relaxent sur de plus longues échelles de temps via l'effet tunnel. Notre modèle photophysique quantitatif démontre que 2 % de l'excitation créée ne peut jamais se dissocier en porteurs de charge libre, un chiffre qui est en accord avec les rendements élevés rapportés pour ce type de système.

Mots clés: semi-conducteur organique, polymère, spectroscopie, exciton, polaron, Raman, photoluminescence, recombinaison, transfert de charge, PCDTBT.

Abstract

A deep understanding of charge separation at organic semiconductor heterojunctions is instrumental in developing organic photovoltaic diodes with higher power conversion efficiencies, which could be a game changer for meeting sustainable global energy needs. The goal of this thesis is to describe the processes involved in charge separation at organic semiconductor heterojunctions, taking the special case of PCDTBT:PCBM as an example. We probe interfacial excitations using time-resolved spectroscopic methods covering timescales from 100 femtoseconds to 1 millisecond. These main spectroscopic methods are femtosecond stimulated Raman spectroscopy, time resolved fluorescence and transient absorption. Our results unambiguously show that charge transfer from PCDTBT to PCBM happens before the exciton is relaxed and localised, an experimental fact that is irreconcilable with semi-classical Marcus theory. The charge pair that is created then falls into two categories : un-trapped geminate polaron pairs or deeply trapped geminate polaron pairs. The former quickly relax to charge transfer exciton, which relax radiatively with a time constant of 1–2 nanosecond, while the latter form a charge transfer exciton on much longer timescales via tunneling. Our quantitative photo-physical model demonstrate that 2% of created excitation can never dissociate into free charge carrier, a figure that is in agreement with the high efficiencies reported for this type of system.

Mots clés: organic semiconductor, polymer, spectroscopy, exciton, polaron, Raman, photoluminescence, recombination, charge transfer, PCDTBT.

Table des matières

Sommaire	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Liste des sigles	x
Remerciements	xii
1 Introduction	1
1.1 Principes physiques des cellules solaires organiques	3
1.2 Excitations à l'interface d'un polycarbazole et d'un fullerène	4
1.3 Format de cette thèse	6
2 De l'exciton aux porteurs de charge	8
2.1 La conjugaison- π est à l'origine de la conductivité	8
2.2 Création de l'exciton singulet	10
2.2.1 Absorption optique	10
2.2.2 Les excitons	12
2.3 Diffusion de l'exciton	13

2.3.1	Transfer d'énergie et marche aléatoire	13
2.3.2	Importance de la morphologie	14
2.4	Dissociation en porteurs libres	14
2.4.1	Les états à transfert de charge	15
2.4.2	Point de vue thermodynamique : niveaux d'énergie	22
2.4.3	Point de vue cinétique : recombinaison et dissociation	26
2.4.4	Point de vue électrostatique : dissociation assistée par champ électrique	31
2.5	Conclusion	34
3	Charge Photogeneration Dynamics in Polymer Solar Cells	36
3.1	Introduction	37
3.2	Charge-transfer states in organic heterojunctions	38
3.3	Observing hot CT excitons in real-time	41
3.4	How general is the contribution of hot CT dissociation in photocarrier generation?	44
3.5	Perspective and Conclusion	48
3.6	Acknowledgements	49
4	Polycarbazole et spectroscopie vibrationnelle	50
4.1	Introduction	50
4.2	Spectroscopie Raman	51
4.3	Vibrations et structure moléculaire	54
4.4	Spectroscopie Raman stimulé femtoseconde (FSRS)	55
5	Polaron resonance-Raman signatures develop within 100 fs	59
5.1	Abstract	60
5.2	Introduction	61
5.3	Results	63
5.4	Discussion	72
5.5	Conclusion	76

6	Introduction à la recombinaison lente des états à transfert de charge	82
6.1	Photoluminescence résolue en temps	84
6.2	Photoluminescence des états CT	86
7	Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics in OPV	89
7.1	Introduction	91
7.2	Experiments	93
7.3	Results	95
7.3.1	Steady-state optical signature of CTX	95
7.3.2	Time-resolved photoluminescence decay	96
7.3.3	Photophysical model	99
7.3.4	Photoinduced absorption of GPP	103
7.4	Discussion	105
7.4.1	Non-geminate versus geminate recombination	105
7.4.2	Power-law PL decay behavior on sub-microsecond timescales	107
7.4.3	Photophysical model	108
7.5	Conclusion	109
7.5.1	Acknowledgments	110
7.5.2	Supporting information	110
8	Conclusion	111
8.1	Scénario des espèces interfaciales dans le PCDTBT:fullerène	111
8.2	Directions futures	114
	Bibliographie	i
	Annexes	xxiii
A	Contribution originale de chaque coauteurs	xxiii
A.1	Charge Photogeneration Dynamics in Polymer Solar Cells	xxiii
A.2	Polaron resonance-Raman signatures develop within 100 fs at polymer:fullerene heterojunctions	xxiii

A.3	Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer:Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells	xxiv
B	Supplementary information for : Polaron resonance-Raman signature	xxv
C	Supplementary Information for : Slow GPP Recombination	xlii
C.1	Determination of the parameters of the photophysical model	xlii
C.2	Steady state absorption	xliii
C.3	Fluence dependence of the delayed PL	xliii
C.4	Device performance	xliv
C.5	Singlet exciton PL decay	xlvi
C.6	PL decay of neat materials	xlvi
C.7	Evolution of the PL spectrum at room temperature	xlvi
C.8	Temperature dependence of PIA spectrum	xlvii
D	Limite thermodynamique	xlvi
D.1	Limite thermodynamique et bilan détaillé	xlvi
D.1.1	La limite de Shockley-Queisser	xlvi
D.1.2	La limite des cellules photovoltaïques organiques	li
D.1.3	Réciprocité avec l'électroluminescence	lv
E	Règle d'or de Fermi	lvii
F	Articles et conférences portant sur ce ce doctorat	lix
F.1	Articles publiés dans des revues avec comité de lecture	lix
F.2	Articles soumis à des revues avec comité de lecture	lx
F.3	Conférences	lx
F.4	Affiches	lxi

Liste des figures

1.1	Illustration d'une cellule solaire à hétérojonction volumique	3
2.1	La molécule de benzène est un exemple simple de système d'électrons π conjugué. Dans cette représentation, les liens σ sont en noir et les liens π sont en orange.	9
2.2	Illustration des phénomènes de transfert d'énergie, transfert de charge et translocation d'électron, également appelé transfert d'électron.	16
2.3	Représentation des interactions des orbitales d'un complexe de molécules M et N dans l'état fondamental et excité.	17
2.4	Surfaces d'énergie potentielle décrivant la formation d'un exciplexe entre les molécules M et N	18
2.5	Valeurs propres de l'état CT dans le modèle de l'atome hydrogénoïde.	22
2.6	Diagramme d'énergie qui illustre les différents états électroniques impliqués dans la séparation de charges	24
2.7	Surfaces d'énergie potentielle pour un système donneur-accepteur.	27
2.8	Géométrie du problème de dissociation d'état CT assistée par champ électrique.	32
3.1	Energy state diagram showing two pathways for charge separation: the hot process and the cold process	40
3.2	TR-2PPE spectra of D/A interfaces showing hot CT excitons.	42
3.3	Polaron generation via hot exciton dissociation	45
4.1	Structure du PCDTBT et PCBM	51

4.2	Orbitales frontalières du PCDTBT	54
4.3	Diagramme d'énergie illustrant l'expérience de FSRS	56
4.4	Explication de l'expérience FSRS	56
5.1	Steady-state absorption, transient absorption, and Raman spectra of films of neat PCDTBT and PCDTBT:PCBM.	64
5.2	Excited-state transient resonance-Raman spectra of PCDTBT:PCBM and neat PCDTBT.	66
5.3	Comparison of femtosecond stimulated Raman and transient absorption dynamics.	70
6.1	Illustration du principe de Franck-Condon.	85
7.1	Photoluminescence and electroluminescence spectra of PCDTBT and PCDTBT:-PC ₇₀ BM	97
7.2	Time resolved photoluminescence of PCDTBT:PC ₇₀ BM	98
7.3	Schematic representation of the photophysics that govern the time-resolved PL dynamics	100
7.4	Photoinduced absorption spectrum of polarons in PCDTBT:PC ₇₀ BM blend at 10 K and room temperature transient absorption kinetics	104
C.1	Normalized absorption spectra of neat PCDTBT and PCDTBT:PC ₇₀ BM films in air at room temperature.	xliii
C.2	Fluence dependence of the delayed PL at 7 K	xliv
C.3	Time correlated single photon counting measurements of PCDTBT:PC ₇₀ BM	xliv
C.4	JV curve of a typical PCDTBT:PC ₇₀ BM device.	xlv
C.5	Comparison of the PL decay dynamics of the singlet exciton and the charge transfer exciton in the blend	xlv
C.6	Comparison of the PL decay dynamics of the CTX in the blend with the PL decay dynamics of the neat materials at 14 K.	xlvi
C.7	Evolution of the PL spectrum at room temperature for different times after the excitation pulse.	xlvi

C.8	PIA spectra of PCDTBT:PC ₇₀ BM films at 11K and 293K.	xlvi
D.1	Comparaison des cellules photovoltaïques excitoniques avec la limite de Shockley et Queisser classique	liv

Liste des tableaux

5.1	Neat and pristine (undoped, as cast) PCDTBT film spontaneous Raman and FSRS shifts.	81
5.2	Doped PCDTBT film spontaneous resonance Raman at 830 nm and PCDTBT:PCBM film transient Raman shifts.	81
7.1	Parameters used in the model to fit the time-resolved PL decay.	102

Liste des sigles

CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CT	Charge transfer
CTX	Charge transfer exciton
DFT	<i>Density functional theory</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
FC	Franck-Condon
GPP	Geminate polaron pair
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
IR	Infrarouge
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques (<i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PL	Photoluminescence
TDDFT	<i>Time dependent density functional theory</i>
UV	Ultra violet
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Remerciements

So long, and thanks for all the fish.

Douglas Adams

The Hitchhiker's Guide to the Galaxy

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la vision de Carlos Silva, mon directeur de recherche. Je tiens à le remercier tout particulièrement de m'avoir donné tant d'opportunités de collaborations avec d'autres groupes de recherche, ce qui m'a fait découvrir la véritable valeur du travail multidisciplinaire.

Je tiens également à remercier tous mes collaborateurs, tout particulièrement Nicolas Bérubé qui est toujours prêt à lancer de nouveaux calculs pour moi, ainsi que Sophia C. Hayes qui a partagé avec moi les hauts et les bas d'une intense expérience de trois semaines au Rutherford Appleton Laboratory. J'aimerais chaudement remercier tous mes coauteurs sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir dans une forme aussi complète. J'ai une pensée pour Gianluca Latini, qui nous a tragiquement quittés durant l'écriture de notre article.

J'aimerais remercier tous les membres de mon groupe de recherche avec qui il fut agréable de travailler et qui n'ont pas d'égal pour mettre de la vie dans un bureau.

J'exprime ma gratitude au personnel de soutien qui fait un travail impeccable pour nous aider à faire rouler notre labo : Robert Rinfret et Jean-Sébastien Mayer pour leur savoir-faire technique et Anne Gosselin, Lynda Syvrais et Louis Lemay qui s'occupent que tout roule rondement du côté administratif. De l'autre côté de l'Atlantique, j'aimerais remercier l'équipe du RAL, et en particulier Greg, d'avoir trouvé d'ingénieuses solutions techniques sous pression.

Je veux remercier mes collègues et amis de Imperial College London qui m'ont chaudement

accueillie parmi eux à plusieurs reprises et qui me font sentir que Londres, c'est aussi un peu chez moi : Thomas, Florian, Anne, Alberto, Christoph, Paul, Manuella, Ester, Liang.

Je lève mon chapeau à mes amis du département de physique – Kim, Julien, Alexandre et j'en passe – qui rendent les heures de diner ô combien divertissantes.

Je remercie mes parents de m'avoir toujours encouragée à continuer dans ma voie, peu importe les bifurcations que j'ai prises.

Mais surtout, je remercie mon conjoint Philippe, qui ne s'est jamais lassé de parler de recombinaisons de charges au petit déjeuner.

À Philippe

Chapitre 1

Introduction

Nous sommes 7,2 milliards d'humains. Nous dépensons de l'énergie, beaucoup d'énergie. Cette énergie provient principalement de gisements fossiles, dont les réserves s'épuisent rapidement.^[1] Pire encore, l'utilisation de ces énergies fossiles relâche des gaz à effet de serre qui accélèrent les changements climatiques, bouleversant les écosystèmes de manière peut-être irréversible. Il est impératif de commencer à exploiter à grande échelle des sources d'énergies renouvelables à faible émission de gaz à effet de serre. Dans ce contexte, il est tentant d'aller puiser à même la source principale d'énergie sur Terre : la lumière du Soleil.

Il existe plusieurs façons de transformer l'énergie solaire en d'autres formes d'énergie. Les plantes utilisent la photosynthèse pour transformer l'énergie solaire en énergie chimique depuis des millions d'années. Plus récemment, les humains ont développé les technologies nécessaires pour utiliser la lumière du Soleil pour fabriquer du carburant d'hydrogène,^[2] ou pour chauffer les bouilloires de centrales thermiques.^[3] Toutefois, ce qui nous intéresse ici est la transformation directe de l'énergie lumineuse en électricité, un phénomène que l'on nomme *effet photovoltaïque*.

Il existe plusieurs défis au niveau économique et technologique pour réussir à mettre entre les mains de 7,2 milliards de personnes la production d'électricité photovoltaïque. Les deux facteurs les plus importants sont le coût de l'énergie produite et la capacité de production à grande échelle. En effet, l'électricité photovoltaïque est en compétition avec d'autres sources d'électricité, dont plusieurs sont moins chères. Par exemple, il en coûte aux Québécois environ

0,05\$ du kilowatt-heure d'électricité, dont la majeure partie provient de centrales hydroélectriques. La technologie photovoltaïque aura plus de facilité à percer le marché si son coût est compétitif, ce qui a été démontré dans des pays où les autres sources d'électricité sont onéreuses.^[4] Pour arriver à abaisser le coût de l'énergie produite, les cellules solaires doivent devenir plus efficaces et moins chères à fabriquer. En effet, la fabrication de cellules en silicium requiert de raffiner du sable en silicium très pur, puis des procédés à haute température sont utilisés pendant la fabrication, ce qui a non seulement un grand coût financier, mais aussi un grand coût énergétique, ce qui est nuisible à la mission d'une cellule solaire. Ensuite, la production à très grande échelle de certaines cellules solaires est compromise. En effet, les technologies de couche mince, comme CdTe et CIGS, requièrent des éléments chimiques très peu abondants dans la croûte terrestre, si peu abondants qu'il n'y a tout simplement pas assez d'atomes de cadmium sur Terre pour fabriquer assez de cellules solaires pour fournir la demande d'énergie mondiale.

Nous avons donc besoin d'un type de cellules solaires photovoltaïques faites à base d'éléments chimiques très abondants, à faible coût de fabrication et dont la production peut se faire rapidement et à grande échelle. Les cellules solaires organiques répondent à ces trois critères. En effet, dans une cellule solaire organique, le matériau dans lequel se produit l'effet photovoltaïque est à base d'un des éléments les plus abondants sur Terre : le carbone, d'où l'appellation « organique » par opposition aux matériaux « inorganiques » plus traditionnels, tels que le silicium. Plusieurs types de molécules organiques peuvent être utilisées, mais ce sont les cellules solaires à base de polymère mélangé avec un fullerène qui retiennent notre attention, avec des efficacités atteignant 8%^[5] et étant constamment améliorées et rapportées dans le palmarès des records d'efficacité du NREL.^[6] Ces polymères peuvent être dissout dans des solvants organiques pour former des encres imprimables sur des substrats flexibles. En d'autres mots : on peut carrément imprimer des cellules photovoltaïques, et ce, en utilisant une technique d'impression très semblable à l'impression d'un journal. Considérant que la presse canadienne imprime 56 millions de journaux par semaine,^[7] ce qui est suffisant en superficie pour recouvrir chaque mètre carré de l'île de Montréal, cette technique de fabrication à faible coût est tout indiquée pour produire les milliards de mètres carrés de cellules solaires qui sont

nécessaires pour un véritable virage vers l'énergie solaire.

1.1 Principes physiques des cellules solaires organiques

Les processus physiques dans ces matériaux organiques, tels que l'absorption optique ou la séparation de charges, diffèrent considérablement de ceux bien établis pour les matériaux inorganiques. En effet, la constante diélectrique faible (≈ 4) de ces matériaux entrave la séparation de charges. Il faut donc avoir recours à un mélange de deux matériaux avec un alignement de niveaux électroniques formant une hétérojonction de type-II qui favorisent la séparation de charge à l'interface entre ces matériaux. La preuve de concept d'une cellule solaire organique utilisant un donneur et un accepteur d'électrons pour promouvoir la séparation de charges a été réalisée par Tang en 1986.^[9] Le concept d'hétérojonction volumique a été introduit par la suite dans les années 1990 avec les couches de polymère,^[10;11] améliorant ainsi le design original de Tang^[9] en passant de l'interface bicouche à une interface distribuée dans le volume de la couche active. En effet, « hétérojonction » signifie qu'il y a une interface entre deux matériaux, et « volumique » signifie que cette interface est distribuée au travers du volume de la couche. L'hétérojonction volumique est donc un mélange donneur-accepteur avec une certaine ségrégation de phase qui forme deux réseaux qui s'interpénètrent, formant la couche active du dispositif photovoltaïque. Les matériaux donneurs et accepteurs étant distribués en domaines

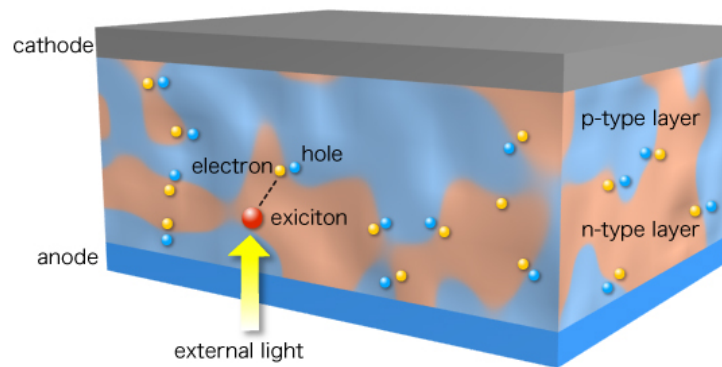


FIGURE 1.1: Illustration d'une cellule solaire à hétérojonction volumique. Tiré de réf 8.

de l'ordre du nanomètre, pratiquement toutes les excitations sur le donneur sont à portée d'une interface pour transférer un électron. Cependant, des domaines continus seraient désirables pour le transport des charges jusqu'aux électrodes, ce qui souligne que la morphologie de la couche active est une question de compromis. L'architecture d'une cellule photovoltaïque ressemble à un sandwich : la couche active où se produit la génération de porteurs de charge se trouve entre deux électrodes. Bien entendu, une des deux électrodes doit être transparente afin de laisser pénétrer la lumière dans le dispositif. L'architecture d'une telle cellule solaire est illustrée à la figure 1.1.

Le talon d'Achille des cellules solaires organique reste leur modeste efficacité en comparaison aux autres technologies dominantes. Pourtant, la limite thermodynamique théorique du rendement d'une cellule solaire organique est de l'ordre de 22 à 27% (en supposant que l'exciton a une énergie de liaison de l'ordre de 0.3 à 0.5 eV),^[12] et nous sommes bien loin du compte. Une meilleure compréhension des processus de transfert de charge à l'hétérojonction entre un polymère semi-conducteur et un fullerène est cruciale au développement de nouvelles cellules solaires organiques plus efficaces. C'est le défi que cette thèse de doctorat propose de relever.

1.2 Excitations à l'interface d'un polycarbazole et d'un fullerène

Cette thèse s'intéresse tout particulièrement aux processus photo-physiques qui se produisent à l'interface entre un polymère donneur d'électron et un fullerène accepteur d'électron. Nous avons choisi d'étudier un polymère bien particulier, le PCDTBT, qui figure parmi les matériaux les plus efficaces. En effet, on rapporte pour des cellules solaires de PCDTBT:PC₇₀BM une efficacité quantique interne approchant 100%,^[13] c'est-à-dire que quasiment tous les photons absorbés par le dispositif photovoltaïque sont convertis en porteurs de charges récoltés avec succès aux électrodes. Ce type d'efficacité est peu usuel. Outre un alignement de bandes électroniques favorable à l'hétérojonction, qui est également présent dans une panoplie d'autres systèmes n'affichant pas la même efficacité, quels facteurs ont propulsé le PCDTBT en tête de peloton des cellules solaires organiques en 2009?^[13]

Il s'avère que le groupe de Alan Heeger a rapporté un photocourant dans un dispositif

fait de PCDTBT sans molécule acceptrice, affirmant que la séparation de charge s'effectue à même le polymère.^[14] Cette affirmation est pour le moins surprenante, remettant en question la formation de l'exciton comme photoexcitation primaire dans un polymère. Dans le même article, ce groupe a également rapporté que le transfert de charge dans ce système s'effectue en moins de 200 fs, une borne supérieure dictée par la résolution temporelle de leur expérience. Leur conclusion s'appuie sur une expérience d'absorption transitoire, une technique qui sonde l'absorption des états excités photogénérés dans un matériau, renseignant sur la dynamique des populations d'états excités. Cependant, ces états excités sont difficiles à distinguer les uns des autres si leurs signatures spectrales se chevauchent. En particulier, il n'était pas possible à partir de leurs données d'affirmer si ce transfert de charge résultait en un exciton à transfert de charge ou à des porteurs de charges (polarons). Le polaron se nomme ainsi car c'est une charge, électron ou trou, qui déforme son milieu organique de par son champ électrique – il change la *polarisation* de son environnement. Se faisant, il modifie la structure géométrique – longueur des liens, planéité, etc. – du polymère sur lequel il se trouve. Par conséquent, la présence d'un polaron sur le PCDTBT devrait être facilement détectable par une sonde structurelle, telle que la spectroscopie Raman.

Nous avons donc eu l'idée d'interroger la structure même du polymère durant le transfert de charge, ce qui requiert une bonne résolution temporelle et une bonne résolution spectrale. Ceci est beaucoup plus facile à dire qu'à faire, et voici pourquoi. La résolution spectrale provient de la précision de la fréquence de la lumière, tandis que la résolution temporelle provient de la courte durée de l'impulsion lumineuse. Or, il est physiquement impossible de produire une impulsion lumineuse qui est à la fois très courte et à la fois très précise en fréquence. Ceci est dû au fait que ces deux quantités sont reliées par une transformée de Fourier : une impulsion courte requiert une large bande de fréquence et une étroite bande de fréquence requiert une impulsion longue. Il en résulte que si on désire avoir une résolution spectrale acceptable pour résoudre des spectres de diffusion Raman, disons $2\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, la limite de transformation impose qu'il faille produire des impulsions de l'ordre de 1–3 ps. Ceci est beaucoup trop long pour observer les phénomènes qui nous intéressent.

Heureusement, cette limite de transformation de Fourier peut être adroitement contournée

grâce au phénomène de Raman stimulé. Il s'agit d'amplifier l'émission de photons Stokes produite par une impulsion « Raman » en utilisant une impulsion de lumière à large bande. Étant à large bande de fréquence, cette impulsion « sonde » peut être très courte, inférieure à 100 fs. Ceci forme la base de la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde (FSRS), la spectroscopie vibrationnelle qui offre la meilleure résolution temporelle à ce jour.^[15;16] Cette technique a été utilisée avec succès sur une panoplie de systèmes en solution pour étudier des réactions photo-chimiques, tels que l'isomérisation d'un lien de stilbène,^[17] ou encore un transfert de proton dans une protéine fluorescente.^[18] Cependant, l'expérience n'avait jamais été tentée sur un film de polymère à l'état solide, probablement parce que les gens qui utilisaient cette technique jusque-là s'intéressaient principalement à des réactions en milieu liquide. Nous avons donc jumelé notre expertise de spectroscopie sur des films de polymère, c'est-à-dire qu'il est préférable de les garder dans un cryostat sous vide dynamique pour minimiser leur dégradation, avec l'expertise FSRS du Central Laser Facility au Rutherford-Appleton Laboratory, en Angleterre. Ainsi, nous avons apporté notre cryostat de l'autre côté de l'Atlantique pour découvrir ce qui se produit au coeur d'une interface PCDTBT:fullerène.

1.3 Format de cette thèse

Le coeur du présent travail est constitué de trois articles scientifiques qui sont entourés de chapitres de soutien pour les situer dans leur contexte. La contribution originale de chaque coauteur à ces articles est détaillée à la fin de ce chapitre d'introduction.

Nous débuterons en exposant brièvement au chapitre 2 l'origine du transport électronique dans les matériaux organiques et en donnant le contexte général des processus dans les cellules solaires organiques. Pour faire suite à ces principes de base, nous nous concentrerons sur les développements récents dans la compréhension de la dynamique de créations des porteurs de charges dans les cellules solaires organiques au chapitre 3, un article de revue qui a été soumis à *Nature Materials*.

Une fois les frontières du domaine bien établies, nous nous concentrerons sur le cas d'un polymère en particulier, le PCDTBT, qui sera étudié par spectroscopie sur toutes les échelles de temps pertinentes au transfert interfacial, de 100 femtosecondes à 1 milliseconde. Nous

débuterons avec les courtes échelles de temps en exposant un phénomène singulier ayant lieu à l'interface du PCDTBT et des fullerènes : la séparation de charge se produit avant que l'exciton n'ait le temps de se refroidir, contrairement à ce qui est habituellement pensé. Les toutes premières échelles de temps accessible pour sonder ce phénomène ont déjà été exploitées par des méthodes spectroscopiques relativement standard, telles que l'absorption transitoire^[14] et la photoluminescence^[19], pour étudier l'évolution de l'excitation électronique sur le PCDTBT. Cependant, la relation entre ces excitations et le mouvement de la structure même du polymère n'a jamais été élucidée. Nous avons donc fait appel à la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde (FSRS) pour sonder la structure du PCDTBT seul et mélangé avec un fullerène sur des échelles de temps de 100 fs à 100 ps. Nous expliquerons comment la FSRS fonctionne et comment elle peut aider à la compréhension de ce curieux phénomène au chapitre 4 . On exposera ensuite les résultats principaux de cette étude au chapitre 5 dans un article soumis à Nature Communications. Puis, nous nous tournerons vers d'autres méthodes spectroscopiques, telles que la photoluminescence résolue en temps à différentes températures, pour explorer les états à transfert de charge à l'interface PCDTBT:PCBM sur des échelles de temps de 1 ns à 1 ms et proposer un modèle de la photophysique à ces échelles de temps. Nous expliquerons les méthodes en détail au chapitre 6 et nous présenterons ensuite nos résultats de recherche au chapitre 7 dans un article publié dans *Polymer Physics*. Au terme de cette présentation exhaustive des phénomènes à l'interface du PCDTBT et d'un fullerène sur 10 ordres de grandeur de temps, la conclusion au chapitre 8 articulera ces résultats ensemble et donnera une perspective sur des avenues possibles pour répondre aux questions qui restent en suspens.

Chapitre 2

De l'exciton aux porteurs de charge

Le scénario « classique » de la génération de courant électrique dans une cellule solaire organique se divise en cinq actes : (i) la création d'un exciton sur le donneur, (ii) la migration de l'exciton vers l'interface, (iii) le transfert d'électron du donneur vers l'accepteur à l'interface, (iv) le transport des charges vers les électrodes et (v) la collecte des porteurs de charges aux électrodes. Cette thèse s'intéresse principalement au rôle des états interfaciaux dans la dissociation de charges, par conséquent nous nous concentrerons dans ce chapitre sur les notions ayant trait aux trois premières étapes seulement, de la création de l'exciton à celle des porteurs de charge.

Nous exposerons d'abord l'origine de la conduction électrique dans les polymères conjugués, ce qui nous permettra d'aborder les orbitales moléculaires des semi-conducteurs organiques et de les comparer aux bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs inorganiques. Par la suite, nous détaillerons les phénomènes pertinents dans la chaîne d'évènements menant à la séparation de l'exciton en porteurs de charges libres, de sa création à sa migration, puis à sa séparation. Ce faisant, ce chapitre est un préambule à l'article de revue présenté au chapitre suivant, qui fait état de la recherche récente sur le sujet.

2.1 La conjugaison- π est à l'origine de la conductivité

Un atome comporte plusieurs orbitales atomiques dans lesquelles se trouvent ses électrons. D'après la théorie des orbitales moléculaires, lorsque deux orbitales atomiques de même énergie

sont proches l'une de l'autre, ces orbitales *atomiques* se mélangent et deux nouvelles orbitales *moléculaires* en résultent.

Les polymères semi-conducteurs sont formés principalement à base de carbone. Le carbone comporte quatre électrons de valence. Trois orbitales atomiques se mélangent pour former une orbitale moléculaire dite hybridée sp^2 . C'est cette orbitale hybridée qui crée des liens covalents σ avec les atomes de carbone voisins. Il reste donc un électron par atome de carbone dans une orbitale p_z (perpendiculaire au plan de la molécule); c'est ce qu'on appelle un électron π puisqu'il forme des orbitales π (liante) et π^* (antiliante) avec les atomes voisins. Un électron qui occupe une orbitale π est délocalisé sur les atomes qu'elle relie. Autrement dit, l'électron existe sur plusieurs atomes à la fois. La conjugaison- π , aussi simplement appelée « conjugaison », est la délocalisation de ces électrons π sur plusieurs atomes, telle qu'illustrée à la figure 2.1.

Une chaîne de polymère consiste en de multiples atomes liés ensemble par des liens covalents σ et π . Les liens σ ont une symétrie de rotation dans l'axe reliant les noyaux. Les liens π quant à eux se forment au-dessus et en dessous du plan des atomes. Les liens π ont une certaine rigidité, car leur manque de symétrie de rotation autour de l'axe reliant deux atomes implique que la molécule doit briser le lien π pour tourner autour de cet axe. Par conséquent, les systèmes comportant beaucoup de liens π , tels que les polymères conjugués, ont tendance à être plans. Les liens σ , qui assurent la structure de la molécule en liant les atomes entre eux, ont une énergie plus basse que les liens π et sont par conséquent plus difficiles à briser, tandis que les liens π sont plus faciles à exciter et forment la partie active dans les polymères conjugués,

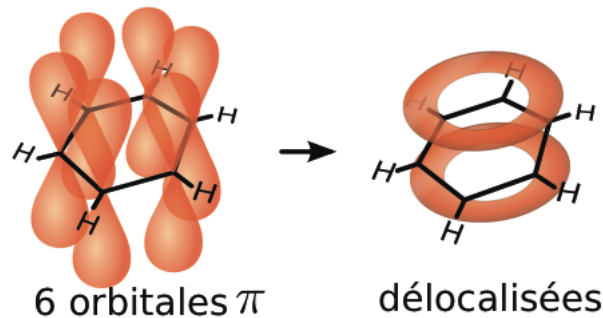


FIGURE 2.1: La molécule de benzène est un exemple simple de système d'électrons π conjugué. Dans cette représentation, les liens σ sont en noir et les liens π sont en orange.

responsable des transitions optiques et du transport électrique. La longueur de conjugaison sur un polymère est donc l'un des principaux déterminants pour ses propriétés optiques et ses propriétés électroniques, deux facteurs primordiaux dans un dispositif photovoltaïque. Les matériaux destinés aux dispositifs photovoltaïques requièrent une conjugaison- π étendue.

Les semi-conducteurs organiques, tels que les polymères conjugués, ont des caractéristiques communes avec les semi-conducteurs inorganiques, tel que le silicium. Afin de comparer ces deux types de semi-conducteurs, il faut comprendre que les polymères conjugués ont des orbitales moléculaires. Ces orbitales sont divisées en une multitude de sous-niveaux, si bien que les orbitales forment des bandes électroniques. Les électrons de la molécule vont remplir ces orbitales, dont deux sont d'une grande importance pour le sujet à l'étude : les deux orbitales frontières. L'orbitale HOMO (*highest occupied molecular orbital*) est l'orbitale occupée de plus haute énergie quand le système est au repos (non-excité). L'autre orbitale frontière est la LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) qui est l'orbitale inoccupée de plus basse énergie lorsque le système n'est pas excité. Ainsi, la HOMO est analogue à la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques et la LUMO correspond à la bande de conduction. Conséquemment, la différence d'énergie entre le haut de la HOMO et le bas de la LUMO est la bande interdite, aussi appelée « énergie de gap ».

2.2 Création de l'exciton singulet

Afin de créer un exciton sur le polymère, il faut que ce dernier absorbe un photon, lequel va promouvoir un électron de la bande HOMO vers la bande LUMO. Ce phénomène peut uniquement avoir lieu (i) si l'énergie du photon est plus grande que la bande interdite et (ii) si la transition est permise.

Cette section fait un survol des mécanismes impliqués dans cette première étape de la génération de porteurs de charge et définit ce qu'est un exciton dans un polymère conjugué.

2.2.1 Absorption optique

L'absorption optique est une transition optique durant laquelle un photon est absorbé par le matériau tandis qu'un électron change d'orbitale. On peut détailler ce scénario à l'aide de

la mécanique quantique de la façon suivante.

À l'origine, le système est dans son état initial $|\psi_i\rangle$, p. ex. l'état fondamental S_0 , qui est un état propre de l'hamiltonien non perturbé H_0 . À $t = 0$, une faible perturbation H' , p. ex. un photon, perturbe le système durant un certain temps t_1 et cesse par la suite. Pour la radiation électromagnétique, l'hamiltonien perturbé s'écrit :

$$H'(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad , \quad (2.1)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire. En insérant cet hamiltonien perturbé dans la règle d'or de Fermi (voir Annexe E), on trouve que la probabilité de transition de l'état initial $|\psi_i\rangle$ à l'état final $|\psi_f\rangle$ est :

$$P_{if}(\omega) = \frac{\epsilon_x^2}{\hbar} |\langle \psi_f | \mu_x | \psi_i \rangle|^2 \frac{\sin[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad , \quad (2.2)$$

où ω est la fréquence de l'onde électromagnétique et où on a supposé que le champ électrique était dans la direction x . Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ d'un matériau est proportionnel à cette probabilité de transition. En prenant la limite où t est grand :

$$\alpha(E) \propto \frac{P_{if}(E)}{t} \propto |\langle \psi_f | \mu_x | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad . \quad (2.3)$$

Quelles sont les conditions pour que l'absorption soit grande? D'une part, l'absorption dépend de l'élément de matrice $|\langle \psi_f | \mu_x | \psi_i \rangle|^2$. On dit que la transition est « permise » si cet élément de matrice est grand et « non permise » si cet élément de matrice est nul (ou faible). Une transition permise signifie essentiellement que la symétrie de l'état initial est compatible avec celle de l'état final. D'autre part, on voit qu'il y a une résonance lorsque $\omega = \omega_{fi}$ (ou $E = E_f - E_i$). Autrement dit, l'absorption est grande lorsque l'énergie du photon incident $\hbar\omega$ correspond à la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans la transition : $E_f - E_i$. Dans les cellules solaires polymériques, l'état initial est l'état S_0 , qui est situé dans le haut de la bande HOMO. L'état final est typiquement un des multiples états vibroniques de la bande LUMO. Ainsi, si le photon a *au moins* l'énergie de la bande interdite, il est absorbé, dans la mesure où il y a des états d'énergie appropriée dans la bande LUMO pour l'accueillir. D'un point de

vu technologique, il est donc préférable d'utiliser des polymères à faible bande interdite afin d'absorber le plus de photons possible à travers le spectre solaire. Cependant, il faut que le gap soit assez grand pour maintenir une bonne tension en circuit ouvert, ce qui situe la bande interdite idéale entre 1.0 et 1.5 eV environ (voir la Fig. 4 de la référence 12).

2.2.2 Les excitons

Un exciton est une paire comprenant un électron et un trou liés par une force coulombienne (électrostatique) et situés dans la même région de l'espace (recouvrement d'orbitales). L'exciton se forme lorsqu'un électron passe de la bande HOMO vers la bande LUMO et reste lié au trou qu'il a laissé derrière lui. C'est une quasi-particule neutre qu'on traite comme un système hydrogénoïde et qui détermine plusieurs propriétés optiques et optoélectroniques des matériaux.

Dans les matériaux organiques, l'excitation primaire donne lieu à un exciton localisé, c'est-à-dire que la distance électron-trou est plus petite qu'une maille unitaire, appelé exciton de Frenkel. Notons cependant que des excitons délocalisés de type Wannier-Mott, dont le rayon s'étend à plusieurs mailles unitaires^[20], ont été observés dans certains matériaux organiques où l'arrangement cristallin permet une plus grande mobilité des porteurs. Ces matériaux sont des « petites » molécules (comparativement à des polymères) tels que le tetracène^[21], le pentacène^[22], et des dérivés de perylène^[23]. Puisque ce travail se concentre sur les polymères, où l'ordre cristallin n'est généralement pas très grand, nous considérons que la nature de l'exciton est de type Frenkel.

D'après le principe de Franck-Condon, l'absorption optique donnant lieu à la création de l'exciton constitue une transition verticale, c'est-à-dire que la transition se réalise sur une échelle de temps beaucoup plus courte que la relaxation structurale de la molécule. En d'autres mots, les électrons bougent beaucoup plus vite que les noyaux des atomes. Ainsi, l'électron a typiquement un surplus d'énergie provenant de la différence entre l'énergie du photon absorbé $\hbar\omega$ et la largeur de la bande interdite E_g . C'est pourquoi on dit que l'exciton est « chaud » immédiatement après la transition. Quelques femtosecondes à quelques picosecondes plus tard, l'électron excité relaxe vers le bas de la bande où il se trouve (qui est généralement la LUMO)

en perdant son excès d'énergie de façon vibrationnelle, et il en va de même pour le trou qui relaxe vers le haut de la bande où il se trouve (qui est généralement la HOMO). Lorsque la molécule a relaxé structurellement pour tenir compte du nouveau paysage énergétique et que l'électron et le trou sont revenus à l'équilibre thermique, on dit que l'exciton est « froid ».

2.3 Diffusion de l'exciton

Une fois l'exciton créé, celui-ci doit diffuser vers une interface donneur-accepteur (D/A) afin de se dissocier. Cette section fait état des concepts importants à la compréhension de la diffusion excitonique vers l'interface.

2.3.1 Transfer d'énergie et marche aléatoire

L'exciton a un temps de vie très court, de l'ordre de quelques picosecondes. Durant ce temps, il peut se déplacer spatialement par diffusion, à la manière d'une marche aléatoire. En effet, l'exciton est une quasi-particule neutre et est par conséquent insensible au champ électrique à l'intérieur du dispositif photovoltaïque. La diffusion de l'exciton, c'est-à-dire le déplacement spatial de cette excitation, se fait par un mécanisme de transfert d'énergie. Autrement dit, l'exciton « saute » d'un polymère à l'autre.

Le transfert d'énergie se produit entre deux molécules distinctes pouvant être de la même espèce, par exemple deux chaînes de polymère, ou de deux espèces différentes. On les dénomme ici « donneur » (D) et « accepteur » (A) selon qu'ils donnent ou reçoivent l'exciton, à ne pas confondre avec le donneur et l'accepteur d'électron auxquels on fera référence plusieurs fois dans cette thèse.

Le transfert d'énergie peut se produire selon plusieurs mécanismes, dont deux sont d'importance dans les cellules solaires polymériques : Dexter (par échange) et Förster (coulombien). Le transfert d'énergie Dexter est le résultat de deux transferts de charge : le donneur transfère son électron excité vers la bande LUMO de l'accepteur, tandis que ce dernier transfère un électron relaxé vers la bande HOMO du donneur. Cet échange est seulement possible à courte distance : il faut que les molécules soient adjacentes (0.5–1 nm). En revanche, le transfert d'énergie Förster s'opère sur de plus grandes distances (1–100 nm) car il exploite l'interaction

dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur. Dans cet échange d'énergie, aucun électron ne change de molécule, mais c'est plutôt deux transitions qui se produisent simultanément comme s'il y avait un échange de photon virtuel. Par conséquent, le mécanisme Förster dépend des forces d'oscillateur des transitions $D^* \rightarrow D$ et $A \rightarrow A^*$, c'est-à-dire de la probabilité de ces transitions. C'est le mécanisme Förster qu'on tient responsable pour la diffusion de l'exciton.

La longueur de diffusion de l'exciton dépend du polymère, mais elle est généralement de l'ordre de 3–14 nm^[24].

2.3.2 Importance de la morphologie

À l'heure actuelle, les cellules solaires faites de polymères conjugués emploient comme morphologie l'hétérojonction volumique, c'est-à-dire un mélange qui forme deux réseaux de matériaux différents qui s'interpénètrent. L'exciton devant atteindre une interface entre deux matériaux différents pour se dissocier, l'idée de l'hétérojonction volumique, par opposition à une bicouche, est d'offrir une plus grande superficie d'interface afin de compenser la faible longueur de diffusion de l'exciton. En effet, les domaines doivent être assez petits pour permettre à l'exciton d'atteindre l'interface durant son temps de vie. Ainsi, les dimensions caractéristiques d'un domaine de donneur doivent être de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton. Une hétérojonction volumique présentant une ségrégation de phases de l'ordre de 10 nm est donc idéale^[24].

2.4 Dissociation en porteurs libres

Dans une cellule solaire inorganique conventionnelle à jonction $p - n$, l'énergie thermique à température de la pièce suffit amplement pour dissocier l'exciton en porteurs libres. En revanche, dans une cellule solaire organique, où l'énergie de liaison de l'exciton est un ordre de grandeur supérieure à l'énergie thermique, c'est la différence d'alignement des bandes qui fournit une force motrice pour dissocier l'exciton primaire. La séparation physique de l'électron et du trou ne mène pas directement à des porteurs libres. Au contraire, la faible constante diélectrique de ces matériaux ne permet pas d'écranter l'électron et le trou qui restent liés par une force coulombienne (état CT) bien qu'ils soient situés sur des molécules différentes. Le

destin de cet état CT peut prendre deux chemins : soit il se dissocie complètement en porteurs libres, ou soit il relaxe vers l'état fondamental.

Il n'existe pas de véritable consensus à propos du mécanisme de séparation des états CT. Bien sûr, la séparation de charges compte sur un alignement de bandes favorable à l'interface entre le donneur et l'accepteur pour créer les conditions propices, d'un point de vue thermodynamique, à la séparation de charges. Ce modèle naïf, qui considère uniquement les niveaux énergétiques des états, se raffine en considérant la cinétique du problème à l'aide de la théorie de Marcus. En effet, le transfert de charge ($|D^*A\rangle \rightarrow |D^+A^-\rangle$) est en compétition avec le processus contraire : la recombinaison des charges vers l'exciton singulet ($|D^+A^-\rangle \rightarrow |D^*A\rangle$). Ainsi, les taux auxquels se produisent ces processus sont critiques pour la formation des états à transfert de charge. De plus, le paysage électronique étant complexe au niveau microscopique, il est possible que l'état CT froid tire parti des dipôles à l'interface pour se dissocier. Ces différents points de vue sont explicités dans cette section, mais clarifions tout d'abord ce qu'on entend par « état à transfert de charge ».

2.4.1 Les états à transfert de charge

Définition du transfert de charge

Le transfert de charge est un phénomène crucial dans les cellules solaires polymériques. Il se produit entre deux molécules, l'une que l'on désigne comme le donneur d'électron D et l'autre comme l'accepteur d'électron A . Le donneur d'électron a un faible potentiel d'ionisation, c'est-à-dire qu'il faut peu d'énergie pour arracher un électron à la molécule. En termes chimiques, il s'agit d'un agent réducteur ou d'un dopant- n . Pour sa part, l'accepteur d'électron est tout le contraire : sa grande affinité électronique fait en sorte qu'il dégage de l'énergie lorsqu'on lui ajoute un électron qui remplit un état dans la bande LUMO. En termes chimiques, on parle d'un agent oxydant ou d'un dopant- p . Lorsqu'un donneur et un accepteur sont en contact, il en résulte une hétérojonction de type-II, c'est-à-dire que la HOMO et la LUMO du donneur sont toutes deux plus hautes que les orbitales correspondantes dans l'accepteur. Si on néglige les interactions entre électrons, une hétérojonction de type-II déstabilise l'exciton à tout coup, puisque ce dernier a une énergie plus grande que l'énergie des deux charges séparées.

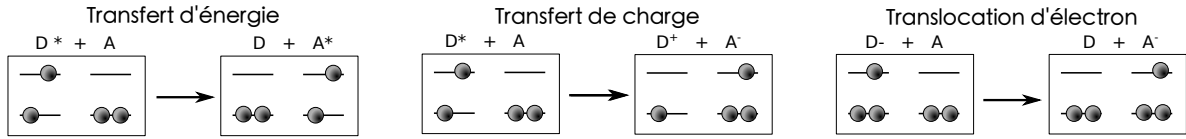


FIGURE 2.2: Illustration des phénomènes de transfert d'énergie, transfert de charge et translocation d'électron, également appelé transfert d'électron.

Cependant, la faible constante diélectrique des matériaux organiques (typiquement inférieure à 4) n'écrante pas les interactions coulombiennes entre l'électron et le trou, donnant lieu à une énergie de liaison de l'exciton assez élevée (de l'ordre de 0.5 eV). Il faut donc que la différence d'énergie entre les bandes LUMO à l'hétérojonction soit plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton pour arriver à le séparer efficacement. Dans le type de cellule solaire qui nous intéresse dans cette thèse, le donneur est un polymère et l'accepteur est un dérivé de fullerène.

Il est important de distinguer le transfert de charge d'autres réactions apparentées. Lors du transfert de charge, l'exciton sur le donneur se scinde à l'interface et l'électron excité « saute » sur l'accepteur tandis que le trou reste sur le donneur, ce que l'on peut représenter ainsi : $|D^*A\rangle \rightarrow |D^+A^-\rangle$. Ici, l'astérisque (*) dénote une excitation, telle qu'un exciton, les signes + et - représentent des charges, et les lettres *D* et *A* désignent respectivement le donneur et l'accepteur d'électron. Le transfert de charge n'est pas la même chose que la translocation d'électron, souvent nommée transfert d'électron, ce qui peut créer des malentendus à cause de sa similarité avec la désignation de « transfert de charge ». La translocation d'électron est le simple transfert d'un électron entre deux molécules : $|D^-A\rangle \rightarrow |DA^-\rangle$. Finalement, on rappelle que le transfert d'énergie est le transfert de l'excitation sur le donneur vers l'accepteur : $|D^*A\rangle \rightarrow |DA^*\rangle$, tel qu'il a été exposé à la section 2.3.1. Le transfert de charge, la translocation d'électron et le transfert d'énergie sont illustrés à la figure 2.2.

L'exciplexe : état stabilisé à l'interface

En réalité, le transfert de charge complet qui a été décrit à la section précédente passe souvent par un transfert de charge partiel. Ce transfert de charge partiel stabilise l'excitation à l'interface, ce qui met en péril sa dissociation complète. La présence d'états électroniques stabilisés à l'hétérojonction entre un polymère et un fullerène a un analogue dans les systèmes

de petites molécules en solutions : les exciplexes. Ici, on prend ce concept et on le transpose au cas qui nous intéresse : les états excités à transfert de charge, stabilisés à l'interface entre un polymère donneur et un fullerène accepteur.

Deux molécules en contact peuvent former un complexe excité, ou simplement exciplexe, qui ne peut pas être traité comme deux molécules isolées : il doit être considéré comme un seul et même système quantique. La figure 2.3 illustre ce phénomène. Considérons deux molécules M et N en contact l'une avec l'autre. Selon la théorie des perturbations, leurs orbitales correspondantes vont se mélanger (HOMO avec HOMO, LUMO avec LUMO) pour former deux orbitales : une orbitale liante, de moindre énergie que les orbitales originales, et une orbitale antiliante, de plus grande énergie. Si le système est dans son état fondamental, deux électrons occuperont l'orbitale liante, ce qui stabilise le complexe, mais aussi deux électrons dans l'orbitale anti-liante, déstabilisant le complexe, pour une stabilisation nette nulle. Au contraire, si le complexe est excité, on trouvera trois électrons dans des orbitales liantes contre un seul dans une orbitale antiliante, ce qui abaisse l'énergie totale du complexe par rapport à ses molécules constituantes séparées, ce qui stabilise le complexe. À noter que ce schéma représente l'interaction entre deux molécules dans le cas spécial $N=M$, de telle sorte qu'il n'y a pas de différence entre les niveaux électroniques. Les effets dans une hétérojonction de type-II sont encore plus prononcés à cause du caractère partiellement ionique de l'état stabilisé, c'est-à-dire que l'électron et le trou partiellement séparés s'attirent au travers de l'interface.

On peut visualiser cette stabilisation à l'aide des courbes d'énergie potentielle représentées

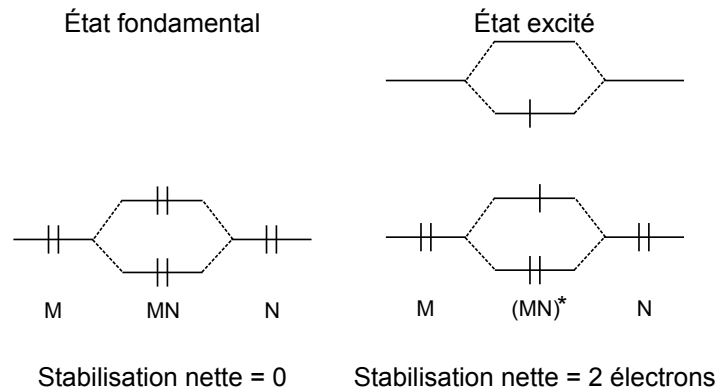


FIGURE 2.3: Représentation des interactions des orbitales d'un complexe de molécules M et N dans l'état fondamental et excité.

à la figure 2.4, où l'abscisse représente la distance entre l'exciton et l'interface tandis que l'ordonnée représente l'énergie. La stabilisation de l'exciplexe se produit à courte distance, alors que les fonctions d'ondes de l'électron et du trou se recouvrent, tandis qu'à longues distances les molécules retrouvent leur comportement distinct. En migrant vers l'interface, l'exciton peut rencontrer un maximum de potentiel, ce qui est représenté par une ligne pointillée à la figure 2.4. Dans ce cas, la formation d'exciplexe est un processus activé thermiquement.

On peut détecter la présence d'exciplexes en observant le spectre de photoluminescence du mélange donneur-accepteur. Lorsque l'exciton est loin de l'interface, le spectre d'émission sera celui de la molécule excitée isolée, M^* , et le photon est émis à l'énergie de l'exciton, $E_{exciton}$. À courte distance, l'exciplexe se forme avec une énergie $E_{exciplexe}$ et peut se désexciter en émettant un photon d'énergie E_X , plus bas en énergie que l'exciplexe lui-même. Comment cela est-il possible?

L'émission d'un photon se produit en accord avec le principe de Franck-Condon, c'est-à-dire que les transitions sont verticales (aucun changement de configuration nucléaire durant l'émission). L'état fondamental est habituellement répulsif à ces courtes distances, donc l'émission d'un photon à partir de l'état exciplexe place le système dans un état de déséquilibre dans l'état fondamental. Autrement dit, l'état exciplexe comporte une conformation géométrique différente de l'état fondamental. Puisque l'exciplexe ne relaxe pas directement vers l'état fondamental relaxé, mais vers un état fondamental dissociatif, l'énergie de l'émission de l'exciplexe est légèrement en dessous de l'énergie de l'exciplexe lui-même par une énergie ΔE_{relax} qui

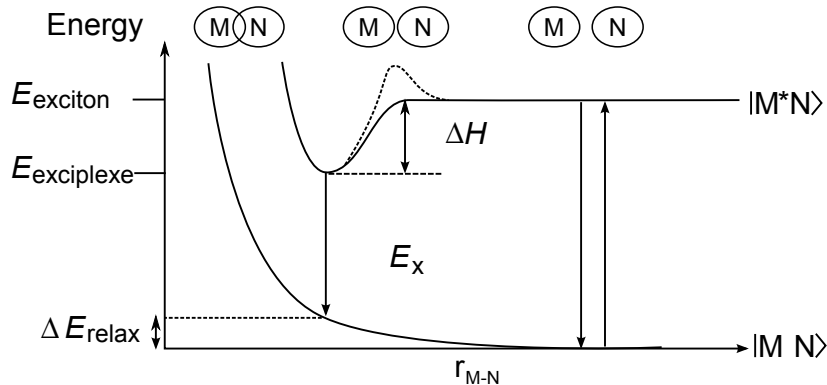


FIGURE 2.4: Surfaces d'énergie potentielle décrivant la formation d'un exciplexe entre les molécules M et N . $|MN\rangle$ et $|M^*N\rangle$ sont les courbes de l'état fondamental et excité, respectivement. Inspiré de la référence 25.

exprime l'énergie requise pour la relaxation géométrique.

Donc, la caractéristique principale de l'émission de l'exciplexe est qu'elle est décalée vers le rouge par rapport à l'émission des molécules séparées. Par ailleurs, puisque l'état fondamental est dissociatif, il ne comporte pas de sous-niveaux vibrationnels ce qui résulte en l'absence de structure vibrationnelle dans l'émission des exciplexes.

Considérons non plus le caractère excité des molécules, mais le caractère ionique, c'est-à-dire qu'il y a une charge positive sur une molécule (le donneur) et une charge négative sur l'autre (l'accepteur). À courte distance, l'attraction coulombienne entre les charges positives sur le donneur et négatives sur l'accepteur stabilise le système. Cette énergie de stabilisation, C , peut être considérée comme l'énergie de liaison coulombienne de l'exciplexe, par analogie à l'énergie de liaison de l'exciton. En négligeant tout recouvrement d'orbitales et tout effet de l'environnement, l'énergie E_X^0 de l'exciplexe « quasi-classique » (dans le vide, en phase gazeuse) est

$$E_X^0 = IP_D - EA_A - C \quad (2.4)$$

où IP_D est le potentiel d'ionisation du donneur et EA_A représente l'affinité électronique de l'accepteur. Cette première approximation a besoin d'être raffinée pour décrire plus précisément la situation qui nous intéresse : l'exciplexe entre deux molécules en phase solide. Un premier raffinement consiste à considérer l'effet du recouvrement des orbitales des deux molécules, qui pourrait stabiliser ou déstabiliser l'interaction par une quantité ΔE_{stab} . Un deuxième raffinement serait de considérer l'enthalpie de solvation ΔH_X^{sol} associée à la formation de l'exciplexe, c'est-à-dire l'influence de l'exciplexe sur la réorganisation de son milieu. La réponse diélectrique des molécules avoisinantes dans un film de polymère, qui stabilise le système d'exciplexe, est équivalente à la solvation dans un solvant. Puisque les molécules dans un film solide ne sont pas libres de bouger, le changement d'entropie qui accompagne habituellement la formation d'exciplexes en solution est très petit dans l'état solide, ce qui devrait en principe faciliter la formation d'exciplexes. En effet, l'énergie libre de Gibbs (ΔG) qui dicte si un processus est favorable d'un point de vue thermodynamique ou non, dépend du changement d'enthalpie et du changement d'entropie selon : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Le changement d'entropie

étant petit, on le néglige dans l'expression de l'énergie d'émission de l'état exciplexe :

$$E_X = E_X^0 + \Delta E_{stab} + \Delta H_X^{sol} = IP_D - EA_A - C + \Delta E_{stab} - \Delta H_X^{sol} \quad (2.5)$$

Nomenclature des états CT

Nous avons vu dans la section précédente que les excitations stabilisées à l'interface entre deux molécules, les exciplexes, ont un certain degré de recouvrement d'orbitales et un certain degré d'ionisation. Nous regroupons ici sous la bannière des *états à transfert de charge* les interactions avec un certain degré d'ionisation présentées dans la littérature afin de les définir et les comparer.

L'état à transfert de charge, abrégé dans cette thèse comme « état CT » (pour *charge transfer*), est une combinaison linéaire d'états excités $|D^*A\rangle$ ou $|DA^*\rangle$, d'états complètement ionisés $|D^+A^-\rangle$ ou $|D^-A^+\rangle$, et de l'état fondamental $|DA\rangle$. On écrit donc la fonction d'onde de l'état à transfert de charge comme^[26]:

$$|\psi_{CT}\rangle = a|D^+A^-\rangle + a'|D^-A^+\rangle + b|DA\rangle + c|D^*A\rangle + c'|DA^*\rangle \quad . \quad (2.6)$$

Cette équation montre clairement que l'ionicité des états à l'interface D/A peut aller de purement ionique (les charges sont complètement séparées si $b, c, c' \approx 0$) à purement covalent (les états excités sont localisés si $a, a', b \approx 0$), avec toute une gradation de transfert de charge partiel entre ces deux extrêmes. Il peut également y avoir des états CT fondamentaux (par opposition à excités, $a, a', b \neq 0, c, c' \approx 0$). Ceux-ci sont généralement générés par excitation thermique et sont responsables du courant de saturation du dispositif photovoltaïque,^[26] mais ce ne sont pas le type d'états CT qui nous intéressent dans cette thèse. Ce sont les états CT excités qui sont produits lors du transfert de charge après une excitation optique. Les états excités n'interagissent pas beaucoup avec l'état fondamental ($b \ll a, a', c, c'$) puisqu'il y a une plus grande différence d'énergie entre un état fondamental et un état excité qu'entre deux états excités. Dans ce travail, nous utiliserons le terme « état CT » pour désigner tous les états qui sont intermédiaires à la dissociation complète en porteurs de charges, et les termes suivants pour désigner des états CT bien spécifiques.

- **Exciplexe** : L'exciplexe est l'état CT excité « froid », c'est-à-dire de plus basse énergie (CT_{1S} dans le modèle de Zhu et coll. présenté à la prochaine section).
- **Exciton à transfert de charge** : L'exciton CT, abrégé dans la littérature par CTX ou CTE, désigne tous les états CT qui ont une portion significative de recouvrement d'orbitales entre le donneur et l'accepteur ($b = 0, a < c$), donc les états CT excités de plus basse énergie. Les excitons CT peuvent être de multiplicité singulet ou triplet.
- **État CT chaud** : États CT qui ont une énergie supérieure à l'exciplexe.
- **Paire de polarons (géminal ou non-géminal :)** Paire électron-trou ($b = 0, a > c$) où l'électron et le trou distordent la géométrie de leur environnement, ce qui est la norme dans les semi-conducteurs organiques. La charge et la distorsion sont connues collectivement sous le nom de « polaron ». « Géminal » signifie que l'électron et le trou ont été créés à partir de la même excitation.

Le temps de vie des différentes espèces varie selon leur caractère ionisé : plus l'électron et le trou sont séparés, moins il y a de chances de recombinaison et plus le temps de vie est long. Notons que les états CT sont sensibles aux champs électriques à cause de la séparation entre l'électron et le trou, contrairement à l'exciton singulet qui est une quasi-particule neutre. Cette sensibilité dépend du degré de transfert de charge entre les molécules.

Calcul des états CT Afin d'avoir une meilleure idée des niveaux électroniques des états CT, faisons l'hypothèse suivante. Après le transfert de charge, l'électron sur l'accepteur est mobile tandis que le trou reste immobile sur le donneur. Cette hypothèse est raisonnable, car plusieurs processus de dissociation, dont le mécanisme Onsager, dépendent d'un électron chaud et mobile. Le problème se réduit à un hamiltonien à un électron pour un atome hydrogénoïde avec une symétrie (demi-)cylindrique^[20]:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_0 + \vec{r}|} \quad , \quad (2.7)$$

où μ est la masse réduite, ϵ_r est la constante diélectrique, ϵ_0 est la permittivité du vide et r_0 est la distance minimale de séparation électron-trou, c'est-à-dire la distance entre le trou localisé et l'interface. Notons que l'électron est confiné dans un espace demi-infini (l'accepteur) avec

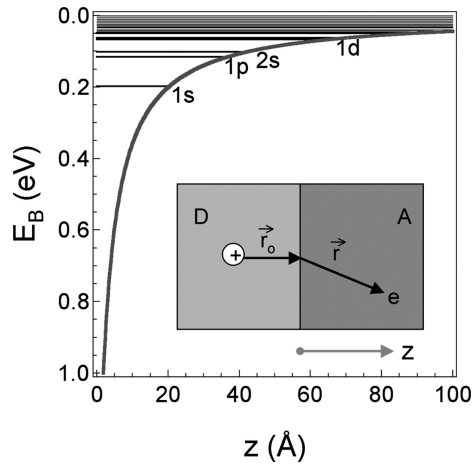


FIGURE 2.5: Valeurs propres de l'état CT dans le modèle de l'atome hydrogénoïde. Le potentiel est montré selon l'axe z . L'énergie de liaison est indiquée par rapport au minimum de la bande LUMO. Reproduction avec la permission de Zhu et coll. (Réf. 20). Copyright 2009 American Chemical Society.

un mur infranchissable à l'interface. Zhu et coll. ont résolu cet hamiltonien en estimant les paramètres avec des valeurs typiques : $\epsilon = 3.15$, $r_0 = 2.7 \text{ \AA}$ (rayon d'un anneau aromatique) et $\mu = m_e$ car le trou est localisé et l'électron est délocalisé. Ils ont obtenu la solution illustrée sur la figure 2.5. On y voit que (i) en approchant du minimum de la bande LUMO, il y a une panoplie d'états CT et non pas seulement un ; (ii) chaque fonction d'onde d'état CT possède sa propre symétrie caractérisée par des nombres quantiques principal (n) et de moment angulaire (l) dans la direction z et (iii) l'énergie de liaison de l'état CT relaxé (CT_{1s}) est plus élevée d'un ordre de grandeur que l'énergie thermique à température de la pièce (0.025 eV) ce qui rend sa dissociation en porteurs libres improbable. Zhu et coll. font d'ailleurs remarquer que le couplage électronique entre l'exciton singulet donneur et un état CT chaud, donc la probabilité de transitions entre ces deux états, peut être plus élevée qu'avec l'état CT_{1s} ^[20].

2.4.2 Point de vue thermodynamique : niveaux d'énergie

Définition des niveaux énergétiques

D'un point de vue thermodynamique, c'est la différence d'alignement de bandes, donc des chutes d'énergie potentielle, qui favorise la dissociation de l'exciton singulet. Définissons donc les énergies impliquées dans la séparation de charge. Il faut tout d'abord faire la distinction entre l'énergie d'un état et l'énergie *de liaison* d'un état qui est la différence d'énergie poten-

tielle entre un état lié et l'état où l'électron et le trou sont complètement dissociés et relaxés structurellement. Par exemple, pour l'exciton singulet dans le matériau donneur, l'énergie de l'exciton E_{CT} est la différence d'énergie entre les niveaux S_1 et S_0 ce qui correspond au gap optique. L'énergie correspondante à une paire électron-trou dissociée et relaxée dans ce matériau est la différence entre le haut de la bande HOMO et le bas de la bande LUMO, ce qui correspond au gap électrochimique. L'énergie de liaison de l'exciton singulet $E_{B,X}$ (l'indice B provient du mot anglais *binding*) est par conséquent la différence d'énergie entre le gap électrochimique et le gap optique. L'énergie de liaison de l'exciton singulet est généralement de l'ordre de 0.5 à 1 eV^[24]. On définit de façon similaire l'énergie de l'état CT E_{CT} et l'énergie de liaison de l'état CT $E_{B,CT}$. Bien qu'elles soient séparées spatialement, les deux charges de signes opposés restent toutefois liées par un potentiel attractif. Selon la loi de Coulomb, ce potentiel dépend de la constante diélectrique du matériau : $V = e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0r$. Pour les semi-conducteurs inorganiques, la constante diélectrique est grande ($\epsilon_r > 10$ ^[24]), par conséquent, l'exciton est faiblement lié et peut se dissocier à la température de la pièce. À l'inverse, les semi-conducteurs organiques présentent une constante diélectrique faible ($\epsilon_r < 4$ ^[24]), donc l'exciton (singulet ou CT) est fortement lié. L'énergie de liaison de l'état CT est de l'ordre de 0.1 à 0.5 eV^[24]. Cette dernière est une fonction sensible de la distance électron-trou, ce qui a été démontré expérimentalement par Schmidtke et coll.^[27] qui ont observé que l'émission de l'exciplexe (et donc la recombinaison radiative plutôt que la séparation de charge) était favorisée en appliquant une pression hydrostatique sur une couche D/A , ce qui a pour effet de rapprocher les molécules les unes des autres.

Représentation énergétique

Afin de représenter graphiquement ces niveaux énergétiques, on fait correspondre l'énergie du trou avec le haut de la bande HOMO et on associe toute l'énergie de liaison avec l'électron, tel qu'illustré à la figure 2.6. Cette représentation, quoiqu'un peu artificielle, démontre bien la relation que les niveaux énergétiques doivent entretenir pour que le transfert de charge du donneur à l'accepteur se produise. En effet, la différence d'énergie entre les bandes LUMO du donneur et de l'accepteur doit être plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton singulet

pour favoriser le transfert de charge. Ce transfert de charge s'accompagne d'une perte d'énergie libre de Gibbs ΔG_{CT} . La figure 2.6 montre également les niveaux énergétiques associés à l'état CS (séparation de charge, ou *charge separation*) bien que la séparation de charge soit le sujet de la prochaine section. Mentionnons simplement pour l'instant que l'état de séparation de charge doit être de plus basse énergie que tous les autres états du système pour que la séparation de charge soit favorisée d'un point de vue thermodynamique, et que la séparation de charge s'accompagne aussi d'une perte d'énergie libre, qu'on dénote ΔG_{CS} .

Mécanisme de Onsager

D'après les calculs de Zhu et coll. [20], l'état CT froid CT_{1s} a une énergie de liaison plus élevée d'un ordre de grandeur que $k_B T$. C'est un fait expérimental vérifié à maintes reprises. Par exemple, Gélinas et coll. ont déterminé spectroscopiquement une énergie de liaison de l'ordre de 250 meV dans le F8BT:PFB [28]. On est donc en droit de se poser la question comment l'état CT froid se dissocie en porteurs libres, et si une telle dissociation est même possible. Une façon de dissocier l'état CT est à l'aide d'un champ électrique. Ce cas sera traité à la prochaine sous-section. Une autre approche consiste à considérer que la séparation de charge provient plutôt des états CT chauds. Ce point de vue est confirmé expérimentalement par Morteani

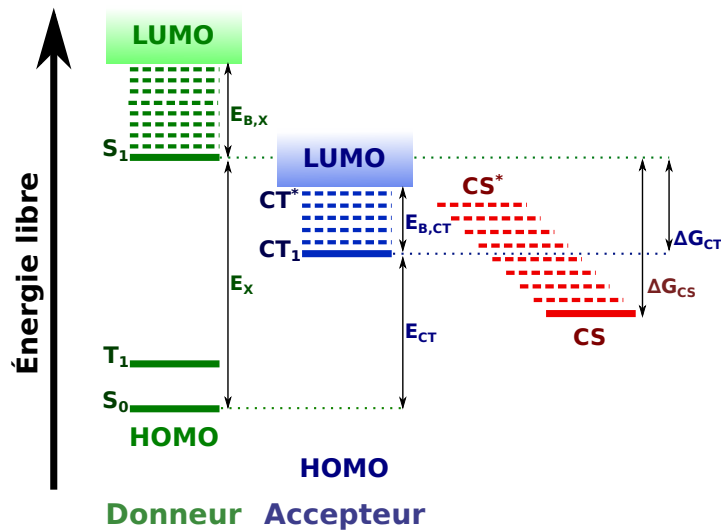


FIGURE 2.6: Diagramme d'énergie qui illustre les différents états ainsi que certaines énergies importantes, tel que l'énergie de liaison de l'exciton singulet ($E_{B,x}$) et de l'état CT ($E_{B,CT}$), l'énergie libre de formation de l'état CT (ΔG_{CT}) et de l'état de séparation de charge (ΔG_{CS}).

et coll. qui, en mesurant l'efficacité de séparation de charge en fonction d'une tension externe appliquée, ont conclu que la séparation de charge provenait d'une paire géminale (une sorte d'état CT chaud) plutôt que de l'exciplexe (l'état CT froid).^[29] Les états CT chauds semblent donc jouer un rôle important dans certains mélanges D/A . Une façon populaire de décrire la séparation d'un état CT chaud en porteurs libres est avec le mécanisme de Onsager, postulé par Lars Onsager qui a été le premier à décrire quantitativement la recombinaison de charges géminales. Son idée repose sur le rapport de deux longueurs caractéristiques : le rayon de capture coulombienne et la longueur de thermalisation. En effet, tout en restant lié, l'électron exécute une marche aléatoire brownienne dans le puits de potentiel formé par une superposition de l'attraction coulombienne entre le trou et l'électron et le champ électrique extérieur :

$$U(\vec{r}) = -(e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r\vec{r}) - e\vec{F}\vec{r} \quad , \quad (2.8)$$

où \vec{r} est la position de l'électron, \vec{F} est le champ électrique (on utilise \vec{F} plutôt que \vec{E} pour éviter de confondre le champ électrique et l'énergie), e est la charge élémentaire, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la constante diélectrique^[30]. L'électron peut s'échapper par une marche aléatoire, en puisant de l'énergie dans le bain de phonons thermiques. Le rayon de capture coulombienne r_c est la distance limite au-delà de laquelle le trou et l'électron sont assurés de surmonter leur attraction électromagnétique et de se dissocier en porteurs libres. Sa définition mathématique est (en l'absence de champ électrique externe) :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B T} \quad . \quad (2.9)$$

On note ici l'importance du rôle joué par la faible constante diélectrique des matériaux organiques en favorisant un grand rayon de capture qui selon cette équation est estimé à environs 16 nm en utilisant des valeurs typiques pour les polymères.^[24] Soulignons qu'en réalité ce rayon est anisotropique à l'interface entre les deux matériaux en raison des champs électriques locaux, bien qu'on considère ici un cas simplifié. Pour sa part, le rayon de thermalisation provient du fait qu'immédiatement après le transfert de charge, l'électron hérite de la « perte » d'énergie libre de Gibbs ΔG_{CT} sous forme d'énergie cinétique : l'électron est chaud. De ce

fait, l'électron est mobile et va parcourir une certaine distance, qu'on appelle la longueur de thermalisation, avant de se refroidir. Si la longueur de thermalisation a de l'électron est plus grande que le rayon de capture r_c , il y a dissociation. Cependant, il est typique que la longueur de thermalisation soit plus petite que le rayon de capture. Dans ce cas, il y a seulement une certaine probabilité que la dissociation ait lieu. Cette probabilité dépend de la température et du champ électrique externe (faible) appliqué selon :

$$P(E) = \exp\left(\frac{-r_c}{a}\right) \left(1 + \frac{er_c F}{2k_B T}\right) . \quad (2.10)$$

La probabilité que les états CT se recombinent est bien sûr $1 - P(E)$.

Le mécanisme de Onsager est élégant par sa simplicité, mais il est également incomplet. Son application est erronée dans plusieurs cas. Par exemple, comme il en sera question à la sous-section 2.4.3, la cinétique de séparation et de recombinaison de charge est d'une importance capitale. Braun et coll. ont donc amélioré le modèle de Onsager pour inclure le temps de vie de l'état CT^[31]. De plus, le modèle de Onsager fait l'hypothèse que le libre parcours moyen de l'électron, lorsqu'il effectue son mouvement brownien pendant qu'il se thermalise, est beaucoup plus petit que les autres longueurs du problème. Cela n'est pas le cas lorsque la mobilité des matériaux est grande et que l'électron franchit de grandes distances. Ce modèle a donc été raffiné par Tachiya^[32] pour tenir compte de la mobilité des porteurs. Finalement, Onsager présume que le mouvement est isotrope alors que dans un polymère conjugué, le transport peut être très anisotrope (plus grand dans la direction de la conjugaison).

2.4.3 Point de vue cinétique : recombinaison et dissociation

Théorie de Marcus

La différence d'énergie libre (énergie potentielle) entre des niveaux électroniques ne suffit pas à décrire le transfert de charge. Il s'agit d'un processus dynamique dont la cinétique peut se décrire à l'aide d'une équation de taux de transfert. Pour un transfert de charge efficace, il faut que la dissociation à l'interface soit plus rapide que la recombinaison de l'exciton singulet. Dans le même ordre d'idée, pour que la séparation complète des charges soit efficace une

fois le transfert de charge effectué, il faut que le taux de séparation en porteurs libres soit plus rapide que la formation de triplets ou d'états piégés.^[26] Le taux de transfert est obtenu grâce à la théorie de Marcus, qui s'appuie sur la théorie des perturbations comme la règle d'or de Fermi. Le transfert de charge, selon la théorie de Marcus, est un processus activé par température avec une énergie barrière qui est une fonction de l'énergie libre de Gibbs et de l'énergie de réorganisation. La théorie de Marcus tient également compte du couplage électronique entre le donneur et l'accepteur. On l'examine ici dans sa forme semi-classique, c'est-à-dire que les électrons sont traités quantiquement, mais le mouvement des noyaux est traité classiquement.

La théorie de Marcus calcule le taux de transfert entre deux états : les réactants (état initial : exciton singulet) et les produits (état final : état CT). Les deux états sont approximés par des courbes paraboliques d'énergie potentielle constante dans un espace de coordonnées nucléaires réduites Q . Ces deux courbes s'intersectent en un point, tel qu'illustré à la figure 2.7. Selon Marcus, le transfert d'électron se produit au point d'intersection. Le point d'intersection indique donc l'énergie et la configuration nucléaire que doit adopter le réactant, grâce à son mouvement vibrationnel, afin de satisfaire la conservation de l'énergie et le principe de Frank-Condon. Le principe de Frank-Condon stipule que les transitions électronique – et

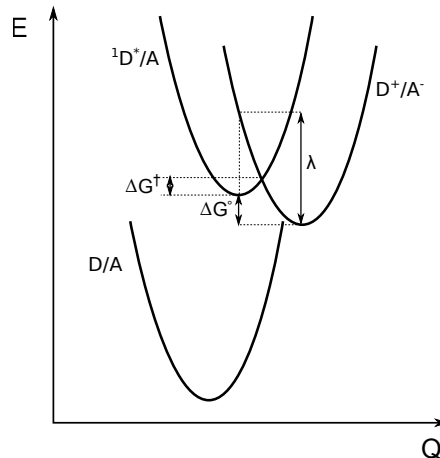


FIGURE 2.7: Surfaces d'énergie potentielle pour un système donneur-accepteur, où le système est initialement dans son état fondamental D/A . Une excitation optique génère l'état excité ${}^1D^*/A$ un transfert de charge subséquent crée l'état D^+/A^- . ΔG^0 est la différence d'énergie entre les deux minima des états impliqués dans le transfert de charge, ΔG^\ddagger est la barrière d'énergie, et λ est l'énergie de réorganisation. L'ordonnée est l'énergie potentielle E et l'abscisse est une coordonnée généralisée Q .

dans le cas qui nous intéresse, les transferts de charges – se produisent sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que le mouvement des noyaux et par conséquent, il n'y a pas de changement dans les coordonnées nucléaires durant le transfert. Le système est libre de se relaxer géométriquement par la suite, bien entendu.

Trois énergies revêtent une importance particulière dans la théorie de Marcus : l'énergie libre de Gibbs de la réaction ΔG^0 , l'énergie de réorganisation λ et l'énergie de la barrière ΔG^\ddagger . Celles-ci sont illustrées à la figure 2.7. Tout d'abord, l'énergie libre de Gibbs de la réaction, ou enthalpie libre, est la différence d'énergie entre l'état final et initial si on néglige l'entropie. Dans le cas spécifique du transfert de charge dans une représentation simple à un électron, ΔG^0 correspond à la différence d'énergie entre les niveaux LUMO des molécules D et A à l'interface, plus l'attraction Coulombienne de la paire électron-trou.^[26] Ensuite, l'énergie de réorganisation est l'énergie qu'il faut dans une réaction pour amener le réactant et son milieu environnant à la géométrie d'équilibre du produit. Cette quantité exprime le couplage électron-phonon. L'énergie de réorganisation est le résultat, d'une part, de contributions *intramoléculaires* (ou locales), c'est-à-dire le changement de géométrie de la molécule, et d'autre part des contributions *intermoléculaires* (ou non locales) c'est-à-dire le changement de polarisation des molécules adjacentes^[33]. Le couplage local électron-phonon produit une modulation des énergies des orbitales moléculaires (LUMO pour les électrons, HOMO pour les trous) par des vibrations de la molécule. Pour leur part, les interactions non locales produisent une modulation du couplage électronique entre des molécules adjacentes par des vibrations du réseau. Alors que les interactions non locales jouent un rôle dans le transport de charge, ce sont les interactions locales qui sont importantes pour le transfert de charge^[33]. C'est pourquoi sur la figure 2.7, l'énergie de réorganisation est la différence entre l'énergie du produit à la position d'équilibre du réactant et à la position d'équilibre du produit. L'énergie de réorganisation interne varie typiquement de 50 à 500 meV^[26]. Finalement, la barrière de potentiel est l'énergie d'activation, donc la différence d'énergie entre le minimum du réactant et l'intersection des deux courbes de potentiel. On peut l'exprimer en terme de l'énergie de réorganisation et l'énergie libre de Gibbs^[34] :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} . \quad (2.11)$$

Les états initial et final interagissent ensemble via un couplage électronique, qui est une indication de la « facilité » du transfert d'électron d'une molécule à l'autre. Dans une représentation à un électron, le couplage électronique est l'intégrale de transfert entre les deux orbitales impliquées, V_{if} . Ce couplage électronique dépend du recouvrement des orbitales des états initial et final, et donc de la position relative du donneur et de l'accepteur^[35]. Si V_{if}^2 est grand, le couplage ouvre un gap au point d'intersection des deux courbes de potentiel. Conséquent, on peut passer d'un état à l'autre, c'est-à-dire effectuer le transfert de charge, sans quitter la courbe de potentiel du bas : ceci constitue la limite adiabatique. Cependant, si V_{if}^2 est petit, le gap est petit par rapport à $k_B T$ et le transfert de charge se produit de façon non-adiabatique, c'est-à-dire qu'il y a une perte d'énergie associée à ce processus. C'est sur le cas de figure non-adiabatique que s'appuie la théorie de Marcus. En effet, le couplage faible entre les états initial et final permet d'utiliser la théorie des perturbations pour calculer le taux de transition, à la manière de la règle d'or de Fermi. Le résultat d'un tel traitement donne le taux de transfert de charge suivant^[26] :

$$k = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) V_{if}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \right) \exp \left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda kT} \right) , \quad (2.12)$$

où V_{if} est le couplage électronique entre les états initial et final, λ est l'énergie totale de réorganisation associée au processus de transfert de charge, ΔG^0 est l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) de la réaction, T est la température et k est la constante de Boltzmann.

Le facteur exponentiel, correspondant au facteur de Franck-Condon, prédit que le taux de transfert augmente avec $-\Delta G^0$ jusqu'à ce qu'il soit identique à l'énergie de réorganisation λ . C'est d'ailleurs lorsque $-\Delta G^0 = \lambda$ que la réaction est la plus efficace car elle n'a plus de barrière d'activation ($\Delta G^\ddagger = 0$). Étrangement, si $-\Delta G^0$ augmente au-delà de λ ($\Delta G^0 > \lambda$), le taux de transfert va en diminuant : c'est un fait observé expérimentalement et qui porte le nom de « région de Marcus inversée ».

Les taux de dissociation et de recombinaison

L'efficacité de la séparation de charge repose sur la compétition cinétique de différents processus et il est important de comprendre la thermodynamique de la séparation et de re-

combinaison de charges à l'interface. Deux taux sont particulièrement importants : le taux de séparation d'un état CT chaud en porteurs libres (k_{CS}) et le taux de relaxation vibrationnelle de l'état CT chaud vers l'état CT froid (k_{VR}).^[36] Si $k_{CS} > k_{VR}$, alors l'électron échappe à l'attraction coulombienne et l'état CT se dissocie complètement. À l'inverse, si $k_{VR} > k_{CS}$, le CT* se relaxe vers CT₁, résultant en un état encore plus lié, et donc plus difficile à dissocier. Ces taux sont établis grâce à la théorie de Marcus, qu'on a utilisé précédemment pour calculer le taux de transfert de charge (voir équation 2.12). En principe, l'électron peut encore s'échapper de l'état CT₁ pour aller vers CS, mais ce processus est en compétition avec d'autres, tels que la recombinaison (radiative ou vibrationnelle) vers l'état fondamental S₀, ou la relaxation vers un état triplet du donneur (ou de l'accepteur) si cet état est de plus basse énergie que le CT₁.^[36] À leur tour, les excitons triplets peuvent soit se relaxer vers l'état fondamental S₀ radiativement (phosphorescence) ou non-radiativement, ou bien s'annihiler deux par deux pour former un exciton singulet S₁ et l'état fondamental S₀^[28].

Les types de recombinaison

On distingue deux types de recombinaisons dans les cellules solaires organiques : géminal et non-géminal. La recombinaison géminal, c'est-à-dire la recombinaison d'un électron et d'un trou provenant à l'origine du même exciton singulet, peut se produire de deux manières : soit l'état CT se recombine, soit l'état CT se dissocie mais le trou et l'électron restent confinés spatialement dans le même domaine et finissent par se recombiner ensemble. Ce type de recombinaison est généralement très rapide (100 ps–100 ns^[24]). Les charges qui se recombinent ainsi ne contribuent pas au courant, ce qui constitue une perte d'efficacité pour la cellule solaire. Pour sa part, la recombinaison non-géminal se produit lorsque deux porteurs libres, provenant à l'origine de deux excitons singulets différents, se recombinent. Ce type de recombinaison est généralement plus lent (ns–ms^[24]) que la recombinaison géminal. On distingue deux cas de figure : la recombinaison de type Langevin et de type Shockley-Read-Hall. La recombinaison de type Langevin, qui est limitée par diffusion, consiste en des porteurs libres qui se lient lorsque leur distance est inférieure à leur rayon de capture et ainsi forment un état CT qui se relaxe par la suite vers l'état fondamental. Pour sa part, la recombinaison de type Shockley-Read-

Hall consiste en la capture successive des porteurs dans des pièges, qui sont des états de basse énergie à l'intérieur du gap dûs à des défauts ou des impuretés. Fait intéressant, les charges qui se recombinent de façon non-géminal contribuent au courant. En effet, le courant électrique est un flux d'électrons en mouvement, et la contribution de deux charges opposées provenant de deux endroits différents ne s'annule pas complètement, contrairement à la recombinaison géminal où le trou et l'électron proviennent du même endroit.

2.4.4 Point de vue électrostatique : dissociation assistée par champ électrique

L'idée que les paires électron-trou fortement liées se dissocient sous l'action d'un champ électrique local a été énoncée par Arkhipov et coll. d'abord dans le contexte de séparation intrachaîne^[30] puis dans des mélanges D/A ^[37]. Leurs calculs, bien que démontrant qualitativement le bien-fondé de leur modèle, demandaient que la masse effective du trou soit beaucoup plus petite que la masse de l'électron libre, une condition irréaliste pour des polymères conjugués. Il s'est avéré qu'ils avaient fait une erreur en posant la géométrie de leur modèle, lequel a été reconfirmé récemment par Wiemer et coll.^[38], qui ont calculé des masses effectives beaucoup plus réalistes. De plus, des preuves expérimentales^[39] et computationnelles^[40] confirment la formation de couches de dipôles à l'interface D/A , renforçant la pertinence du modèle de Arkhipov. Examinons donc ce modèle où la formation de dipôles répulsifs à l'interface aide à la séparation de charges. Si les molécules ne sont pas identiques, ce qui est notre cas d'intérêt aux hétérojonctions de type-II, la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO promeut un transfert de charge partiel entre les molécules, ce qui cause un dipôle électrique considérable au travers de l'interface.

Géométrie du modèle Il n'y a pas que les excitons qui peuvent créer des états à caractère de transfert de charge. Un donneur et un accepteur dans le noir, autrement dit dans leur état fondamental, développent des dipôles à l'interface. Ces dipôles créent un champ électrique à l'interface qui peut favoriser ou défavoriser la séparation d'une paire électron-trou. Considérons la géométrie du problème illustrée à la figure 2.8. Les chaînes de polymères donneurs sont

alignées dans la même direction et empilées les unes sur les autres avec un espacement régulier de c . Les molécules acceptrices forment un motif régulier à l'interface et sont situées à une distance b de la chaîne la plus proche. On pose dans ce modèle que les dipôles forment une ligne le long de l'interface et sont espacés régulièrement par une distance a . Lorsque le transfert de charge de l'exciton singulet se produit, l'état CT ainsi créé à l'interface se trouve à mi-chemin entre deux dipôles, donc à une distance $a/2$ des deux dipôles voisins. C'est là une des améliorations que Wiemer a fait à propos du modèle de Arkhipov, qui considérait à l'origine une distance de a entre l'état CT et les dipôles voisins. Les dipôles peuvent être plus ou moins forts et leur module est exprimé par αe . De plus, le modèle de Arkhipov présume que les dipôles sont immobiles, l'électron transféré est immobile, et le trou peut bouger le long de la chaîne de polymère (en l'absence de dipôles qui l'en empêchent). Notons que cette situation est le contraire de ce qu'on a considéré précédemment où le trou était immobile et l'électron bougeait.

Calcul de l'énergie Le modèle d'Arkhipov repose sur une idée toute simple : trouver les conditions pour lesquelles il est énergétiquement favorable pour le trou de s'éloigner de l'interface. Il faut donc trouver l'énergie totale du trou sur la chaîne la plus proche de l'interface (chaîne # 1) et sur sa voisine (chaîne # 2), puis les comparer. L'énergie potentielle du trou contient deux contributions : le puits de potentiel coulombien produit par son électron jumeau

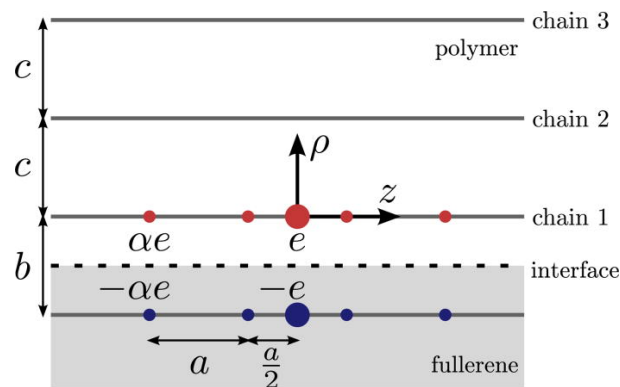


FIGURE 2.8: Géométrie du problème de dissociation d'état CT assistée par champ électrique. a est la distance entre les dipôles, b est la longueur d'un dipôle, c est la distance entre les chaînes, αe est la magnitude des dipôles, z est la direction parallèle aux chaînes et ρ est la direction perpendiculaire aux chaînes. Tiré de Wiemer et coll. (Réf. 38).

de l'autre côté de l'interface, puis le champ électrique produit par la ligne de dipôles. Cette énergie potentielle dépend du nombre de dipôles voisins qui sont considérés. Arkhipov tenait compte de seulement quatre dipôles, tandis que Wiemer et coll. ont fait des calculs de convergence sur N dipôles et ont conclu qu'une vingtaine était plus appropriée. L'énergie potentielle s'exprime ainsi^[38]

$$E_p(z, \rho) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa} \left[\frac{-1}{\sqrt{(\rho+b)^2 + z^2}} + \sum_{n=-N/2}^{N/2-1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\rho^2 + (z - [n + 1/2]a)^2}} + \frac{(-\alpha)}{\sqrt{(\rho+b)^2 + (z - [n + 1/2]a)^2}} \right) \right], \quad (2.13)$$

où z est la coordonnée du trou le long de la chaîne de polymère, ρ est la coordonnée perpendiculaire à l'interface et N est le nombre de dipôles considérés. Ainsi, une fois qu'on a calculé l'énergie potentielle du trou, on peut trouver son énergie cinétique. En effet, ce potentiel forme un puits dans lequel le trou oscille. On peut donc calculer une énergie cinétique minimale E_k d'oscillation de point-zéro, ce qui introduit également la masse effective du trou m_h dans le problème^[38] :

$$E_k(\rho) = \frac{\hbar}{2\sqrt{m_h}} \sqrt{\left. \frac{d^2 E_p(z, \rho)}{dz^2} \right|_{z=0}}. \quad (2.14)$$

L'énergie totale du trou est bien sûr la somme de son énergie cinétique et potentielle centrée sur la position du trou : $E_t = E_k + E_p(z=0, \rho)$. Ainsi, l'énergie totale du trou se trouvant sur le polymère à l'interface est $E_t^{(1)} = E_t(\rho=0)$ et celle du trou se trouvant sur le polymère voisin est $E_t^{(2)} = E_t(\rho=c)$. En utilisant le critère pour la dissociation de l'état CT ($E_t^{(1)} > E_t^{(2)}$), Wiemer et coll. démontrent que toute masse effective plus petite que celle de l'électron libre suffit pour que la séparation spatiale du trou et de l'électron soit favorable énergétiquement, même pour des dipôles de faible magnitude ($\alpha = 0.1$). En fait, la masse effective « limite » dépend beaucoup du module des dipôles. Par exemple, si $\alpha = 0.2$, alors la masse effective du trou m_h doit être au maximum $5.25 m_e$, alors que $m_h < 604 m_e$ pour $\alpha = 0.4$.

Implications du modèle d'Arkhipov Le modèle d'Arkhipov est intéressant, car il souligne d'une part que l'ordre cristallin est important à l'interface, et d'autre part que le paysage

électronique à l'échelle atomique est crucial pour la photogénération de porteurs. Dans ce cas, tout désordre à l'interface est contreproductif car il va détruire la barrière de potentiel des dipôles qui favorise la séparation de charge.^[37] D'un point de vue technologique, le modèle d'Arkhipov pose une limite inférieure à la concentration d'accepteur, car il doit y en avoir assez pour former une couche cristalline à l'interface. En effet, Arkhipov note qu'à faible concentration d'accepteur ($< 5\%$) le transfert de charge est efficace (tel qu'observé par l'extinction de la photoluminescence du donneur), mais l'efficacité de génération de porteurs est très faible ($\approx 10^{-3}$). L'efficacité de photogénération de porteurs peut augmenter au-delà de 70% (à une énergie de photon donnée) lorsque la concentration d'accepteur est grande. Ceci est une indication que la morphologie du mélange D/A est très importante pour la dissociation de l'état CT en porteurs de charge.

2.5 Conclusion

Les polymères conjugués, grâce à la délocalisation de leurs électrons π sur plusieurs atomes adjacents, jouissent d'une conductivité électrique suffisante et de propriétés optiques adéquates pour être utilisés dans des dispositifs photovoltaïques. Ces polymères absorbent la lumière, ce qui crée une quasi-particule nommée exciton qui migre par mécanisme Förster (interaction dipôle-dipôle) vers une interface avec une molécule ayant des niveaux d'énergie plus bas. Il se produit alors un transfert de charge à cette interface entre le matériau donneur d'électron et accepteur d'électron. L'état à transfert de charge ainsi créé peut avoir divers degrés de caractère excitonique (recouvrement d'orbitale entre le trou et l'électron) et de caractère ionique (séparation de charge).

D'un point de vue thermodynamique, cet état à transfert de charge peut se dissocier complètement si l'alignement des niveaux électroniques provoque une chute de potentiel plus grande que l'énergie de liaison. Ceci est possible si l'énergie de l'état où les charges sont complètement séparées se trouve sous le niveau de l'état CT (comme illustré à la figure 2.6), ou encore si l'énergie cinétique gagnée par la dissociation de l'exciton singulet en état CT est assez grande pour que les charges s'éloignent hors de portée de leur rayon de capture (mécanisme de Onsager).

D'un point de vue cinétique, la dissociation de l'état CT en porteurs libres est en compétition avec la recombinaison de l'état CT. Le premier phénomène dominera seulement si le taux de dissociation est plus rapide que le taux de recombinaison. Le taux de recombinaison se calcule à partir de la théorie de Marcus semi-classique, qui considère le taux de transfert d'un puits de potentiel à un autre en fonction de l'énergie libre de Gibbs, de l'énergie de réorganisation et du couplage électronique entre les états initial et final. Ces effets cinétiques sont importants et peuvent dominer la dissociation de charges dans des conditions défavorables d'un point de vue thermodynamique, comme dans la présence d'un état triplet de basse énergie.^[41]

D'un point de vue électrostatique, la formation de dipôles électriques à l'interface du donneur et de l'accepteur peut créer des conditions pour lesquelles il est énergétiquement favorable pour le trou de s'éloigner de l'interface. Un modèle développé originalement par Arkipov souligne l'importance de l'ordre cristallin à l'interface pour que ces conditions favorables aient lieu.

Les mécanismes de base présentés dans ce chapitre permettent de comprendre en termes généraux la séparation de charges dans les semiconducteurs organiques. Pourtant, il existe de nombreuses exceptions à ce qui a été présenté ici. En effet, la séparation de charges ultrarapide, en moins de 100 femtosecondes, défie la théorie de Marcus semi-classique. Dans ce cas, un traitement quantique tenant compte d'une superposition d'états est de mise.^[42] De plus, les domaines non cristallins formés d'un mélange intime entre le polymère et le fullerène ont été initialement ignorés par la communauté, mais il s'avère qu'ils pourraient être importants pour la séparation de charges. Ceci n'est que la pointe de l'iceberg, et les développements récents en matière de séparation de charges sont présentés en plus de détails au chapitre suivant.

Chapitre 3

CHARGE PHOTOGENERATION DYNAMICS IN POLYMER SOLAR CELLS

Françoise Provencher¹, David Beljonne², Jean-Luc Brédas^{3,4} and Carlos Silva^{1,5}

¹*Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3J7, Canada*

²*Chemistry of Novel Materials, University of Mons, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgium*

³*Center for Organic Photonics and Electronics and School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA*

⁴*Department of Chemistry, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia*

⁵*Visiting Professor (Experimental Solid State Physics), Department of Physics, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, United Kingdom*

Submitted to *Nature Materials*

3.1 Introduction

The design and fabrication of solar cells in which at least one of the active components is a π -conjugated polymer has made tremendous progress over the last five years. Power conversion efficiencies in carefully optimised organic solar cells are now reaching values close to the 10% milestone required for realistic technological development.^[43] In spite of these advances, the mechanistic details of photocarrier generation in such devices remain the subject of vivid debate with part of the discussion revolving around the notion that the small dielectric screening in organic semiconductors can facilitate electrostatic attraction between opposite charges over relatively long distances. This Coulomb attraction should hinder the generation of charge photocarriers, limiting photocurrent and hence power conversion efficiency. However, the high internal quantum efficiency of some systems^[13] indicates that charge separation can be efficient. The last few years have witnessed vigorous activity centred around the characterisation of charge photogeneration processes in polymer-based solar cells that has triggered both better fundamental understanding and improved device performance. In this Progress Report, we seek to consolidate the rapidly evolving literature and to provide a perspective on outstanding issues. Delocalised “hot” charge-transfer states have been in the limelight of recent research concerning charge separation in organic heterojunctions; we will compare work focusing on the role of these non-equilibrium dynamics with that on near-equilibrium, electric-field-assisted processes.

An established view of organic semiconductor materials is that primary photoexcitations are excitonic in nature with binding energies that are at least one order of magnitude higher than thermal energy at room temperature.^[44] The efficiency of organic solar cells thus depends critically on charge-separation processes at heterojunctions between electron donor (D; typically a π -conjugated polymer or oligomer) and acceptor (A; typically a fullerene derivative) molecules. Such donor-acceptor heterojunctions are required to produce a driving force to dissociate excitons into charge pairs. However, the weak Coulomb screening between electrons and holes renders, in principle, full charge separation energetically challenging. A significant number of reviews summarise the many processes that are understood to drive charge separation. Specifically, Brédas et al.^[45] and Clarke et al.^[24] have presented thorough overviews

of the optical and electronic processes in organic photovoltaic diodes, with the former placing an emphasis on theoretical aspects, and the latter on the description of experimental developments. Furthermore, Pensack and Asbury^[46] have provided an in-depth discussion of hot exciton dissociation and the need for a nonadiabatic description of charge generation processes. More recently, Monti^[47] and Beljonne et al.^[26] have reviewed the electrostatic aspects related to charge transfer and the presence of dipoles at heterojunctions, while Zhao and Liang^[48] discussed basic theoretical aspects of charge dissociation. On the experimental side, Credgington and Durrant^[49] focused on the impact of non-geminate charge recombination on open-circuit voltage, while Piliego and Loi^[50] addressed charge-transfer states in polymer:fullerene systems from a spectroscopic point of view. This was echoed by Chuang and Burda^[51], who emphasised the contribution of femtosecond time-resolved laser spectroscopy to unveil the dynamic properties of charge carrier in semiconductor nanomaterials. Also, Janssen and Nelson recently published a review discussing the factors that limit solar cell efficiency.^[52] While this list is by no means exhaustive, it provides a glimpse of the breadth of recent activity to resolve the mechanistic understanding of charge separation processes in organic semiconductor heterojunctions.

3.2 Charge-transfer states in organic heterojunctions

We begin our discussion by defining charge-transfer (CT) states that can be viewed as the manifold of charge-pair states produced by initial electron transfer from the polymer donor to the acceptor. Quantum mechanically, CT states are a mixture of exciton ($|D^*A\rangle$ and $|DA^*\rangle$) and charge separated states ($|D^+A^-\rangle$ and $|D^-A^+\rangle$), whose wavefunctions can be represented as a linear superposition of those states, see Eq. 4 in Ref. 26, where $|DA\rangle$ represents the ground state:

$$\psi_{CT} = a|D^+A^-\rangle + a'|D^-A^+\rangle + b|DA\rangle + c|D^*A\rangle + c'|DA^*\rangle \quad (3.1)$$

CT excitons can be created directly (via below-gap excitation from the ground state) or by electron transfer at the heterojunction. In the context of solar cells, the probability is higher to form the CT exciton indirectly via dissociation of the singlet exciton in the polymer donor

(or the acceptor) due to the higher oscillator strength of intrachain transitions. The excess energy from the singlet exciton is transferred to the CT state, making it initially ‘hot’ before it relaxes to the lowest lying CT state on picosecond timescales. These ‘cold’ CT states are more excitonic in character than their hot counterparts. They appear as red-shifted features in the luminescence spectrum with respect to intrachain excitons in the polymer^[29;53;54;55] and display lifetimes from sub-nanosecond in polymer:fullerene heterojunctions^[56] to tens of nanoseconds in polymer:polymer systems.^[57] In some instances, their photoluminescence can be detected for hundreds of nanoseconds after the initial photoexcitation^[58], since they can be continuously repopulated by long-lived non-emitting geminate polaron pairs, as was demonstrated for PCDTBT:PC₇₀BM.^[59] Geminate recombination on a similar timescale was subsequently reported for PCPEHTT:ICBA^[60], suggesting that slow geminate recombination processes could be a feature of polymer:fullerene blends.

An important source of debate over the last two years has centred on the role of non-equilibrium (‘hot’) CT states versus relaxed CT states in photocarrier generation mechanisms. Especially in the case of polymer:polymer blends, charges can be trapped once the CT excitation relaxes to its equilibrium state since their binding energy can be significant^[61], on the order of 0.3 eV.^[28] Such values are consistent with the hundreds of meV found through calculations for a hydrogenoid electron-hole system^[20] and of similar order as intrachain exciton binding energies. While it has been reported that photocarriers can be produced by dissociation of relaxed CT excitons in PCPDTBT:PCBM^[62] and P3HT:Si-nanoparticles^[63], the efficiency of this process has been questioned by many researchers. In fact, Pensack and Asbury proposed that the source of excess energy required to overcome the Coulombic attraction in CN-MEH-PPV:PCBM derives from the excess energy provided by the electron-transfer reaction rather than from the thermal bath.^[64] It has been proposed that hot CT states present a lower binding energy^[20], are more delocalised^[65] and more mobile^[66], such that they are in principle candidate precursors for free carriers in some D/A systems. Indeed, early work by Morteani et al. conveyed that photocurrent arises from the dissociation of geminate polaron pairs (hot CT state) and not the exciplex (cold CT state).^[29] It thus becomes critical in the context of photocarrier generation to understand the factors influencing the branching between charge

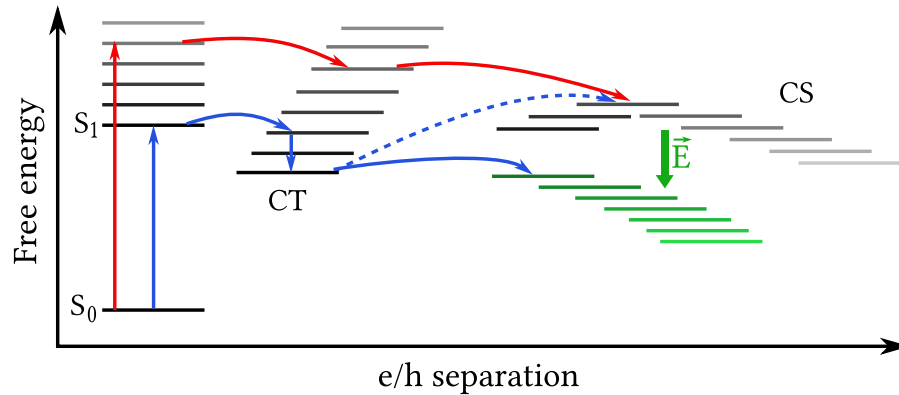


FIGURE 3.1: Energy state diagram showing two pathways for charge separation: the hot process (red arrows) and the cold process (blue arrows). Charge separation from the relaxed CT state is endergonic (blue dashed line), but can be exergonic if the local electric field (green) at the donor-acceptor interface is favourable. When the entropy effects are non-negligible, the ordinate is the Gibbs free energy.

separation and CT-state relaxation and the possibility of charge separation from cold CT states.

The branching dynamics can be observed directly in two-step pump-push experiments, where re-exciting the cold CT exciton with IR laser pulses to create hot CT exciton enhances the photocurrent.^[67;68] Recent work by Bakulin et al.^[68] on many relevant D/A photovoltaic blends pinpoints that free charge generation might be mediated by increased electronic delocalisation in higher-lying states. This work was followed by another pump-push photocurrent study emphasising the role of the excess energy of the hot CT state.^[69] The work of Dimitrov et al. on a low-band-gap polymer:fullerene bulk heterojunction provides evidence that the yield of bound charges increases as the amount of excess energy initially put into the exciton decreases. Combined with internal quantum efficiency (IQE) measurements, where photocurrent is enhanced at higher excitation energies, these findings support the view that the excess energy of the singlet exciton is transferred to a hot CT state, which in turn successfully dissociates into free carriers. Whether the hot CT state is formed by electron transfer from the donor to the acceptor or by hole transfer from the acceptor to the donor does not matter, as the nature and dynamics of the generated CT states are similar in both mechanisms.^[70] An illustration of the charge separation mechanism is given in Fig. 3.1.

3.3 Observing hot CT excitons in real-time

Hot CT states do not stay hot for very long - they quickly relax to the cold CT state on picosecond timescales,^[65] hence the need for ultrafast probes of this relaxation process. The use of experiments employing ultrashort laser pulses provide the time-resolution needed to unravel these dynamics. Zhu and co-workers recently published a real-time view of hot interfacial CT excitons in copper-phthalocyanine (CuPc)/fullerene bilayers via a time-resolved two-photon photoemission (TR-2PPE) experiment, which measures the population and energetics of excitonic states.^[65] In TR-2PPE, a first pulse is absorbed by the donor, leading to the creation of a singlet exciton. After a controlled time delay, a second pulse ionises the exciton and the kinetic energy of the photoelectron is analysed. The nature of the ionised exciton can be the singlet (S1) on the donor, or the charge-transfer (CT) exciton created by the partial dissociation of the singlet, or the triplet (T₁). This technique allows to track the state energy and population (via the intensity) as the electron is excited, transferred, and relaxed. Combined with non-adiabatic mixed quantum mechanics/molecular mechanics simulations, it allows the assignment of the photoexcitations, distinguishing between CT, T₁, S₁, and free charges. Similar quantum-dynamical simulations have been performed earlier by Tamura et al.^[71] to assess the role of electron-vibration coupling in the charge-transfer processes at bulk polymer heterojunctions. The resulting time-resolved photoemission map, depicted in Fig. 3.2, indicates that for initial excitation on CuPc, hot CT excitons are formed in < 100 fs (the instrumental response), corroborating the findings of Dutton et al.^[72] in a previous TR-2PPE experiments. This is followed by energetic relaxation to the cold CT state on a picosecond time scale. For donor-acceptor blends where the cold CT dissociation is improbable, the charge separation should occur while the CT is still hot, therefore the relaxation time imposes a fundamental limit for the charge separation rates. For this reason, the direct experimental observation of the relaxation time of the hot CT state to the cold CT state, namely 1-2 ps in CuPc/fullerene, is significant for the understanding of charge separation mediated by hot CT excitons.

In general, the energy of the absorbed photon above the optical gap is regarded as wasted as heat. However, Lanzani and co-workers recently reported that the excess energy of the photon can actually be beneficial in certain organic solar cells, as it increases the likelihood of the

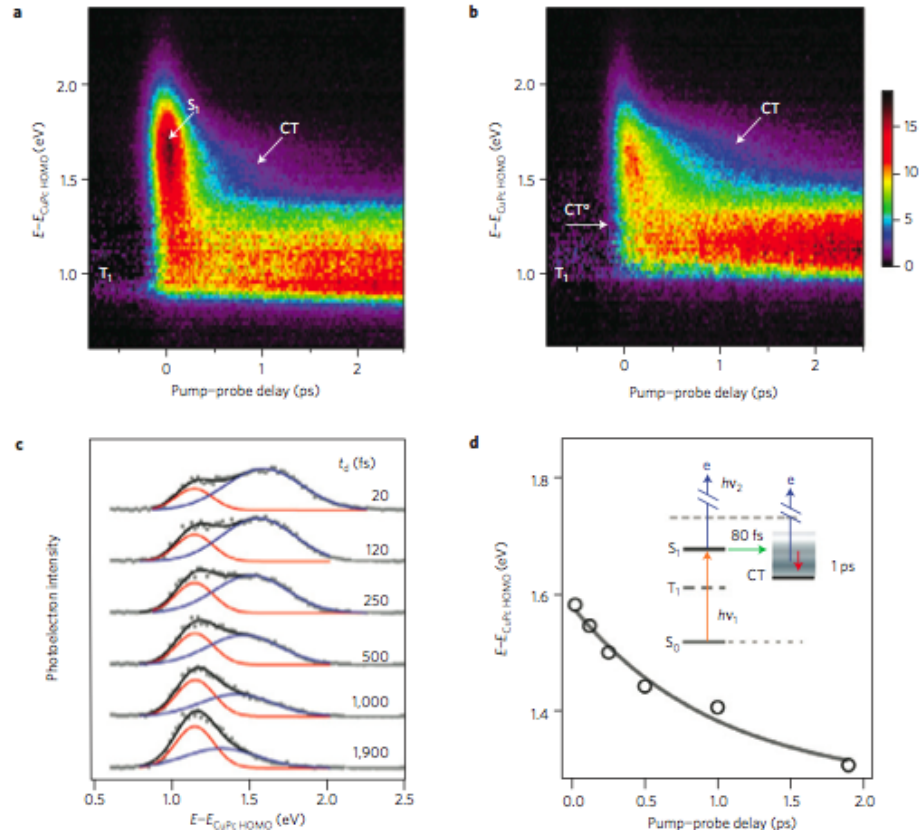


FIGURE 3.2: (Reproduction used with permission from Ref. 65) TR-2PPE spectra of D/A interfaces showing hot CT excitons. (a) Pseudo-colour plot of TR-2PPE spectra of monolayer CuPc on C₆₀. (b) Pseudo-colour plot of TR-2PPE spectra of monolayer C₆₀ on CuPc. Note the different energetic cutoff in signal between a and b due to the difference in workfunction. (c) 2PPE spectra (dots, vertical cuts of b) at the indicated pump-probe delay times (± 20 fs). The red and blue curves are components in double-Gaussian fits (black) to the data. (d) The position of the CT state (circles) as a function of pump-probe delay. The solid curve is a single exponential fit that gives a total energy relaxation of 0.30 ± 0.05 eV and a decay time constant of 1.0 ± 0.2 ps. Inset: Schematic showing the 2PPE process where $h\nu_1$ (orange arrow) populates the S₁ exciton in CuPc, followed by electron transfer (green arrow) from CuPc to C₆₀ to form the hot CT exciton and subsequent CT exciton cooling (red arrow). The second photon $h\nu_2$ (blue arrow) ionizes the state along the dynamic pathway for detection. The energy scale here is the ionization energy of excitonic states, where the ionization energies of CuPc S₁ and T₁ lie at 1.7 and 1.0 eV above that of S₀, respectively. The bottom of the CT state lies 0.1–0.2 eV above that of CuPc T₁.

primary excitation to generate a free charge carrier.^[73] Indeed, the IQE curve of an efficient low-bandgap polymer:fullerene (PCPDTBT:PCBM) cell (see Fig. 3.3b) shows that this excess energy helps to create additional photocurrent per absorbed photon, a clear sign that excess energy increases substantially the chances of the singlet exciton to ultimately successfully dissociate into charge carriers. (Note, however, that Armin et al.^[74] and Scharber^[75] challenge the IQE measurements of Grancini et al., and argue that if optical effects are accounted for rigorously, the IQE spectrum does not show evidence of contribution from high-energy photoexcitations in photocarrier generation. Grancini et al.^[76] maintain that in devices with lateral geometry, where many of the optical cavity effects that are possible in vertical devices would not be present, the higher IQE at high photon energies is reproduced.) The description given by Grancini et al. is consistent with the earlier work of Köhler et al.^[77] on MEH-PPV, who resolved the photocurrent quantum yield associated with distinct electronic transitions to a series of excited states differing in electron-hole radii. To help understand the mechanism, Grancini et al. turned to a transient absorption spectroscopy method. An ultrashort (sub-20 fs) excitation ‘pump’ pulse creates a singlet exciton on the polymer, whose electronic state (S1, S2 or S4) is chosen selectively by the wavelength of the pump pulse. Then, a second pulse probes the change in transmission of the sample induced by the pump pulse, which reveals the excited species present in the system, such as CT states and polarons. These excited species can be studied selectively by tuning the wavelength of the probe pulse. The resulting data reveal the time constants for the different processes that lead to the creation of polarons (see Fig. 3.3a). Simply put, the hotter the donor’s singlet exciton, the faster it fully dissociates into polarons via hot CT excitons, rendering the charge dissociation channel more efficient and enhancing the IQE by absorption of high-energy photons. The authors attribute these faster kinetics to a higher degree of delocalisation of the hot CT with respect to the relaxed ones,^[73] which is consistent with the quantum mechanical calculations presented by Bakulin et al.^[68]; alternatively, in view of the earlier of Köhler et al.,^[77] the higher-lying excited states on the donor could themselves present wavefunctions where the electron and hole become separated. It should also be noted that the photoexcitation density in many ultrafast experiments is far higher than 1 sun (100 mW/cm²) at steady state. Therefore, the effects of second order

relaxation dynamics are difficult to rule out.

The work of Grancini et al.^[73] and Jailaubekov et al.^[65] are two examples of how time-resolved experiments can help understand processes that could prove to be an important pathway to generate free charges acting as photocarriers in a solar cell. If this pathway is important, fundamental questions remain concerning the mechanism of charge separation from such hot states, particularly the role of quantum coherence and its relationship to spatial coherence and effective binding energies.

3.4 How general is the contribution of hot CT dissociation in photocarrier generation?

The enhancement of photocurrent generation via hot CT excitons is not universally accepted as a primary mechanism and could be system-specific. In particular, other mechanisms involving dissociation of relaxed CT states are invoked even at room temperature. For instance, Lee et al. studied two D/A systems, namely P3HT:PCBM and MDMO-PPV:PCBM, where the IQE curve did not show any improvement at higher photon energy.^[78] They concluded that hot-exciton dissociation is not an important pathway for photocarrier generation. Later experiments by Bakulin et al.^[68] on the same polymer-fullerene materials indicated a modest photocurrent increase (<6%) and subnanosecond CT-state lifetimes, showing that CT states are present in this system, although they might not play a major role. Similarly, van der Hofstad et al. show with EQE measurements and photo-CELIV (a method where a short light pulse is used to generate carriers which are extracted by applying a voltage ramp at a variable delay after the excitation pulse) that enhanced charge generation in P3HT:PCBM with above-gap photoexcitation is negligible.^[79] Yost et al. study of H2Pc/PTCBI via combined quantum mechanics/molecular mechanics techniques suggests that thermally relaxed CT states can break up easily due to competition between the decreased dielectric screening at the interface and the Coulomb attraction, the first increasing and the second decreasing the CT energy.^[80] It could thus be possible for bound interfacial CT states to dissociate in a barrierless fashion without involving hot CT states. This leaves the question open: which D/A systems

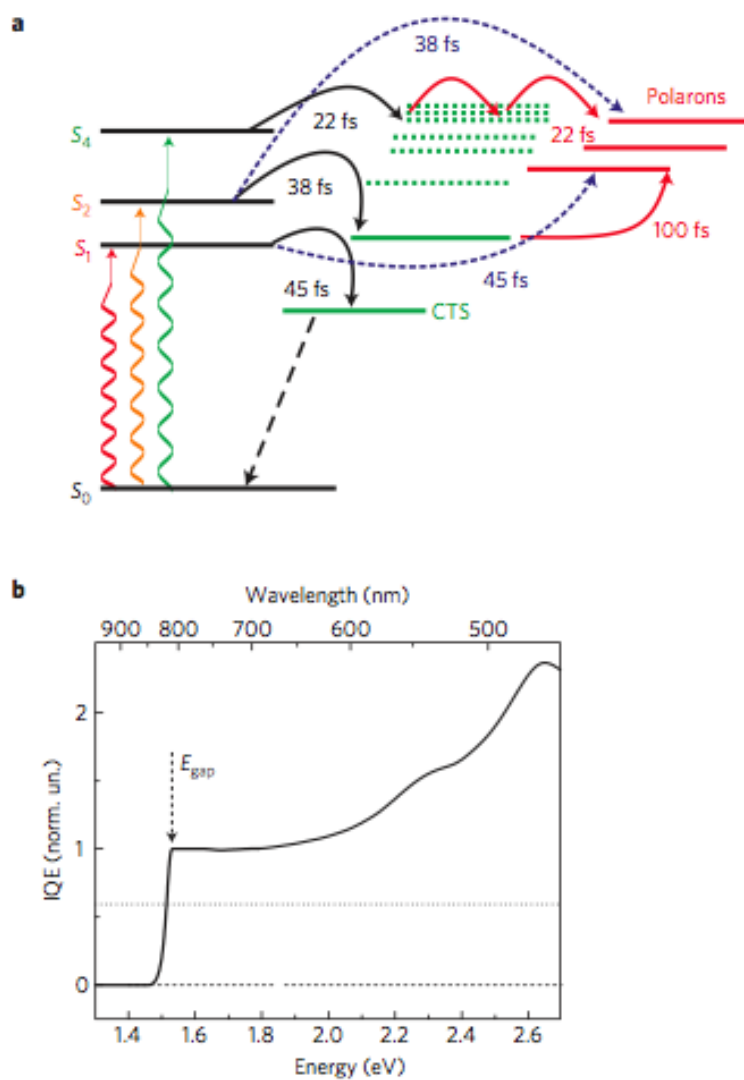


FIGURE 3.3: (Reproduction used with permission from Ref. 73): (a) Schematic Jablonski diagram illustrating different pathways of polaron generation via hot exciton dissociation. (b) Internal quantum efficiency of a PCPDTBT/PC₆₀BM device.

benefit from hot CT excitons and why? In addition to hot CT states, photocarrier generation can take advantage from the complex interplay of an array of other mechanisms, such as delocalisation, disorder, interface dipoles, favourable kinetics, and importantly entropy factors (see below). Perhaps some polymers with high hole delocalisation make very delocalised CT states as well, favouring the hot CT exciton dissociation process, while other types of systems benefit more strongly from other mechanisms.

Even if the contribution of entropy to the free energy of charge separation is neglected, a favourable electrostatic gradient at the interface can help dissociation when the combination of the Coulombic attraction between the electron and the hole with this gradient makes the effective binding energy of the cold CT state lower than kT . This local electric field has many contributions. For instance, some systems may have trapped charges or ground-state charge transfer at the interface. Also, the asymmetry in the electronic polarisability leads to a dynamic polarisation in some systems. In fact, some contributions are always present as they result from the structure of heterojunctions. Structural disorder always contributes to the local static electric field, as a result of the lattice mismatch between the donor and the acceptor, and so is the asymmetry in the electronic structure: the influence of an additional dipole layer or the uncompensated quadrupolar field at pentacene/ C_{60} ^[40] are good examples of this electrostatic effect. Indeed, dipoles at the interface between the donor and the acceptor create an electric field that can be strong enough to dissociate the molecular exciton and can lead to the direct dissociation of the molecular excitons, without the need for an intermediate hot CT state.^[81] The basic model for describing this process^[37;38] found experimental support^[82] and was recently revisited with more physical detail.^[26] The particular case of P3HT:PCBM was investigated by McMahon et al. using a combination of classical and quantum simulation methods.^[83] In that model, the increased disorder of the P3HT chains near the interface builds a repulsive potential barrier that prevents charge recombination. Other means of preventing charge recombination at the interface include doping the device active layer with spin 1/2 radical galvinoxyl, which improves modestly P3HT:PCBM devices efficiencies by suppressing polaron pair recombination.^[84]

A number of investigations suggest that delocalisation, either from the large conjugation

length of the polymer donor^[63;85] or the crystallinity of the fullerene acceptor^[86;87], can, in some systems, play a more important role than excess energy of the CT state when it comes to charge dissociation. (Note however, that the exciton spatial coherence at equilibrium, even in microcrystalline materials is understood to only span a few polymer chains at most, but may be high along chain backbones.^[88]) Delocalisation can be dynamic as well: the initial higher delocalisation following excitation in the second absorption band of PCDTBT explains the increased yield of photogenerated charges^[89], at least under the conditions of these high-fluence ultrafast experiments. The static delocalisation is a direct consequence of the energetic landscape order or disorder at the molecular level. On the one hand, order is desirable to enhance delocalisation; on the other hand, disorder at the interface has been shown to minimise charge recombination from the CT state.^[90] This disorder broadens the density of states (DOS), which can help the CT state to dissociate when relaxing further into the DOS.^[91] The static disorder likely influences the probability of accessing CT states favourable for charge separation.^[70] Importantly, it has been shown that the change in entropy decreases the Coulomb barrier for charge separation in materials with dimensionality higher than 1D.^[92] Gregg et al. propose this could be the reason why C₆₀ derivatives, that are truly 3D systems (as opposed to the 1D or 2D character of most organic semiconductors), might be so efficient.

The kinetics of the interfacial processes are paramount for efficient charge separation because other processes, such as charge recombination, are in direct competition with exciton dissociation and charge separation.^[93] The kinetics of all those processes play a determining role: the faster the process, the more likely and efficient it is. It is possible to tweak, to a certain extent, the rates of interfacial processes by using a thin insulating layer between the donor and the acceptor^[94], which improves the short-circuit current by creating a tunnel barrier that suppresses the CT state recombination and enhances its dissociation.^[95] Even when the state energy offsets are thermodynamically unfavourable, such as in the case of the presence of a lower-lying triplet state, it is possible to dissociate the charges if the kinetics of dissociation are fast enough.^[41]

3.5 Perspective and Conclusion

In this Progress Report, we have highlighted what we consider to be salient progress in the understanding of charge generation processes in organic solar cells in recent years. Progress has been rapid but outstanding issues remain in need of detailed understanding.

A major obstacle on the road to a full comprehension of the charge separation (and charge recombination) mechanism is the poor structural characterisation of the donor-acceptor interface. However, it is critical to establish whether the interfaces are mixed or smooth and the donor/acceptor domains, mixed or pure.^[96] There is currently not a single experimental technique that can provide a molecular-scale resolution of the interface. Thus, a description of the local interfacial packing configurations of the donor and acceptor molecules or chain segments is lacking (an exception is the recent determination of the structure of bimolecular crystals formed when equal molar ratios of PBTTT and PC₇₀BM are mixed^[97]; however, such crystalline films lead to modest solar cell performance).

Variations in the structure of the donor-acceptor interfaces can go a long way in accounting for the variations in the conclusions of the investigations discussed in this Progress Report. Undoubtedly, the development of new experimental techniques that can provide information on molecular-scale ordering at interfaces in organic solar cells, will play a pivotal role in furthering our understanding of the factors determining charge separation. In this context, recent work by Ade and co-workers based on polarised soft X-ray scattering^[98] and by Treat et al. on a technique to measure the diffusion coefficient of deuterated PCBM in P3HT^[99] appear to pave a promising way. With respect to optical probes currently employed to unravel photocarrier generation dynamics, it should be noted that care must be taken to demonstrate that second-order effects such as sequential two-step charge generation is not operative given the high peak intensities characteristic of ultrashort-pulse excitation.^[100] Even in low-average-power experiments, such peak intensities are well over illumination powers under standard solar conditions, and it becomes important to demonstrate that the response scales linearly to such excitation densities.

From this Progress Report, it should be clear that research on charge separation at organic heterojunctions has been thriving over the last few years, but that there is scope for

substantial continued basic research on materials for organic solar cells. Many new types of experimental and theoretical investigations have brought new pieces to what, however, remains an incomplete puzzle.

3.6 Acknowledgements

The work in Montreal was supported by NSERC, the Canada Research Chair in Organic Semiconductor Materials, the Leverhume trust and the FESP. The work in Mons was supported by the European Commission, the Interuniversity Attraction Pole program of the Belgian Federal Science Policy Office (PAI 7/05), Programme d'Excellence de la Région Wallonne (OPTI2MAT project) and FNRS-FRFC. D.B is a FNRS Research Director. The work at Georgia Tech was funded by the Office of Naval Research (Award No. N00014-11-1-0211) and by the Deanship of Scientific Research (DSR) of King Abdulaziz University (Award No. 23-3-1432 / HiCi), which is acknowledged for technical and financial support.

Chapitre 4

Polycarbazole et spectroscopie vibrationnelle

4.1 Introduction

Maintenant les frontières du domaine de la séparation de charge dans les cellules solaires organiques bien établies, nous nous concentrons sur le cas d'un polymère en particulier, le PCDTBT (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], un dérivé de polycarbazole qui fracassa tous les records d'efficacité de conversion de puissance en 2009 en dépassant la barre des 6%^[13].

Ce polycarbazole, synthétisé par Mario Leclerc et son équipe de l'Université Laval, est un copolymère qui alterne des unités de carbazole (donneur d'électron) et de benzothiadiazole (accepteur d'électron) séparés par des thiophènes. Sa structure est illustrée à la figure 4.1. De tous les copolymères de polycarbazole étudiés par l'équipe de Mario Leclerc^[101], c'est le PCDTBT qui a la meilleure mobilité de trous ($1 \times 10^{-3} \text{ V cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$), d'où la meilleure performance dans une cellule solaire organique.

Cette excellente performance a suscité l'enthousiasme de la communauté scientifique et plusieurs ont fait du PCDTBT leur sujet d'étude. Notamment, le groupe de Alan Heeger a sondé les états excités du PCDTBT seul et mélangé avec un dérivé de fullerène par absorption transitoire^[14] et par fluorescence résolue en temps.^[19] Ce groupe dévoila un curieux phéno-

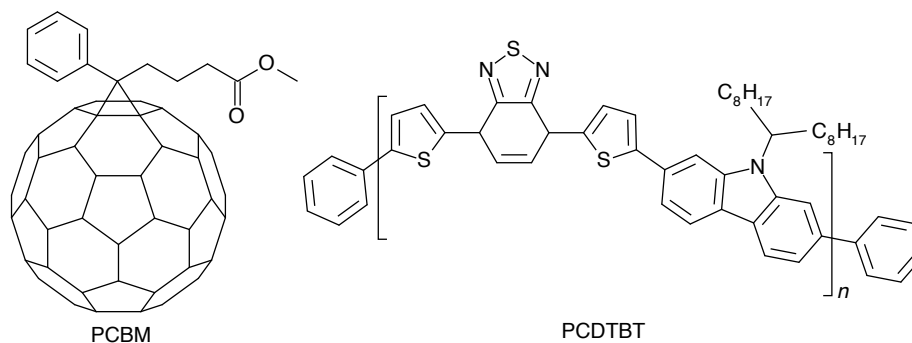


FIGURE 4.1: Structures du PCDTBT et du PCBM. Images produites par Nicolas Bérubé.

mène : la séparation de charge à l'interface du PCDTBT et d'un fullerène se produit avant que l'exciton n'ait le temps de se refroidir, contrairement au scénario de séparation de charge usuelle (voir le chapitre 2).

Les propriétés optiques et électroniques des polymères étant intimement liés à leur structure, nous avons voulu étudier le transfert de charge à l'interface du PCDTBT et d'un fullerène (PCBM, voir figure 4.1) tout en observant les relaxations vibrationnelles et structurales qui l'accompagnent. Nous avons donc fait appel à une méthode de spectroscopie sensible aux vibrations des molécules : la spectroscopie Raman. Le reste de ce chapitre est consacré à expliquer brièvement les principes de base de la spectroscopie Raman, puis comment on peut l'utiliser pour observer les vibrations d'un état excité qui évolue sur des échelles de temps courtes avec la spectroscopie Raman stimulé femtoseconde (FSRS). Nos observations sur la relaxation vibrationnelle du PCDTBT seront présentées au chapitre suivant.

4.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de sonder les états vibrationnels d'un matériau en exploitant la diffusion inélastique d'un photon par ce matériau. Un rayonnement monochromatique incident sur un matériau, tel un film de polymères, sera diffusé en grande partie de façon élastique, un phénomène nommé diffusion Rayleigh, ainsi que de façon inélastique, un phénomène nommé diffusion Raman. Autrement dit, la lumière diffusée par l'effet Raman n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente, car il y a eu un échange d'énergie entre le photon

incident et un degré de liberté vibrationnel (phonon) de la molécule. La différence de nombre d'onde entre la lumière diffusée et la lumière incidente produit un spectre qui nous renseigne sur les modes de vibrations de la molécule.

Dans un langage un peu plus technique, on décrit le processus Raman comme une onde électromagnétique incidente à la fréquence ω_L , polarisée avec son champ électrique dans la direction ρ dans le référentiel de la molécule, qui induit une polarisation dans la molécule à une fréquence ω_S avec un champ électrique polarisé dans la direction λ . La diffusion Raman est donc décrite par un tenseur de polarisabilité $\alpha(\omega_L, \omega_S)$ ^[102] :

$$\alpha_{\rho\lambda, i \rightarrow f}(\omega_L, \omega_S) = \sum_{\nu} \left\{ \frac{\langle f | r_{\rho} | \nu \rangle \langle \nu | r_{\lambda} | i \rangle}{\bar{\omega}_L - \bar{\omega}_{\nu i} + i\tilde{\Gamma}_{i\nu}} + \frac{\langle f | r_{\lambda} | \nu \rangle \langle \nu | r_{\rho} | i \rangle}{\bar{\omega}_{\nu i} + \bar{\omega}_S + i\tilde{\Gamma}_{i\nu}} \right\} \quad (4.1)$$

où $|i\rangle$ est l'état initial, $|f\rangle$ est l'état final, $|\nu\rangle$ est l'état excité intermédiaire, r_{ρ} et r_{λ} sont les composants vecteurs de l'opérateur de longueur de transition, $\bar{\omega}_L$ et $\bar{\omega}_S$ sont les nombres d'onde incident et diffusé, $\bar{\omega}_{\nu i}$ est la fréquence de transition (exprimé en nombre d'onde) de $|i\rangle$ vers $|\nu\rangle$, $\tilde{\Gamma}_{i\nu}$ est la largeur de ligne homogène de la transition moléculaire de $|i\rangle$ vers $|\nu\rangle$ (exprimé en nombre d'onde, suppose que la courbe est Lorentzienne), et la somme sur les ν s'exécute sur tous les états excités de la molécule. La polarisabilité Raman a des unités de volume (cm^3).

Le premier terme de la somme a trait au chemin dans l'espace des états où le photon incident est détruit avant la création du photon diffusé, et le deuxième terme correspond au chemin où le photon diffusé est créé avant l'annihilation du photon incident. Cette équation illustre que le système passe de l'état initial à l'état final par la superposition de tous les états intermédiaires qui diffèrent de ces deux états (initial et final) par uniquement un photon.

La lumière monochromatique utilisée comme sonde Raman peut être à n'importe quelle fréquence, mais il existe un phénomène particulier qui se produit lorsque la fréquence de l'onde incidente est près de la fréquence d'une transition optique permise ($\omega_L \approx \omega_{\nu i}$), qu'on appelle diffusion Raman en résonance. Dans ce cas, le premier terme de l'équation 4.1 domine, car son dénominateur est petit, et on néglige le second terme, dont le dénominateur ne pourra jamais être petit. Dans la situation simple où la fréquence de l'onde incidente est en résonance avec

une seule transition électronique non dégénérée et fortement permise, la somme sur tous les états électroniques ν est levée car un seul état électronique intermédiaire $|e\rangle$ domine l'équation : c'est celui qui est relié à l'état fondamental $|g\rangle$ par la transition optique à la fréquence ω_L . Nous pouvons par conséquent réécrire l'équation 4.1 en négligeant le second terme^[102]:

$$\alpha_{\rho\lambda,i\rightarrow f}(\omega_L, \omega_S) = |M_{eg}|^2 \sum_V \left\{ \frac{\langle F|V\rangle \langle V|I\rangle}{\bar{\omega}_L - \bar{\omega}_{eV,gI} + i\tilde{\Gamma}_{eV,gI}} \right\} \quad (4.2)$$

où $|I\rangle$ et $|F\rangle$ sont les niveaux *vibrationnels* de l'état *électronique* fondamental $|g\rangle$ ¹; $|V\rangle$ est le niveau vibrationnel de l'état électronique résonant $|e\rangle$; M_{eg} est le moment de transition électronique. Bien qu'on ait réduit l'équation 4.1 à un seul état électronique intermédiaire, le grand nombre d'états vibrationnels impliqués complique l'évaluation de l'équation 4.2. Cette équation fait ressortir que la position des pics Raman est à la fréquence des vibrations de l'état fondamental, mais que l'intensité des pics est dicté par l'état intermédiaire. En effet, l'intensité des pics Raman est proportionnelle au déplacement induit par la transition selon les coordonnées normales des modes correspondant à ces pics.^[102] Cela signifie que si une transition optique produit un changement de géométrie de la molécule, les modes affectés par ce changement changeront d'intensité proportionnellement à la grandeur de ce changement.

La spectroscopie Raman en résonance a été exploitée par Reish et coll.^[103] afin de déterminer la nature des modes Raman observés dans le PCDTBT. En effet, le PCDTBT possède deux bandes d'absorption, une vers 560 nm (transition HOMO→LUMO) et une autre vers 400 nm (transition HOMO→LUMO+1). Selon leurs calculs, qui correspondent d'ailleurs aux nôtres, la LUMO est localisée principalement sur le benzothiadiazole tandis que la LUMO+1 est localisée principalement sur le carbazole, tel qu'illustré à la figure 4.2. Leur étude démontre que certains pics Raman, associés à des modes de vibration localisés sur le benzothiadiazole, sont fortement augmentés lorsque la sonde Raman est en résonance avec la transition HOMO→LUMO, tandis que d'autres pics associés avec des modes du carbazole sont fortement augmentés lorsque la sonde Raman est en résonance avec la transition HOMO→LUMO+1. L'expérience de Reish et coll. a facilité l'assignation des modes de vibrations calculés théoriquement aux pics Raman

¹Dans l'expérience de FSRS, $|g\rangle$ n'est pas l'état électronique fondamental, mais l'état électronique excité sondé

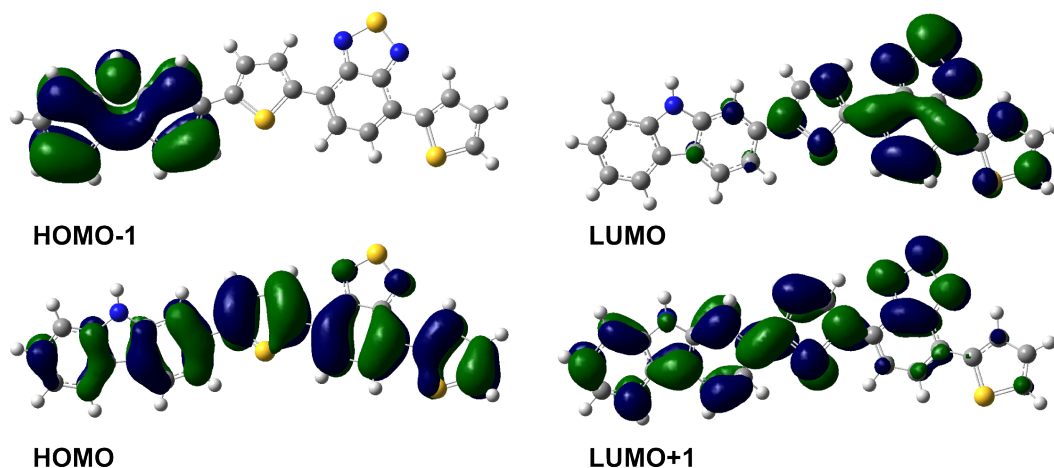


FIGURE 4.2: Orbitales frontalières du PCDTBT. Images produites par Nicolas Bérubé.

mesurés expérimentalement dans notre travail.

4.3 Vibrations et structure moléculaire

La formation d'un exciton ou d'un polaron enclenche typiquement une réorganisation significative des liens moléculaires. En général, la longueur et l'angle des liens changent en réponse à la nouvelle densité d'électrons π . Fondamentalement, toute molécule excitée a un changement de moment dipolaire dans l'état excité par rapport à l'état fondamental. Ce changement de moment dipolaire est accompagné d'un changement de structure électronique et de géométrie de la molécule.

À court temps (~ 1 ps), on peut observer le changement de structure électronique via la redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR). Celle-ci est la redistribution d'énergie d'un état vibrationnel initialement excité vers d'autres degrés de liberté nucléaires de la molécule. En première approximation, les vibrations moléculaires peuvent être décrites par des oscillateurs harmoniques indépendants, cependant, la surface d'énergie potentielle est anharmonique, ce qui couple les états vibrationnels presque dégénérés. Ces couplages portent le nom de « résonances de Fermi » et couplent habituellement un mode d'étirement à haute énergie et un mode de flexion à plus basse énergie. En sondant ces modes de vibrations en fonction du temps, à l'aide d'une technique telle que la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde, on obtient une information directe sur la réorganisation vibrationnelle de la molécule, ce qui en retour nous

informe sur le mouvement du nuage électronique sur la molécule ainsi que sur sa relaxation géométrique.

4.4 Spectroscopie Raman stimulé femtoseconde (FSRS)

La spectroscopie Raman stimulée femtoseconde (FSRS) est un développement relativement récent qui permet de sonder les vibrations des molécules durant des événements photochimiques. Cette méthode a été utilisée avec succès pour surveiller en temps réel la cinétique d'événements ultrarapides dans une panoplie de systèmes organiques, tel que le β -carotène,^[104] et le transfert de charge dans des complexes donneur-accepteur pour des cellules solaires sensibilisées par colorant^[105] mettent en relief le potentiel de la technique FSRS pour investiguer des systèmes polymère:fullerène.

Il est difficile d'obtenir une bonne résolution temporelle en même temps qu'une bonne résolution spectrale. En effet, les impulsions très courtes en temps, de l'ordre de 10 à 100 fs, ont une large bande spectrale, souvent de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

La technique FSRS contourne ce problème de façon élégante pour réussir à obtenir une résolution spectrale raisonnable permettant d'observer un spectre Raman, tout en ayant la résolution temporelle d'une expérience ultrarapide, de l'ordre de 35-200 fs, tout dépendant du système laser utilisé.

Nous décrivons ici l'expérience de FSRS telle qu'elle a été accomplie grâce au système ULTRA^[106] au Central Laser Facility du Rutherford Appelton Laboratory, ce qui peut légèrement différer de son implémentation dans d'autres laboratoires. La séquence des impulsions laser de l'expérience FSRS est illustrée à la figure 4.4. Tout d'abord, une courte impulsion actinique (100 fs, 560 nm) est absorbée par le matériau et le prépare dans son état excité. Un certain temps Δt plus tard, une paire d'impulsions vient interroger le système excité par Raman stimulé. Cette paire est composée d'une impulsion Raman (900 nm) à spectre étroit mais étendu en temps (1 ps) ainsi que d'une impulsion « sonde » courte en temps (100 fs) mais large en spectre (500-1000 nm) qui vient provoquer l'émission stimulée. L'étroitesse du spectre de l'impulsion Raman détermine la résolution spectrale de l'expérience, tandis que la résolution

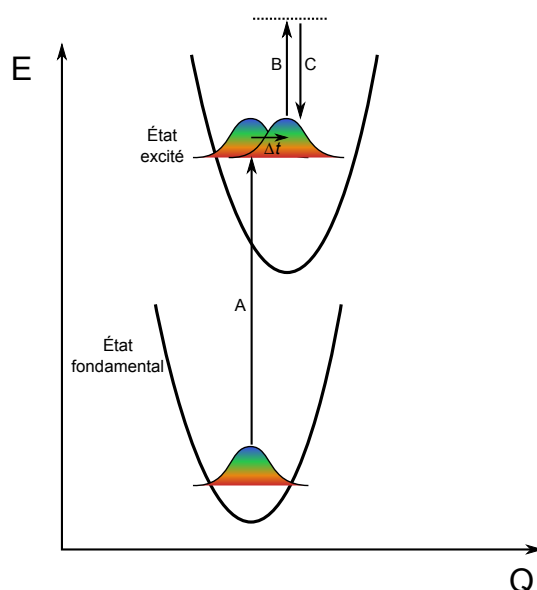
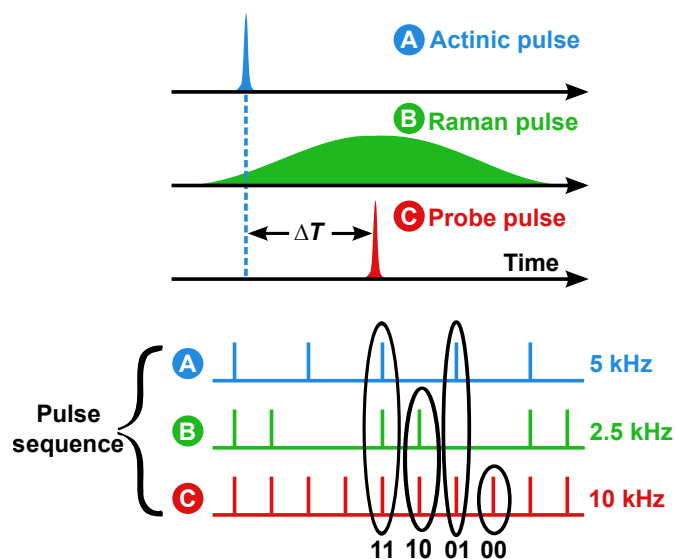


FIGURE 4.3: Diagramme d'énergie illustrant l'expérience FSRS. L'impulsion actinique (A) prépare la molécule dans son état excité à $t = 0$. L'état excité évolue durant un temps Δt puis est sondé par une paire d'impulsions simultanées (B et C) pour obtenir le spectre Raman stimulé.



Raman pump status	Actinic pump status	Ground state absorption	Transient absorption	Ground state SRS	Excited state FSRS
0	0	Yes	X	X	X
0	1	Yes	Yes	X	X
1	0	Yes	X	Yes	X
1	1	Yes	Yes	Yes	Yes

TA spectrum : 01 - 00
 SRS spectrum : 10 - 00
 FSRS spectrum : 11 - 01 - 10 + 00

Shot-by-shot, complex acquisition collects more information

FIGURE 4.4: Explication de l'expérience FSRS. Haut : Séquence temporelle des trois impulsions laser. Milieu : Combinaisons d'impulsions détectées. Bas : résumé des phénomènes détectés.

temporelle est déterminée par la corrélation croisée de l'impulsion actinique avec l'impulsion sonde.

L'obtention du spectre Raman de l'état excité de la molécule se fait par une savante détection des impulsions et de la soustraction de chaque spectre à l'aide d'un logiciel. Les trois trains d'impulsions sont créés à partir du même laser, à un taux de répétitions à 10 kHz. Les faisceaux actinique et sonde sont par la suite modulés par un secteur tournant à des fréquences de 5 kHz et 2.5 kHz, respectivement. Ceci résulte en quatre combinaisons possibles d'impulsions lors de la détection par caméra CCD, qui sont illustrées à la figure 4.4. On détecte chaque impulsion individuellement et chaque exposition est normalisée par un spectre de référence détecté simultanément. L'information qu'on retire des différentes combinaisons d'impulsions actinique et Raman est résumée sous forme de tableau à la figure 4.4. Il vaut tout de même la peine d'expliquer ces combinaisons plus en profondeur.

Lorsqu'on détecte uniquement le faisceau sonde (00), on obtient le spectre de transmission de l'état fondamental.

La détection en présence du faisceau actinique en plus du faisceau sonde (01) nous informe sur le spectre de transmission de l'état excité et de l'état fondamental. En divisant ce spectre par celui obtenu par détection du faisceau sonde seul, on obtient le spectre d'absorption de l'état excité, une technique expérimentale courante connue sous le nom de « absorption transitoire ».

La détection en présence du faisceau Raman en plus du faisceau sonde (10) nous informe sur le spectre Raman de l'état fondamental de la molécule, superposé au spectre de transmission de l'état fondamental. En divisant ce spectre par celui obtenu par le faisceau sonde seul, on obtient le spectre Raman stimulé de l'état fondamental.

Finalement, lorsqu'on détecte la lumière passant à travers l'échantillon en présence des trois faisceaux (11), on obtient le spectre Raman de l'état excité, mais celui-ci est superposé au spectre Raman de l'état fondamental et de l'absorption transitoire de l'état excité et de l'état fondamental. En soustrayant les autres spectres de façon à se débarrasser des autres phénomènes, on obtient le spectre de Raman stimulé de l'état excité, ce qui se résume mieux

sous la forme de l'équation suivante :

$$I(\nu)_{EX} = \frac{I(\nu)_{11} - I(\nu)_{01} - I(\nu)_{10} + I(\nu)_{00}}{I(\nu)_{00}} \quad (4.3)$$

où $I(\nu)_{EX}$ est le spectre Raman stimulé de l'état excité, tandis que les indices indiquent la présence (1) ou non (0) des impulsions Raman et actinique, respectivement, tel qu'illustré à la figure 4.4.

En résumé, la technique FSRS permet en fait d'obtenir trois spectres utiles durant la même expérience : l'absorption transitoire, le spectre Raman stimulé de l'état fondamental et le spectre Raman stimulé de l'état excité. Ceci permet de mesurer, durant la même expérience et dans exactement les mêmes conditions, l'évolution de la population de l'état excité (via l'absorption transitoire) et l'évolution des vibrations de l'état excité afin de les corrélérer ensemble.

Chapitre 5

POLARON RESONANCE-RAMAN SIGNATURES DEVELOP WITHIN 100 FS AT POLYMER:FULLERENE HETEROJUNCTIONS

Françoise Provencher¹, Nicolas Bérubé¹, Anthony Parker², Gregory M. Greetham²,
Christoph Hellmann³, Michel Côté¹, Natalie Stingelin³, Carlos Silva^{1,4} and Sophia Hayes⁵

¹ *Département de physique and Regroupement québécois sur les matériaux de pointe,
Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3J7,
Canada*

² *Central Laser Facility, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton
Laboratory, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxfordshire, OX11 0QX, UK*

³ *Department of Materials and Centre for Plastic Electronics, Imperial College London,
Exhibition Road, London, SW7 2AZ, UK*

⁴ *Visiting Professor (Experimental Solid State Physics), Department of Physics, Imperial
College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, United Kingdom*

⁵ *Department of Chemistry, University of Cyprus, P.O. Box 20537, 1678 Nicosia, Cyprus*

Submitted to *Nature Communications*

5.1 ABSTRACT

In polymeric semiconductors, charge carriers are polarons, which means that the excess charge deforms the molecular structure of the polymer chain that hosts it. This effect results in distinctive signatures in the vibrational modes of the polymer. We probe polaron photogeneration dynamics at polymer:fullerene heterojunctions by monitoring its time-resolved resonance-Raman spectrum following ultrafast photoexcitation. We conclude that polarons emerge within 200 fs, which is at least one order of magnitude faster than exciton localisation in the neat polymer film. Surprisingly, further structural evolution on \lesssim 50-ps timescales is modest, indicating that the polymer conformation hosting nascent polarons is not significantly different from that in equilibrium. This suggests that charges are free from their mutual Coulomb potential, under which vibrational dynamics would report charge-pair relaxation. Our work addresses current debates on the photocarrier generation mechanism at organic semiconductor heterojunctions, and is, to our knowledge, the first direct probe of molecular conformation dynamics during this fundamentally important process in these materials.

5.2 Introduction

In photovoltaic diodes based on blends of polymeric semiconductors and fullerene derivatives, photocurrent generation requires charge separation, with photoinduced electron transfer as an early step. From a semiconductor perspective, the electronic structure of the two materials define a type-II heterojunction, providing sufficient driving force to dissociate highly-bound excitons on the polymer.^[24] In spite of important progress to optimise the solar power conversion efficiency in polymer solar cells, the mechanism for the evolution from the non-equilibrium primary photoexcitation (the unrelaxed exciton on a polymer chain immediately after light absorption) to photocarriers (unbound charges) is not resolved and is currently the subject of vivid debate.^[107] Earlier studies of all-polymer donor:acceptor blends by Moritani *et al.* concluded that an intermediate step between intrachain excitons and free charges is charge separation into Coulomb-bound electron-hole pairs,^[108] which we will refer to as charge-transfer states (CT), emphasising that the electron and hole are mutually bound across the interface. After this initial step, the CT state can either branch directly to free charges or relax to an excitonic state bound at the interface between the donor and acceptor materials, a state termed charge-transfer excitons (CTX). Others also reported this branching behaviour in polymer:fullerene blends.^[53;109] Later reports indicated that initial charge separation to CT states occurs on ≤ 100 -fs timescales.^[14;73] Furthermore, Jailaubekov *et al.* concluded that at molecular-semiconductor heterojunctions, CT states must produce photocarriers on timescales faster than ~ 1 ps if this process is to be competitive against relaxation to the CTX state,^[65] as the binding energy of CTX is typically $\sim 10 k_B T$ at room temperature,^[110;28] rendering photocarrier generation from those states energetically unlikely in principle. Nevertheless, these relaxed CTX can be ‘pushed’ with an infrared optical pulse resonant with an intraband polaronic optical transition to promote them to a delocalised, near-conduction-edge state that can then dissociate into charge carriers, thus enhancing photocurrent.^[68] However, Lee *et al.*^[78] and more recently Vandewal *et al.*^[111] have argued that relaxed CTX states, when excited directly, are in fact the photocurrent precursors in many if not most polymer:fullerene systems. The contemporary literature therefore reflects disagreement on whether rapid dissociation of non-equilibrium intrachain excitons or charge-transfer excitons is a significant pathway towards

photocurrent generation in polymer diodes.

The seemingly conflicting scenarios are all based on probing population dynamics by time-resolved spectroscopies, or directly probing photocurrent internal quantum efficiency spectra in conjunction with steady-state absorption and luminescence measurements, both of which provide limited direct mechanistic insight into photocarrier generation dynamics. In this work, we exploit an ultrafast optical probe that is simultaneously sensitive to molecular-structure and electronic-population (excitons, polarons) dynamics. It is therefore an intricate probe of charge photogeneration dynamics since charges in polymeric semiconductors are polaronic, in which the charge distorts the polymer backbone surrounding it, producing unambiguous molecular vibrational signatures. Although ultrafast solvatochromism assisted vibrational spectroscopy has been used to study charge dynamics in fullerene aggregates,^[64] our work is to our knowledge the first direct time-resolved vibrational probe of polaron formation dynamics on polymers at polymer:fullerene heterojunctions. We find that by optical excitation of the lowest (π, π^*) optical transition in the polymer, clear polaronic signatures are present within the early-time evolution of the photoexcitation, on $\lesssim 200$ -fs timescales, in a benchmark polymer:fullerene blend. Surprisingly, we observe limited vibrational relaxation following this ultrafast process, indicating little structural changes occurring on time windows spanning up to 50 ps, which we interpret as indicative of holes on the polymer that are sufficiently far from their electron counterparts such that they are free of their Coulomb potential. Our results suggest that in this system, which produces amongst the highest efficiency solar cells, intermediate charge-transfer states (Coulomb-bound electron-hole) pairs are not prerequisite species for photocarriers. Moreover, because vibrational signatures of polarons emerge at a faster rate than exciton relaxation by at least one order of magnitude, we conclude that ultrafast dissociation of non-equilibrium photoexcitations is a significant process in this system.

We implement femtosecond stimulated Raman spectroscopy (FSRS) to characterise the molecular structural dynamics in a model semiconductor copolymer used in efficient solar cells during charge transfer to a fullerene acceptor in the solid state.^[15] FSRS measures the transient resonance stimulated Raman spectrum of the photoexcited species by preparing the polymer in its excited state with a short actinic pulse (~ 50 fs, 560 nm), and then probing

the evolution of the stimulated Raman spectrum with a pair of pulses: a Raman pump pulse resonant with a photoinduced absorption of interest (1.5 ps, 900 nm) and a short (~ 50 fs) broadband probe pulse to generate the excited-state stimulated Raman spectrum of the transient species at various delay times between the actinic and Raman-pump/probe pulses. FSRS thus permits measurement of the time-resolved, excited-state resonance-Raman spectrum with ultrafast time resolution (~ 70 fs). We collect concomitantly transient absorption spectra by monitoring the differential transmission of the broadband probe pulse induced by the actinic pulse (i.e. by measuring the signal without the Raman pump pulse). In our studies, we apply this technique on poly(N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT, see Fig. 5.1a), which is a carefully engineered 'push-pull' material system for solar cells, with reported solar power conversion efficiency of 6^[13] – 7.2%,^[112] unusually high internal quantum efficiency approaching 100%,^[13] and reported ultrafast charge separation in fullerene blends,^[14;113] such as fullerene derivative [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM, see Fig. 5.1a).

5.3 Results

Unequivocal identification of polarons in PCDTBT requires knowledge of the spectral signatures of its cations. To measure them, we oxidised a neat polymer film, that is a film composed only by the polymer donor material, with FeCl₃, which is known to dope polycarbazoles.^[114] The ground-state absorption spectrum of the doped film (Fig. 5.1b) features a low-energy absorption band centred around 1.7 eV, which has been assigned to cations in previous doping studies.^[114] This absorption band in the doped film corresponds to the 'interband' polaronic transition.^[115] It matches closely the transient absorption band of the PCDTBT:PCBM blend in the 1.2–2.0-eV region (Fig. 5.1c), which reinforces previous assignment of this photoinduced absorption band to polarons.^[14;113] Excitation of the doped PCDTBT film within the low-energy band at 830 nm (1.49 eV) provides thus the resonance-Raman spectrum of the polaron (Fig. 5.1d, grey), which is the vibrational fingerprint of that photoexcitation on PCDTBT. Fig. 5.1d also shows the resonance-Raman spectra of neat PCDTBT and PCDTBT:PCBM, excited at 514 nm (2.30 eV). To aid with assignment of these peaks, we have calculated Raman

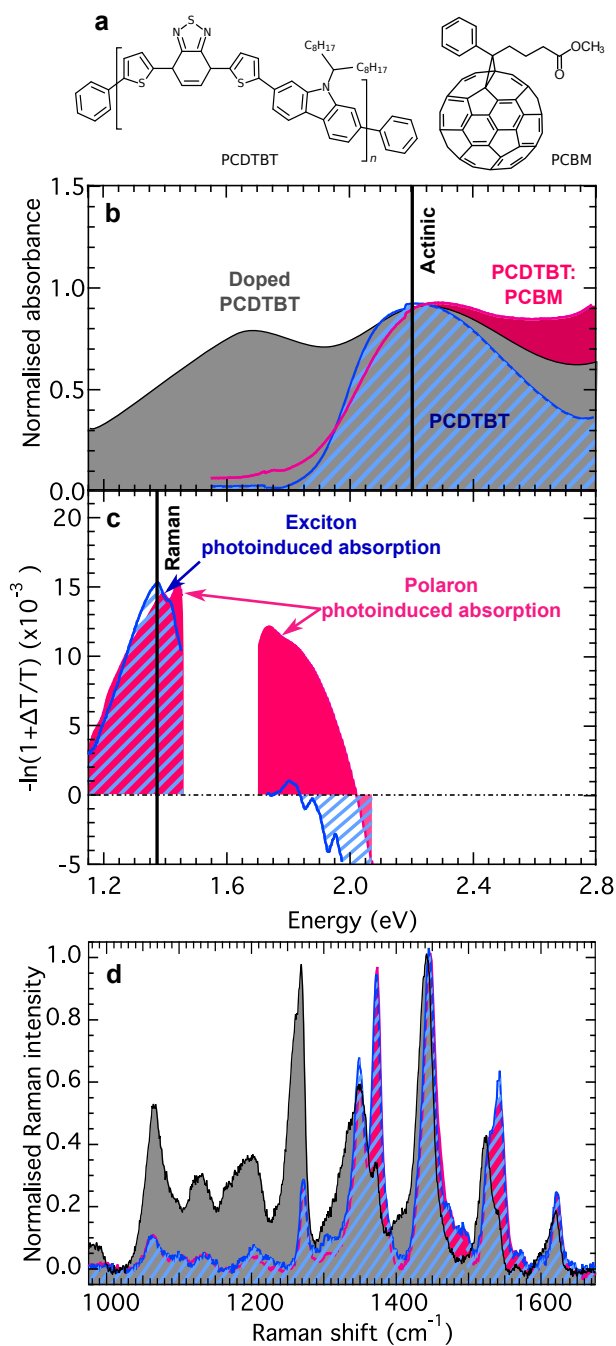


FIGURE 5.1: | Steady-state absorption, transient absorption, and Raman spectra of films of neat PCDTBT and PCDTBT:PCBM. (a) Structure of PCDTBT (left) and PCBM (right). (b) Absorption spectra of neat PCDTBT (blue), PCDTBT:PCBM (pink) and doped PCDTBT (grey) films. (c) Transient absorption spectra of the same samples as in part (a). (d) Resonance Raman spectra of the same samples as in part (a). The wavelength of the actinic (the femtosecond pump) and Raman (picosecond pump) pulses are indicated by vertical lines in part (b).

frequencies of the ground, excited and cationic states of the PCDTBT dimer in vacuum using density-functional theory (DFT) and time-dependent density-functional theory (TDDFT) utilizing the B3LYP functional. We then identified the modes of the measured Raman peaks by comparing them to the frequency and intensity of the bands in the theoretical Raman spectrum (see Fig. S2 in Supporting Information) and to a published resonance-Raman study of PCDTBT.^[103] These assignments are summarized in Tables 1 and 2.

The difference in intensities of the cation resonance-Raman spectrum with respect to that of the pristine (as-cast) film, consisting of neutral polymer chains, reveal differences in the geometric distortion between the ground and the resonant-electronic states along the normal coordinate for each mode. In particular, the Raman spectrum on resonance with the polaronic transition shows a marked enhancement of bands corresponding to carbazole and thiophene local modes between 1000 and 1200 cm^{-1} , as well as in benzothiadiazole and carbazole bands at 1268 and 1349 cm^{-1} , which are more delocalised (see Fig. S3 in Supporting Information). This is consistent with the electronic density shift between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the charged polymer, which affects mainly the carbazole and the thiophene units (see Fig. S10 in Supporting Information). On the other hand, the resonance-Raman spectra of PCDTBT and PCDTBT:PCBM exhibit strong enhancement of modes predominantly involving motion of the benzothiadiazole unit at 1370 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} . This is consistent with the electronic density shift between the HOMO and the LUMO of the neutral polymer, which involves the localisation of the wavefunction on the thiophene–benzothiadiazole–thiophene unit (see Fig. S13 in Supporting Information).

The evolution of the FSRS spectrum of a PCDTBT:PCBM film is illustrated in Figs. 5.2a and 5.2b (see Fig. S8 and S9 in Supporting Information for FSRS spectra at all recorded time delays). We use a Raman pump pulse at 900 nm (1.38 eV) to be on resonance with the low-energy part of the polaron optical absorption spectrum, and thus these figures represent the temporal evolution of the stimulated resonance-Raman spectrum of the photoinduced polarons in PCDTBT:PCBM heterojunctions. We note the striking similarity of the transient FSRS spectra with the steady-state, spontaneous resonance-Raman spectrum of the doped

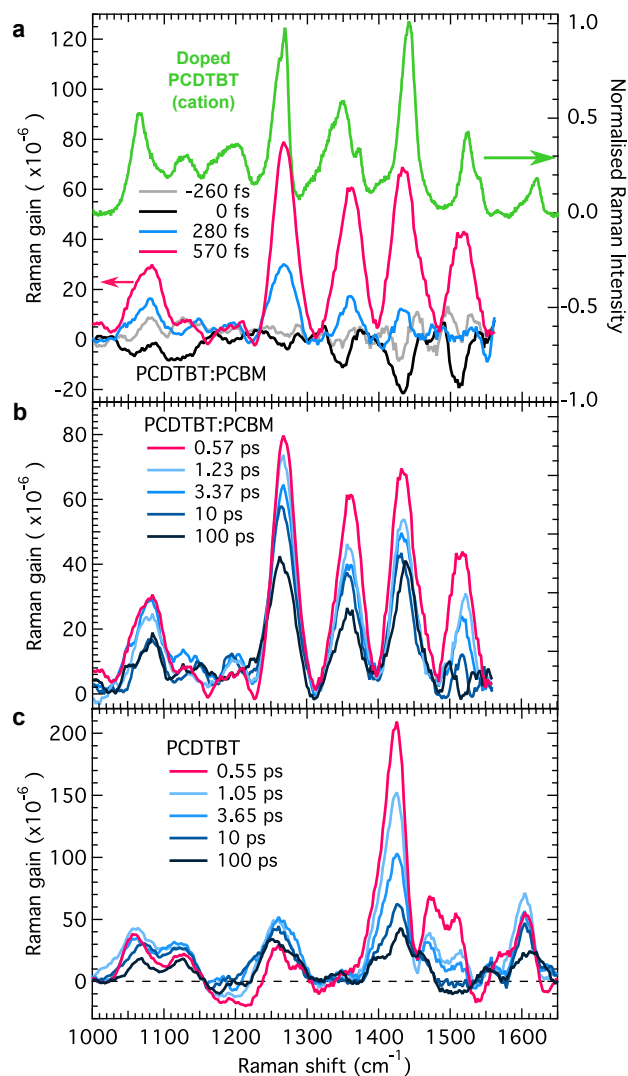


FIGURE 5.2: | Excited-state transient resonance-Raman spectra of PCDTBT:PCBM and neat PCDTBT. Shown are femtosecond stimulated Raman spectra of (a, b) PCDTBT:PCBM and (c) neat PCDTBT films to illustrate structural relaxation over a 100-ps time window. Spontaneous resonance Raman of doped PCDTBT (green) is also shown in parts (a) for comparison.

PCDTBT film, confirming that we are probing hole polarons directly on the PCDTBT backbone. The characteristic bands of this polaronic signature readily follow the ultrashort actinic pulse (see also Fig. S1 in Supporting Information), in particular the 1357 cm^{-1} band that is absent from the FSRS exciton spectrum at any delay time (see Fig. 5.2c) and the 1260 cm^{-1} band that is present in the FSRS exciton spectrum with a low intensity. The molecular dynamics leading to the formation of the cation can be followed via changes in femtosecond Raman spectra that occur during its formation. At very early times, as coherences between the optically applied field and the molecular eigenstates are lost due to both electronic and nuclear changes, the FSRS spectra show ‘derivative’ line shapes. For example, an analysis of the early time FSRS line shapes and the spectral kinetics of the C_{10} hydrogen-out-of-plane (HOOP) mode during the ultrafast isomerisation of rhodopsin has recently been carried out by McCamant.^[116] This work correlates the early ($< 1\text{ ps}$) line shapes with frequency changes during the Raman vibrational free induction decay showing the HOOP mode relaxing with a 140-fs decay time. However, our data only portray such derivative features at the earliest time delay, indicating that free-induction decay following the electronic excitation and charge transfer is extremely rapid. The fact that we see clear signals of the cation forming at early times confirms the charge transfer reaction is occurring well within the few-hundred-femtosecond timescale. This structurally sensitive measurement thus establishes unambiguously that polarons in PCDTBT:PCBM blends are created over one order of magnitude faster than exciton localisation in the neat polymer (see below).

The structural distortion imposed on the polymer through the generation of the radical cation can be characterized through the frequency shifts in the FSRS bands in the spectrum of the blend film. A significant upshift of 20 cm^{-1} is observed for the 1064 cm^{-1} mode involving the thiophene C—H bend and C=C stretch, implying an increase in bond order of the latter bond associated with the transition to a quinoidal state. This is supported by the 13 cm^{-1} decrease in the frequency of the 1444 cm^{-1} band associated with the other two C=C bonds in thiophene, as well as increase in the frequency of C=C stretching carbazole modes, demonstrating the alternation of single double bonds. Whilst the differences in the Raman spectrum between the ground and excited states reflect differences in structure between the

ground and excited electronic states, the small changes in the Raman spectrum of the excited state observed as a function of time indicate that any structural changes occurring during electronic and vibrational relaxation are small. Indeed, the overall shape of the FSRS spectrum of PCDTBT:PCBM at < 500 -fs timescales is essentially constant and decays with the population dynamics (see Fig 5.3a and Supporting Information Fig. S1), with the exception of the carbazole mode at 1513 cm^{-1} whose dynamics will be discussed later in this article. Since the spectral signature of polarons emerges in the relaxed structure form at timescales earlier than what we would expect from structural reorganisation, this hints that the conformation of the polymer emerging from the Franck-Condon region is already close to the relaxed hole conformation.

Having established that polarons appear on ultrafast timescales in PCDTBT:PCBM blends, we address whether they are readily observable in the neat polymer as well. The FSRS spectra of neat PCDTBT, reported in Fig. 5.2c, do not display polaronic signatures, excluding that species as a direct photoexcitation on the neat polymer on timescales shorter than 100 ps. In particular, the 1357 cm^{-1} band is absent, and the relative intensity of the 1260 cm^{-1} band with respect to the 1429 cm^{-1} band is at least four times lower at 0.5 ps. As the excitation decays, we do not observe the rise of the characteristic 1367 cm^{-1} band, indicating that there is no conversion of the initial excitation into polarons at later times. Therefore, polarons are not a dominant primary photoexcitation in neat PCDTBT. We thus assign the observed FSRS spectra in the neat PCDTBT film to intrachain singlet exciton as the primary photoexcitation. Indeed, Etzold *et al.* assigned the photoinduced transient absorption band in neat PCDTBT, centred at the energy we use for our Raman pump (1.38 eV), to singlet excitons,^[113] while triplets were argued to form on timescales much longer than those explored in the present experiment.^[103] In addition, the calculated exciton Raman spectral line shape in PCDTBT from our TDDFT calculations is in remarkable agreement with the experimental data (see Fig. S2 in Supporting Information), which further supports our assignments.

These direct structural measurements have important implications on our understanding of ‘push-pull’ co-polymers, which comprise electron-rich and electron-poor moieties within the polymer repeat unit. Indeed, a hypothesis to rationalise the generally high solar power-

conversion efficiency of this class of co-polymers would be that they readily form loosely-bound polaron-pairs upon photoexcitation, without the aid of a fullerene acceptor.^[117;115] The evidence presented here in favour of the singlet exciton contradict this hypothesis. We underline that according to our calculations and other work,^[103;89] the singlet exciton exhibits some degree of charge-transfer-like character. However, we insist that this picture is distinct from the loosely bound polaron pairs hypothesised for similar ‘push-pull’ co-polymers as noted above.

The evolution of the FSRS spectral line shape in neat PCDTBT is complex, but is consistent with exciton self-localisation on a picosecond timescale. To appreciate the evolution of individual modes, we extract their kinetics by fitting FSRS peaks with a Gaussian curve and report their area as a function of time on Fig. 5.3c, comparing them with population dynamics extracted from transient absorption measurements probed at 1.2 eV (1035 nm). The most intense FSRS peak at 1429 cm^{-1} , comprising mainly thiophene C=C stretching and carbazole C—N—C bending/C—C stretching, follows the exciton population dynamics. However, other bands deviate significantly from population dynamics. Specifically, the 1507-cm^{-1} peak decays to 75% of its initial intensity within 3 ps, while the 1260 cm^{-1} band grows on a similar timescale. The 1507-cm^{-1} band is a carbazole mode not visible in the ground state of neutral PCDTBT. However, our TDDFT calculations reveal that coupling with neighbouring thiophenes activates this mode. The 1260-cm^{-1} band is characterised by C—H in-plane bending and C=C stretching in the benzene ring along with C—N stretching in the thiadiazole ring and hence is sensitive to changes in electronic density on this unit. A slow increase in intensity is also observed in other modes, such as the 1045 cm^{-1} thiophene C—H bending mode. The evidence provided by FSRS thus helps draw a picture of the exciton evolution following photoexcitation to the Franck-Condon region, where the wavefunction is initially delocalized along the polymer chain.^[118] The rapid decay of the 1507-cm^{-1} mode indicates that initial coupling of carbazole with thiophenes is lost upon shifting of electron density from carbazole to the benzothiadiazole acceptor, evidenced by the growing intensity of the 1260 cm^{-1} band. Localisation of the electronic density on the benzothiadiazole and thiophenes is consistent with the calculated localisation of the electronic density in the LUMO (see Fig. S13 in the Suppor-

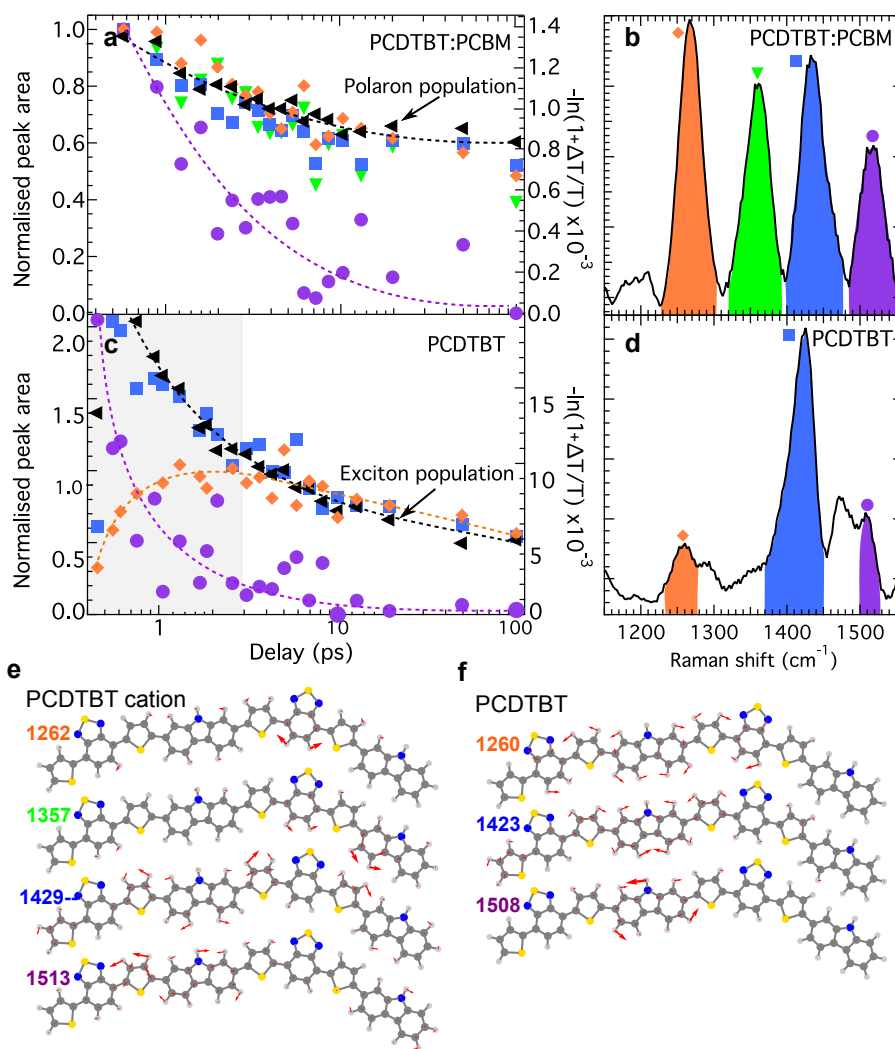


FIGURE 5.3: | **Comparison of femtosecond stimulated Raman and transient absorption dynamics.** Shown are the dynamics of the stimulated Raman peak areas (extracted by Gaussian curve fit) and the excited species population in (a) PCDTBT:PCBM and (c) PCDTBT films. The analyzed FSRS peaks for the neat material and the blend, along with the symbol key for the time-resolved data shown in panels (a) and (c), are shown in panels (b) and (d), respectively. The data are normalised at 4 ps for panel (a) and at 0.6 ps in panel (c). The dotted lines in panels (a) and (c) are meant as a guide to the eye. Vector diagrams showing vibrational motion associated with the corresponding analysed peaks in a dimer of PCDTBT, determined by ab-initio calculations, are displayed for the cation (e) and the neutral molecule (f). Animations of those vibrational modes can be viewed as supplementary information on the Nature Communications website.

ting Information). Therefore, exciton localisation takes place on a 3 ps timescale in the case of PCDTBT, which is in general agreement with the 1–10-ps timescale reported for exciton self-localisation in polymers.^[119;120]

We now return to a discussion of the FSRS dynamics displayed in Figs. 5.2a and 5.2b, in which we had pointed out that the overall shape of the FSRS spectrum of PCDTBT:PCBM at early times is comparable to that of the relaxed structure (100 ps and beyond) and decays with the population dynamics (see Fig. 5.3a and Supporting Information Fig. S1 and S4). As noted above, the only rapid FSRS dynamics that we observe involve the decay of the mode at 1513 cm^{-1} . In fact, the 1200 cm^{-1} mode displays similar behaviour, though its modest intensity makes quantitative analysis challenging. Interestingly, what these two modes have in common is that their band intensity depends on the extent of the coupling between carbazole and its neighbouring thiophene.

We can rationalise the decay dynamics of these modes by a dynamic decoupling of carbazole and thiophene, possibly arising from evolution of the dihedral angle between these moieties. We also note that although the 1513-cm^{-1} mode decays rapidly, this decay is slower in the blend than for the 1507 cm^{-1} mode in the neat film (Fig. 5.2c). This suggests that the mechanism in the blend is distinct from the excitonic behaviour in the neat film. Insight on the significance of those dynamics can be gained by considering previous work by Pensack *et al.* focusing on a carboxyl spectator mode in PCBM using ultrafast solvatochromism assisted vibrational spectroscopy.^[64] These authors proposed that vibrational energy originally in Franck-Condon active modes in a polymer:PCBM electron transfer reaction redistributes on a few-picosecond timescale into a distribution of vibrational modes including those involved in electron transport between PCBM molecules.^[64] We speculate that the rapid relaxation of the 1513 cm^{-1} mode could be related to mobile hole polarons as they move away from the interface.

In contrast to the modest relaxation of the polymer backbone in the presence of nascent hole-polarons, the overall spectral shape of the FSRS spectrum of neat PCDTBT, hosting excitons as the dominant photoexcitation, evolves continuously during the first 100 ps after photoexcitation and probably beyond, which indicates that after the initial fast exciton localisation, a slower structural relaxation takes place. This indication would explain fluorescence

up-conversion measurements on PCDTBT thin films, which show that the photoluminescence spectrum red shifts to its relaxed state within 200 ps.^[19] In particular, we observe red-shifting of the 1260 and 1471-cm⁻¹ bands that correspond to benzothiadazole and carbazole motion likely due to change in the bond order of the backbone in the thiophene-benzothiadazole-thiophene unit, and shift of the electron density from the carbazole to the acceptor moiety, lengthening thus the carbazole C—C bonds (see Fig. S13 in Supporting Information). On the other hand, the 1429-cm⁻¹ thiophene and carbazole band blue-shifts significantly between 50 and 100 ps, reflecting structural reorganisation on those timescales, involving possibly dihedral angle changes between the two units.

5.4 Discussion

The two key observations presented in this paper are that (*i*) in PCDTBT:PCBM, ultra-fast charge transfer happens prior to exciton localisation, as exemplified by the emergence of polaron resonance-Raman signatures on PCDTBT on timescales well within a few hundred femtoseconds; (*ii*) structural reorganisation after polaron formation is negligible, as we do not observe significant spectral shifts or changes in linewidth during the first 50 ps.

Result (*i*) is strongly indicative that electron transfer occurs before exciton relaxation following photoexcitation of PCDTBT blended with PCBM. In a previous FSRS study employed to follow the charge separation process of a non-covalent charge transfer complex in solution, Fujisawa *et al.* observed that the frequencies of Raman modes remained constant throughout the process, and concluded that the Franck-Condon state had significant charge separated character,^[121] which is a very similar scenario as presented here. Earlier work by Vauthey *et al.* utilised time-resolved resonance-Raman spectroscopy with nanosecond resolution to follow the separation of a geminate ion pair into free ions in solution, and the authors distinguished between loosely-bound charge pairs and separated ions invoking changes in the band frequencies.^[122] We thus expect that the FSRS spectrum of PCDTBT:PCBM is a very sensitive probe of the nature of the charged photoexcitation following initial charge separation and conclude that polarons, not charge-transfer excitons, are the photoproduct of such rapid dynamics, as we do not observe the dynamic signatures of separation of geminate pairs as observed by Vau-

they *et al.* This implies that the corresponding electron on a PCBM phase, not detected by our FSRS measurements, must be separated over a sufficiently large distance on average in order for the polaron on the polymer backbone to not evolve under the resulting Coulomb potential on subnanosecond timescales, as evolution within such potential would result in evolution of the FSRS spectral line shape. In the dielectric environment defined by this class of materials, this separation must be in the order of several nanometers. In fact, G elinas *et al.* have analysed signatures of a transient Stark effect in the photobleach component of a transient absorption measurement in molecular donor blends with PCBM, and have concluded that over ~ 40 fs the average electron-hole separation evolves to several nanometers,^[123] supporting our conclusion. Such rapid, long-range charge transfer can be rationalised by exciton delocalisation phenomena,^[124;118] which can generally persist over sufficiently long timescales to play a role in the charge separation dynamics of interest in this work. Understanding the mechanism of ultrafast charge separation is important, as it was demonstrated that even when electronic alignments are unfavourable to charge separation (e.g. in the presence of triplets), ultrafast kinetics can dominate and lead to very high internal quantum efficiencies.^[41] Golden-rule formalisms applied to molecular electron transfer between localised asymptotic states cannot generally describe such rapid dynamics; however, when formulated in a delocalised basis set, such rapid dynamics can be readily described.^[42] Another possible mechanism under which ultrafast electron transfer can occur is bath-induced coupling of asymptotic eigenstates of the system.^[125] In this mechanism, the vertical, non-equilibrium exciton state transfers by resonant tunnelling to a delocalised charge-transfer state induced by a dynamic coupling due to common zero-point fluctuations within a vibrational noise spectrum of the system. Indeed, such spectacularly rapid charge separation points strongly to quantum coherence dynamics which are correlated to the dynamics of the molecular lattice,^[126] and has been argued to play a key role in energy transfer dynamics in biological systems.^[127] Either of these two mechanisms permit exciton separation over timescales that are much shorter than those in which a Marcus-theory description of ultrafast electron transfer is valid.

Observation (*ii*) concerning the lack of structural reorganisation after polaron formation is surprising, since polaronic relaxation following ultrafast charge transfer is generally expected

in these polymers composed of such complex repeat units. We observe clearly from the change in the excited state frequencies compared to the ground state that the polymer structure changes upon polaron formation within 200 fs in PCDTBT:PCBM, but the subsequent structural evolution over 50 ps is very modest, which implies that the nascent hole is sufficiently far from the electron counterpart such that they are free from their mutual Coulomb potential. If the charge pair was Coulomb-bound, we would expect evolution of the polaron vibrational signatures as the two charges relax within their attractive potential. Similar to our findings, another FSRS study concerning a coumarin:TiO₂ system also observed the absence of significant reorganisation after charge formation.^[105] Rapid charge separation is expected in this organic:inorganic system, since electron injection occurs into delocalised states in a conduction band of the inorganic nanostructure. The remaining positive charge on the dye therefore does not evolve under the influence of the electron potential. It is surprising that this seems to occur in PCDTBT:PCBM as well, given that such delocalised states in acceptor molecular aggregates are not expected *a priori*. These modes, that do not evolve after the initial charge transfer, are sensitive to the structure of the polymer, as exemplified by the frequency shifts of the modes between the ground and the polaronic state, which is of quinoidal structure, and also exemplified by the dynamics of the frequency shift of the main FSRS band in different solvents (see Fig. S14 in Supporting Information). Regarding the modest structural evolution on the polymer, we note that Österbacka *et al.* concluded that an increase in polymer chain stiffness is related to a smaller polaron relaxation energy.^[128] In a different vein, Coffey *et al.* have suggested that a key route for improving future excitonic solar cells might be to reduce the reorganisation energy inherent to photoinduced electron transfer.^[129] Indeed, we propose that correlating reorganisation dynamics with macroscopic optoelectronic parameters will enable a fundamental understanding of the critical factors that lead to efficient photovoltaic systems at a molecular level. The modest polaron relaxation in PCDTBT:PCBM is an intriguing result, and one that opens a new door to understanding of the differences between material systems that produce efficient solar cells and those that should but do not perform as well, even if they obey the same ‘rational design’ principles based on empirical design rules relating device parameters (e.g. open-circuit voltage, short-circuit photocurrent) to materials properties (e.g.

absorption spectral range, reduction potentials with respect to PCBM, etc.).

Finally, we discuss that observations (*i*) and (*ii*) indicate the possibility of parallel pathways for polaron formation in organic solar cells, as was also highlighted in the literature for P3HT:PCBM. Sheng *et al.* demonstrated that polarons in P3HT:PCBM are created through two different channels: a direct, ultrafast one-step process and a slower, two-step process involving the creation and the dissociation of charge-transfer states,^[130] but Aryanpour *et al.* applied a Coulomb-correlated Hamiltonian to find that fully-separated charge-pairs are not a *direct* photoexcitation in polymer:fullerene heterojunction.^[131] These two works would suggest that in some systems the rapid charge separation dynamics argued here are not observed. However, Gao and Grey inferred that the dephasing of the vibronic coherence on ultrafast timescales does not depend on PCBM loading ratio in regiorandom P3HT:PCBM,^[132] indicating that ultrafast coupling to charge-transfer states is not significant. Therefore, because photocarriers are generated with high yield in that system, there must be a direct mechanism for their generation that must bypass charge-transfer intermediates. Similarly, the present work points strongly to direct photogeneration (i.e. no CT intermediate) of unbound polarons in PCDTBT:PCBM, although it is also clear that CTX must form eventually in this system since in a previous publication we observed geminate recombination through CTX emission on nanosecond to microsecond timescales.^[59] We note from this work, however, that the direct polaron generation mechanism is operative on ultrafast timescales in PCDTBT:PCBM, with no forthright evidence of early involvement of intermediate charge-transfer states, while both channels may contribute to photocurrent in P3HT:PCBM. The degree of importance of the charge-transfer-state-mediated mechanism appears to be highly system dependent. In ultrafast pump-push photocurrent measurements, Bakulin *et al.* demonstrated that once charge pairs relax into bound states, mid-infrared excitation promotes these to a near-conduction-edge state such that photocurrent is recovered in many polymer:PCBM and polymer:polymer blends, but intriguingly, not in PCDTBT:PC₇₀BM.^[68] If direct photocarrier generation is dominant in PCDTBT:PCBM and related efficient polymer systems,^[73] avoiding the two-step process as is found in P3HT:PCBM^[130] might be key in driving up efficiencies in solar cells by avoiding highly-bound CTX states,^[28] even if it is the case that these states are photocurrent

precursors.^[111] The conclusion that charge self-trapping is limited in PCDTBT blends is the key observation that must be understood in order to better engineer polymers for solar-cell applications.

5.5 Conclusion

We have implemented stimulated Raman spectroscopy on thin films of a photovoltaic-relevant polymer:fullerene heterostructure to reveal the structural dynamics of the polymer after photoexcitation, and assign the molecular origin of the observed features in transient absorption^[14] and time-resolved photoluminescence^[19] spectroscopies. Upon absorption in the lowest (π , π^*) band at 2.21 eV (560 nm), ultrafast charge generation occurs within 200 fs to form a hole polaron on the polymer. The charge separation takes place before exciton localisation (within 3 ps) in the neat film, while the exciton is far from vibrational equilibrium. Furthermore, vibrational relaxation of the resulting polaron on the polymer is modest over the first 100 ps, which suggests that the hole is free from the Coulomb potential that the twin negative charge would impart. This mechanistic insight is key for future optimization of the efficiency of polymer:fullerene based solar cells as it provides a window into the relationship between electronic dynamics and those of the polymer lattice involved in the conversion of excitons to photocarriers, which is of key importance for fundamental mechanistic understanding with molecular detail. Moreover, these conclusions are generally important in molecular photoexcitation because virtually every photochemical, photophysical, or spectroscopic process in molecular materials involves coupled dynamics of electrons and the structure.

Methods

Sample preparation.

PCDTBT ($M_n = 13,000$ kg/mol; $M_w = 30,000$ kg/mol; PDI = 2.3) was synthesised by Serge Beaupré in the group of Mario Leclerc at Université Laval as described elsewhere^[101] and used as received. PCBM was purchased from Solenne (PCBM₆₀, 99.5%, lot 15-05-12) and used as received. Thin films were wire-bar-coated at 100°C on sapphire substrates (UQG Optics,

15-mm diameter, 1-mm thickness) using a bar with a channel width of 0.05 mm from solutions in 1,2-dichlorobenzene (HPLC grade, Alfa Aesar) of neat PCDTBT at a concentration of 8 mg/mL and PCDTBT:PCBM in a ratio of 1:4 at a concentration of 8 mg of polymer for 32 mg of PCBM in 1 mL. The polymer concentration was kept constant constant to preserve the required viscosity of the solutions to make the films. Morphological studies including X-ray, optical and thermal experiments on this material system can be found in the Supporting Information, see Fig. S5 and S6.

Spectroscopic methods.

Steady-state spontaneous Raman spectra were acquired with a Raman microscope (Renishaw inVia) with either 830 or 514-nm excitation. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy (FSRS) was performed at the Central Laser Facility of the Rutherford-Appleton Laboratory using the ULTRA setup, a 10-kHz synchronized dual-arm femtosecond and picosecond laser system described elsewhere.^[106] FSRS requires the generation of three pulses: the actinic pulse (560 nm, ~ 50 fs), the Raman pulse (900 nm, 1.5 ps) and the broadband probe pulse (~ 50 fs), which yields an experimental time resolution of ~ 70 fs. These were generated using two custom titanium-sapphire amplifiers (Thales Laser) seeded from a single oscillator (20 fs, Femtolasers) to create synchronised femtosecond and picosecond outputs after compression, respectively. The femtosecond beam was split into two: one femtosecond beam pumped an optical parametric amplifier (Light Conversion TOPAS) to generate the actinic pulse, while the other femtosecond beam was focused onto a lead-doped-glass window to create a broadband white light continuum to generate the broad-band probe pulse. The 800-nm fundamental wavelength of the laser was then rejected from the white light continuum by a pair of notch filters (Kaiser Holographic notch plus) to avoid two-photon absorption in the sample. These notch filters are responsible for the gap at 800 nm in the transient absorption spectra presented in Fig. 5.1. The picosecond beam was tuned to 900 nm by an optical parametric amplifier (Light Conversion TOPAS) and acted as the Raman pump pulse. The actinic and Raman beams were mechanically chopped at 5 kHz and 2.5 kHz, respectively, while the probe beam was kept at the system repetition rate of 10 kHz. These different repetition rates create four

different sequences of pulses, namely actinic-probe (01), Raman-probe (10), actinic-Raman-probe (11) and probe alone (00). The actinic-probe and probe alone sequences are used to obtain the transient absorption spectrum, while the FSRS spectra are obtained using a combination of those four sequences, as explained by Greetham *et al.*^[106] Temporal dispersion of the pulses was minimized using reflective optics to transport beams to the sample. A linear motor drive translation stage (Newport) provided femtosecond to nanosecond pump-probe timing. The beams were focused onto the sample to typical beam diameters of 50 μm (probe beam) and 100 μm (actinic and Raman beams) set in a non-collinear geometry with with an angle of 10° between the Raman and actinic beams and the probe.

Samples were placed in a cold-finger cryostat (Janis Research Company) and kept under a dynamic vacuum (10^{-6} mbar). Low temperatures were achieved by flowing liquid helium, reaching 100 K and 180 K for the PCDTBT:PCBM and the neat PCDTBT films, respectively. The cryostat was rastered by a mechanical stage in the plane perpendicular to the beams to minimize cumulative photo-damage.

After passing through the sample, the probe beam was collimated and focused into a spectrograph (0.25 m f/4 DK240, Spectral Products), then detected shot-by-shot using custom high-rate-readout linear dual detectors (Quantum Detectors). The spectra were averaged using a computer, averaging 216,000 detected shots per spectra for the neat PCDTBT film and 441,000 shots per spectra for the PCDTBT:PCBM film.

The spectra obtained were then smoothed using a feature-preserving Savitzky-Golay filter in MATLAB. The step size of the filter was small to avoid losing spectral accuracy. The FSRS spectra were baseline corrected, using a polynomial fit to the broad background shape, preserving the FSRS peaks (see Fig. S7 in Supporting Information). FSRS peak dynamics (peak area, centre frequency) were extracted by fitting a single Gaussian curve to individual peaks, or multiple Gaussian curves in areas of peak congestion.

Computational methods.

All calculations were carried out within the framework of density functional theory (DFT)^[133] using Gaussian 03 and Gaussian 09 software^[134] with the 6-311g(d) basis set.^[135] The func-

tional B3LYP^[136] was used, which contains an empirically fitted percentage of exact-exchange for a better description of organic molecules. Other functionals were tested, such as CAM-B3LYP,^[137] but the B3LYP was chosen due to a better description of the experimental vibrational spectrum of the ground state. All the optimization calculations were forced in a planar geometry, since the low-frequency torsion motion of the excited state threw the system out of the harmonic regime. Therefore, all torsion effects are not described by those calculations.

While the ground-state and cation properties are calculated with DFT, the optically-excited-state properties are obtained by applying time-dependent density functional theory (TDDFT).^[138] The new vibrational frequencies of each mode are obtained by fitting a parabola through nine single-point energy calculations around the energy minimum of the first singlet excited state, going from the minimum to the zero-point motion amplitude of the mode. This technique assumes that the effect on the frequency eigenvalues is limited to the first order, and that second-order effects of displacement eigenvectors can be neglected.

The excited state intensities depend on the charge reorganisation of the addition of an electron and a hole in our system, and they are approximated using the cation and anion ground state calculations. The ground-state mode was decomposed in the cation and anion vibrational modes, and a weighted average of all the intensities were done accordingly, with equal weight between the cation and the anion, to obtain the new intensity. This technique neglects the effect of the interaction between the electron and the hole in the excited state. This effect is presumed to be small in PCDTBT's case, since the description of the first singlet excited state after geometrical optimisation is composed of 97% of the HOMO→LUMO transition. However, the new excited vibrational intensities must only be used to indicate the tendencies of the effects of the charge reorganisation, and their quantitative significance is ambiguous.

Acknowledgements

CS acknowledges funding from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Research Chair in Organic Semiconductor Materials, the Royal Society, and the Leverhulme Trust. CS, SCH and NS acknowledge funding from Laserlab 2 EC Grant Agreement No. 228334 and STFC ULTRA facility for experimental time. NS and

CH acknowledge funding from the UK, Engineering and Physical Sciences Research Council EP/G060738/1 grant, the European Research Council (ERC) Starting Independent Research Fellowship under the grant agreement No. 279587 and King Abdullah University of Science and Technology (KAUST CRG). The authors acknowledge the assistance of A. Scaccabarozzi for film deposition and are grateful to Serge Beaupré and Mario Leclerc for providing the PCDTBT.

Authors contribution

Samples were prepared by CH and FP. Microstructural characterisation was carried out by CH. Spectroscopic data were collected by FP, SCH, AWP, GMG, and MT, and analysed by FP and SCH. The experiments were conceived by CS, SCH, FP and AWP. Ab-initio calculations were carried out by NB. CS and SCH supervised the spectroscopy activity, MC supervised the theoretical calculations, and NS supervised the processing and characterisation activity. FP, SCH, and CS were primarily responsible for writing the manuscript, but all authors contributed to it.

Competing financial interests

The authors declare that they have no competing financial interests.

Additional information

Supplementary information is available in the online version of the paper. Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to SCH and CS.

Spontaneous pristine (cm^{-1})	0.5 ps pristine (cm^{-1})	100 ps pristine (cm^{-1})	DFT ground state (cm^{-1})	TDDFT excited state (cm^{-1})	Qualitative assignment
1062	1057	1067	1096	1082	L : Th CH ip δ + $\nu_{C=C}$
1135	1124	1122	1153	1152	L: Cz CH ip δ + ring def.
1205	—	—	1231	1238	L : BT +Th CH ip δ , BT ring def.
1270	1260	1256*	1325+1327	1319+1308	D: BT ν_{C-N} + $\nu_{C=C}$ + CH ip δ , Cz +Th CH ip δ + $\nu_{C=C}$
1348	—	—	1384	1377	D: BT+ Th CH δ , Cz+ BT ν_{C-C}
1370	—	—	1405	1416	D : BT + Th + Cz $\nu_{C=C}$ + CH ip δ , Cz ν_{C-N}
1444	1423	1429	1471+1485	1470	L: Cz, Th $\nu_{C=C}$ + CH ip δ , Cz ν_{C-N}
1490	1473	1457	1522+1527	1521	L: Cz sym. $\nu_{C=C}$, CH ip δ
—	1508	—	1543	1540	L : Cz asym. $\nu_{C=C}$, CH ip δ
1525	—	—	1569	1563	L: Cz asym. $\nu_{C=C}$ + CH ip δ + ν_{C-N}
1540	—	—	1570+1572	1560+1556	L: BT + Th sym. $\nu_{C=C}$, CH ip δ
1570	1571	1555	1605	1590	L: Cz $\nu_{C=C}$ + CH ip δ
1622	1608	1612	1664	1638	L: Cz $\nu_{C=C}$ + CH ip δ

TABLE 5.1: Neat and pristine (undoped, as cast) PCDTBT film spontaneous Raman and FSRS shifts. Mode abbreviations: ip = in plane, ν_{a-b} = stretch of $a-b$ bond, δ = bend, sym. = symmetric, asym. = asymmetric, def. = deformation, BT: benzothiadiazole, Cz: carbazole, Th: thiophene, L: localised, D: delocalised. *The peak at 1256 cm^{-1} is asymmetric (See Fig. S11 in Supporting Information for vector graphics of the vibrational modes.)

Spontaneous doped (cm^{-1})	0.5 ps blend (cm^{-1})	100 ps blend (cm^{-1})	DFT cation (cm^{-1})	Qualitative assignment
1064	1083	1083	1104	L: Th CH ip δ + $\nu_{C=C}$
1130	1129	1146	1153	L: Cz CH ip δ + $\nu_{C=C}$
1200	1192	1190*	1182	L: Cz CH ip δ
1268	1262	1260	1303	D: BT ν_{C-N} + CH ip δ + $\nu_{C=C}$, Cz +Th CH ip δ
1334	—	—	1344	L: Cz ring deformation, Cz + Th CH ip δ
1349	1357	1354	1371	D: Cz + BT $\nu_{C=C}$ + CH ip δ
1371	—	—	1397	D: BT + Cz + Th $\nu_{C=C}$
1442	1429	1434	1464	L: Th $\nu_{C=C}$, Cz ν_{C-N} + $\nu_{C=C}$ + CH ip δ
1522	1513	1513**	1540+1547	L: Cz+Th asym. ring deformation, + CH ip δ
1538	—	—	1560	L: BT sym. ν_{C-C} + CH ip δ , Th. asym. $\nu_{C=C}$, CH ip δ
1620	—	—	1648	L: Cz sym. ring deformation + ip CH δ

TABLE 5.2: Doped PCDTBT film spontaneous resonance Raman at 830 nm (resonant with a positive polaron optical transition) and PCDTBT:PCBM (as-cast) film transient Raman shifts. Mode abbreviations: ip = in plane, ν_{a-b} = stretch of $a-b$ bond, δ = bend, sym. = symmetric, asym = asymmetric, BT: benzothiadiazole, Cz: carbazole, Th: thiophene, L: localised, D: delocalised. * 1190 cm^{-1} at 20 ps, ** 1513 cm^{-1} at 50 ps. (See Fig. S12 in Supporting Information for vector graphics of the vibrational modes.)

Chapitre 6

Introduction à la recombinaison lente des états à transfert de charges

Nous avons établi aux chapitres précédents que le transfert de charge du donneur à l'accepteur se produit sur des échelles de temps extrêmement courtes, inférieure à 100 fs pour les hétérojonctions de PCDTBT:PCBM. Mais qu'en est-il du sort des charges une fois créées? Nous avons vu que le polaron relaxe très peu entre 300 fs et 100 ps. Il faut donc aller sonder des échelles de temps beaucoup plus longues pour comprendre la recombinaison de charges.

Idéalement, dans une cellule solaire, l'électron et le trou devraient se séparer complètement, puis migrer sans encombre vers les électrodes pour y être récoltés. Cependant, la différence entre la limite d'efficacité théorique de Shockley-Queisser (27%, voir Annexe D) et celle des cellules organiques PCDTBT:PC₇₀BM (7%^[112]) témoigne des pertes d'efficacité dans ces dispositifs. Ces pertes peuvent être attribuables soit à la perte de tension ou à la perte de courant. Dans la première alternative, la perte de tension à circuit ouvert (V_{oc}) est un coût énergétique associé à chaque transformation de la paire électron-trou, de sa création à sa dissociation complète. Ainsi, la plus grande contribution à la perte de V_{oc} est la conversion de l'état de l'exciton singulet sur le donneur et l'état à transfert de charge (CT), une perte d'environ 0.3 eV d'après le modèle empirique utilisé par Scharber.^[139] La recombinaison des porteurs de charges affecte également le V_{oc} .^[24] Dans la seconde alternative, la perte de courant en circuit fermé, intimement liée à la perte des porteurs de charge, peut provenir de deux phénomènes :

soit les porteurs s'immobilisent dans un piège et s'accumulent dans la couche active, soit les électrons et les trous se recombinent, c'est-à-dire qu'ils s'annihilent deux à deux. Cette recombinaison peut être de deux types : soit géminale ou soit non géminale. Dans le premier cas, l'électron et le trou proviennent de la même photoexcitation, de fait ce sont des états excités qui n'arrivent pas à se dissocier complètement ou qui se dissocient brièvement mais se reforment. La recombinaison géminale est par conséquent un processus unimoléculaire, ce qui se vérifie par la variation linéaire du taux de recombinaison en fonction de l'intensité lumineuse. Dans le second cas, la recombinaison non géminale est le résultat de charges complètement séparées qui migrent et se recombinent avec une charge qui n'est pas issue de la même photoexcitation. C'est donc par nature un processus bimoléculaire, c'est-à-dire qui nécessite deux excitations, ce qui se vérifie par la variation du taux de recombinaison en racine carrée de l'intensité lumineuse.

Ce bref tour d'horizon des pertes d'efficacité dans les cellules solaires organiques souligne que les états à transfert de charge et les processus de recombinaison sont au coeur de la problématique. De fait, connaître leurs mécanismes est instrumental pour la conception future de cellules solaires efficaces. En considérant l'état CT comme un intermédiaire à la dissociation complète en porteurs de charges, la partie des états CT qui se recombinent est nécessairement la fraction des états CT qui ne se dissocie pas et ne produira jamais de courant électrique. Il est donc pertinent de se demander quelle est la proportion de paires électron-trou qui se recombine via les états CT. Parmi ces états CT, y en a-t-il qui sont fortement piégés, au point qu'ils sont irrémédiablement condamnés à ne jamais se séparer, tandis que d'autres sont plus facilement excitables hors de leur puits de potentiel? Quel en serait le mécanisme?

Nous répondons à ces questions dans l'article *Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer : Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells*, présenté au chapitre suivant. En bref, nous utilisons des méthodes spectroscopiques résolues en temps sur des échelles de la nanoseconde à la milliseconde et expliquons les résultats à l'aide d'un modèle physique.

Contrairement au chapitre précédent qui s'intéressait au transfert de charge ultrarapide, l'étude des recombinaisons via les états CT se doit de s'étaler sur des échelles de temps plus

longues. En effet, le temps de vie de l'état CT dans le PCDTBT:PCBM a été mesuré à 2,5 ns.^[113] et on s'attend à ce que des états piégés se recombinent encore plus lentement. Nous faisons donc appel à une sonde de photoluminescence résolue en temps pour sonder la recombinaison de ces états.

6.1 Photoluminescence résolue en temps

La transition d'un état excité vers l'état fondamental peut être radiative, c'est-à-dire que l'électron peut retourner dans la bande HOMO en émettant son excès d'énergie sous forme d'un photon. Ce phénomène, nommé luminescence, se retrouve sous deux formes : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence provient de la désexcitation entre deux états de même multiplicité, et se produit donc seulement si l'excitation est un état singulet, car l'état fondamental est toujours un état singulet. La phosphorescence est un phénomène similaire, mais qui se produit entre deux états de multiplicité différente, donc lors d'une transition de triplet vers singulet. Les transitions de multiplicité différente sont très faiblement permises, par conséquent, le temps de vie de l'état triplet est grand et la phosphorescence se produit sur des temps caractéristiques beaucoup plus longs que la fluorescence. La luminescence ainsi produite est désignée comme photoluminescence si l'excitation provenait de l'absorption de lumière (photodopage), ou électroluminescence si elle provenait d'injection de charge.

Notons d'ailleurs qu'un critère essentiel pour qu'un électron excité retourne à l'état fondamental est qu'il y ait de la place, donc un trou, dans la bande HOMO. Les polarons ne peuvent donc pas se désexciter : ils doivent d'abord s'associer par paires de charges opposées et former un exciton.

Servons-nous de la figure 6.1 pour illustrer les transitions optiques dans une molécule selon le principe de Franck-Condon. Tout d'abord, il est essentiel de mentionner que les états électroniques accessibles sont, en première approximation, des puits de potentiel harmoniques. Chaque état électronique, comme l'état fondamental S_0 et le premier état excité singulet S_1 , est sous-divisé en plusieurs modes de vibration moléculaire couplés au potentiel électronique, d'où l'appellation « état vibronique ». Les états vibroniques d'un même état électronique i sont espacés d'une quantité d'énergie $\hbar\Omega_i$. En réalité, les puits de potentiel des états électroniques

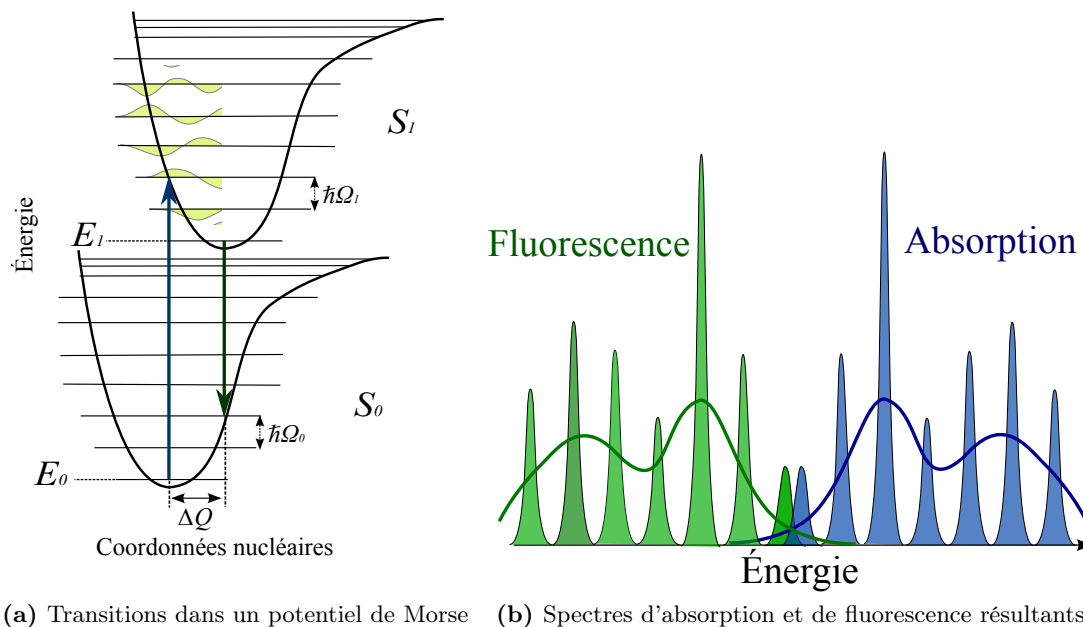


FIGURE 6.1: Illustration du principe de Franck-Condon. L'axe horizontal est l'axe des coordonnées de configuration nucléaire q , et l'axe vertical est l'axe d'énergie.)

ne sont pas parfaitement harmoniques, mais ressemblent davantage à des potentiels de Morse. Par conséquent, leurs états vibroniques ne sont pas espacés également en énergie, mais pour les quelques premiers modes, c'est une bonne approximation.

Initialement, la molécule se trouve dans son état fondamental. Lorsqu'elle est irradiée avec de la lumière de la longueur d'onde adéquate, la molécule absorbe un photon et transite vers l'état vibronique le plus probable de l'état électronique S_1 , qui est celui qui est aligné verticalement avec l'état fondamental. Sur la figure 6.1, cela correspond à l'état qui a une énergie de $E_1 + 2\hbar\Omega_1$. Cependant, ce n'est pas le niveau d'énergie le plus favorable alors la molécule va rapidement relaxer dans l'état d'énergie E_1 via une transition non-radiative qu'on appelle « relaxation vibrationnelle ». En effet, selon la règle de Kasha, une molécule peut émettre de la fluorescence uniquement à partir de son état excité vibronique de plus basse énergie. La molécule excitée se désexcite alors verticalement dans un état vibronique de l'état électronique fondamental S_0 . Sur la figure 6.1, cela correspond à l'état qui a une énergie de $E_0 + 2\hbar\Omega_0$. Encore une fois, la molécule relaxera dans l'état de plus basse énergie de ce niveau électronique via la relaxation vibrationnelle.

Si on fait le bilan énergétique de ces deux transitions, on se rend compte que le photon

absorbé avait une énergie supérieure à celle du photon émis par $2\hbar\Omega_1 + 2\hbar\Omega_0$. C'est cette énergie « perdue » par relaxation vibrationnelle qui explique en grande partie le décalage entre le pic d'absorption et le pic d'émission, qui sont ici les pics $2 \leftarrow 0$ et $0 \rightarrow 2$, respectivement.

La probabilité d'une transition $0 \rightarrow m$ est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'ondes des deux états impliqués et est donnée par le facteur de Franck-Condon:

$$F_{FC} = |\langle \chi_i^{(0)} | \chi_f^{(m)} \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^m}{m!}, \quad (6.1)$$

où S est le paramètre de Huang-Rhys:

$$S = \frac{k\Delta Q^2}{2\hbar\omega}. \quad (6.2)$$

où k est la constante de force vibrationnelle (analogue à la force d'un ressort) et ΔQ est la distance (en coordonnées nucléaires) entre la position d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité.

En spectroscopie, on voit le principe de Franck-Condon à l'oeuvre lorsqu'on observe un spectre qui affiche des répliques vibroniques, comme l'illustrent les spectres fictifs de la figure 6.1b. L'intensité des pics est proportionnelle au facteur de Franck-Condon, à moins bien sûr qu'une règle de sélection vienne interdire une transition. On observe également une symétrie miroir entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence si les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité sont semblables.

6.2 Photoluminescence des états CT

Les méthodes optiques sont bien adaptées pour sonder la recombinaison. En particulier, les états CT émettent de la lumière en se recombinant, un phénomène qui se nomme photoluminescence (PL). La PL des états CT a été observée dans plusieurs différents mélanges donneur:accepteur^[140;108;141;142;143;53;20;110;54;144] et est caractérisée par une bande décalée vers le rouge par rapport à la PL des deux types de molécules isolées, ce qui confirme qu'elle émerge

de leur interaction. La PL de l'état CT est cependant relativement faible et décroît rapidement, ce qui requiert un détecteur très sensible et des temps d'acquisition très longs.

À l'inverse de l'état CT, les paires de polarons n'émettent pas de lumière (relaxation non radiative). Nous devons donc avoir recours à une autre technique, l'absorption transitoire, pour sonder la dynamique des états excités. Cette technique sonde l'absorption des états excités en fonction du temps, dont les paires de polarons, ce qui permet d'en surveiller la population.

Ces techniques pour étudier la dynamique de séparation et de recombinaison de charges dans le PCDTBT:PCBM ont été utilisées par d'autres groupes de recherche avant nous, mais sur des échelles de temps différentes, ce qui rend nos observations complémentaires.

Tong et coll.^[14] ont étudié la dynamique des excitons dans du PCDTBT et du PCDTBT:PC₇₀BM sur des échelles de temps de 200 fs à 2 ns. Bien qu'ils étaient les premiers à proposer une explication pour la séparation ultrarapide de l'exciton en charges, leur analyse n'était pas basée sur un modèle physique de cinétique des espèces excitées, mais une simple somme d'exponentielles sans signification physique directe. Une étude subséquente^[19] du même groupe suggérait que la photoexcitation primaire dans le PCDTBT serait les porteurs de charges, qui par la suite s'effondreraient rapidement en exciton durant les 100 premières femtosecondes, ce qui est en complet désaccord avec l'idée habituelle que l'excitation primaire dans les polymères conjugués est un exciton de type Frenkel.

Par la suite, Etzold et coll.^[113] ont tenté de modéliser physiquement l'évolution des populations excitées dans le PCDTBT:PCBM. Leur résultat principal, qui s'appuie sur l'hypothèse que le ratio recombinaisons géminales versus non géminales est le même que le ratio d'états CT versus les porteurs de charge, indique que seulement 11% des recombinaisons sont de type géminale. Ils soutiennent que leur résultat démontre que la recombinaison géminale joue un rôle mineur dans les mélanges PCDTBT:PCBM et que les porteurs de charges sont créés sans passer par les états CT intermédiaires, ce qui est également en contradiction avec la notion commune que la séparation de charges doit passer par une étape intermédiaire^[29].

Des mesures de photoconductivité transitoire^[145] sur le PCDTBT:PCBM ont conclu que les recombinaisons géminales de ce mélange photovoltaïque à haute efficacité quantique^[13] ne constituent pas un canal important de perte d'efficacité.

Pourtant, nous détectons la recombinaison des états CT jusqu'à quelques centaines de millisecondes. Il en ressort qu'on ne peut pas expliquer les données en tenant compte des seuls états CT, mais il faut également invoquer un réservoir d'états sombres, c'est-à-dire qui ne se recombinaient pas radiativement, pour expliquer la dynamique de recombinaison des états CT telle que détectée par photoluminescence résolue en temps. On découvre que les paires de polarons géminales, invisibles en photoluminescence mais détectées par absorption transitoire, ont une dynamique de population compatible avec celle des états CT. Nous en déduisons que les paires de polarons géminales sont un réservoir d'états sombres qui régénèrent les états CT. Notre modèle photophysique permet de trouver qu'à température de la pièce, 16% des recombinaisons géminales proviennent d'états très fortement piégés.

Chapitre 7

SLOW GEMINATE-CHARGE-PAIR RECOMBINATION DYNAMICS AT POLYMER : FULLERENE HETEROJUNCTIONS IN EFFICIENT ORGANIC SOLAR CELLS

Françoise Provencher¹, Maciej Sakowicz¹, Colin-Nadeau Brosseau¹, Gianluca Latini²,
Serge Beaupré³, Mario Leclerc³, Luke X. Reynolds⁴, Saif A. Haque⁴, Richard Leonelli¹ and
Carlos Silva¹

¹*Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Université
de Montréal, C.P. 6128, Succursale centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3J7, Canada*

²*Centre for Biomolecular Nanotechnologies @UNILE, Istituto Italiano di Tecnologia, Via
Barsanti, 73010, Arnesano (LE), Italy*

³*Département de chimie, Université Laval, Québec (Québec), G1K 7P4, Canada*

⁴*Department of Chemistry, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK*

Received 27 June 2012; accepted 26 July 2012

Published in *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*,

15 October 2012, Vol. 50, Issue 20, pages 1395–1404

ABSTRACT

We explore charge recombination dynamics at electron donor-acceptor heterojunctions, formed between a semiconductor polymer (PCDTBT) and a fullerene derivative (PC₇₀BM), by means of combined time-resolved photoluminescence and transient absorption spectroscopies. Following prompt exciton dissociation across the heterojunction, a subset of bound electron-hole pairs recombine with a temperature-independent rate distribution spanning sub-microsecond timescales to produce luminescent charge-transfer excitons (CTX). At 14 K, this slow mechanism is the dominant geminate charge recombination pathway, whereas we also observe CTX emission on sub-nanosecond timescales at 293 K. We thus find that at these temperatures, a fraction of the initial charge-pair population is trapped deeply such that they only recombine slowly over a broad distribution of timescales by quantum tunneling. We identify geminate polaron pairs as a reservoir of long-lived localized states that repopulate the CTX up to microsecond timescales. The observation of such distributed geminate-charge recombination highlights the importance of the molecular nature of specific donor-acceptor electronic interactions in defining the relaxation pathways of trapped geminate polaron pairs.

Keywords: Organic solar cells, semiconductor polymers, charge-transfer excitons, polaron-pair recombination dynamics

7.1 Introduction

Organic photovoltaic cells promise low-cost renewable energy and laboratory devices can now attain power conversion efficiencies near 9%.^[13;146;5;147] In photovoltaic diodes based on phase-separated semiconductor polymers and fullerene derivatives, charge separation is achieved by photoinduced electron transfer from the polymer donor to the fullerene acceptor. The key to an efficient photovoltaic diode is to find a suitable blend of donor and acceptor molecules in which photocarriers are generated efficiently and transported to the collection electrodes, which is accomplished with an optimized microstructure. However, recombination of the photogenerated charge pairs is a loss factor limiting the efficiency of organic solar cells,^[24] and efforts have been deployed to quantify it.^[148;149] In the most efficient bulk heterojunction photodiodes, with microstructure characterized by a network of two organic materials, charge photogeneration occurs mostly via an intermediate state at the polymer:fullerene interface.^[150;141;142;151;152;109;53] Organic semiconductors are low-dielectric-constant materials and Coulomb interactions between separated charges are strong. Consequently, the successful photogeneration of carriers implies that bound geminate polaron pairs overcome this Coulombic binding, but this multistep process costs energy.^[153] Indeed, the dissociation of bound charge pairs to form free charge carriers competes with relaxation into charge-transfer excitonic states,^[154;155] which are emissive states localized at the interface between donor and acceptor molecules. These charge-transfer excitons¹ (CTX) are deep traps, with binding energies in excess of 250 meV.^[28] Therefore, the short-circuit photocurrent of a bulk heterojunction solar cell is hampered if electron-hole pairs produced by photoinduced charge transfer trap into these states.^[108;154;156] Moreover, many studies suggest a strong relationship between the energy of the CTX in the organic photovoltaic device and its open-circuit voltage (V_{OC}).^[141;143;157;158;131;144;78]

¹A charge transfer state (CTS) is a generic name for all energetic states where the electron is localized on the acceptor molecule and the hole is on the donor molecule. The geminate polaron pair (GPP) is a CTS where the electron and hole wavefunctions do not overlap, but there is Coulombic binding. Note that CTS and GPP terminology are used interchangeably in the literature of this field; we choose to use GPP because this term better expresses the physics of the photoexcitation. The charge transfer exciton (CTX) is a CTS of excitonic character (e.i. the wavefunctions of the electron and hole pair overlap) and lower energy than the GPP. The terms "charge-transfer exciton" and "exciplex" are often used interchangeably.^[154] Formally, the exciplex is a CTX that do not have a binding ground state.

To address CTX formation dynamics in an efficient organic photovoltaic device, we study a high-performance polymer:fullerene photovoltaic system that demonstrated high power conversion efficiencies (PCE) in both standard^[13;159] and inverted^[112] solar cell architectures, namely PCDTBT:PC₇₀BM² (see Figure 7.1a for the chemical structures). PCDTBT is an air-stable, thermally stable low-bandgap copolymer with alternating electron-rich and electron-deficient units.^[160] Photoconductivity and transient photocurrent studies of PCDTBT:PC₇₀BM were reported^[161;162] as well as ultrafast dynamics studies performed on PDCTBT in pristine films.^[19] and in binary blends with a fullerene acceptor.^[14;113] In PCDTBT:PC₇₀BM solar cells, charge trapping at the donor and acceptor heterojunction arising from energetic traps facilitates charge recombination.^[162] In an optimized microstructure, Street et al. report that CTX recombination does not exceed 10-15% of all the losses.^[145] In line with this result, it was suggested in a recent paper by Etzold et al. that geminate recombination accounts for 11% of all charge recombination in PCDTBT:PC₆₁BM,^[113] based on the assumption that this process occurs only within a few nanoseconds. A photophysical model was proposed by Tong et al. to account for their observed transient absorption results,^[14] which focuses on the picosecond regime.

In the present work, we implement time-resolved photoluminescence (PL) spectroscopy at 14K and at room temperature to probe charge recombination dynamics via CTX emission. We probe the precursor geminate polaron pairs further with quasi-steady-state photoinduced absorption (PIA) and we examine their kinetics by means of the frequency dependence of the PIA signal. We find that at long-times ($\gg 1$ ns), CTX are generated at the expense of geminate-polaron pairs (GPP), and are thus a product of their recombination. We conclude that in PCDTBT:PC₇₀BM, a subset of the prompt charge-pair population is deeply trapped and can only populate CTX with a broad distribution of relaxation rates, even at room temperature.

In order to address the CTX slow recombination mechanism, our time-resolved PL measurements focus on the lower energy (1.5-1.7 eV) part of the spectrum and long timescales (1–300 ns). Low-temperature measurements reveal that the distribution of PL decay rates of the CTX is temperature-independent and fluence-independent, ruling out non-geminate

²PCDTBT is poly(N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4', 7'-di-2-thienyl-2' , 1' , 3'-benzothiadiazole) and PC₇₀BM is [6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester

recombination as the source of delayed PL associated with CTX. Our model, focusing on slow recombination, is complementary to that of Tong et al.^[14] which concentrates on the picosecond regime. Our PL measurements are sensitive to slow geminate-polaron-pair recombination pathways that were not addressed in previous photophysical studies of this efficient polymer:fullerene blend.

Our results are fully consistent with a branching between the free carriers and a bound charge transfer state as reported in PCDTBT:PC₇₀BM by Tong et al.^[14] and by Etzold et al.^[113] This conclusion appears to be general in polymer donor-acceptor heterostructures. For instance, Gonzalez-Rabade et al.^[154] demonstrate a clear correlation between the localized heterojunction CTX PL and the photocurrent in polyfluorene donor:acceptor blends, which indicates that there is a branching between the CTX and the free carriers. Moreover, Clarke et al.^[163] show with transient absorption experiments on several polymers that there is a strong correlation between CTX signatures and the short-circuit current (J_{SC}) in solar cells, which indicates that photocurrent generation efficiency is limited by the dissociation efficiency of the initially generated polaron pairs. Thus, geminate recombinations seem to be a key loss pathway limiting J_{SC} .^[163] Likewise, Vandewal et al.^[157] demonstrate that the open-circuit voltage (V_{OC}) is determined by the charge-transfer interactions between the polymer and the fullerene. Knowing that important figures of merit like V_{OC} and J_{SC} could be associated with charge-transfer states, we stress that a better understanding of the CTX generation pathways is crucial for the development of organic photovoltaic cells.

7.2 Experiments

Materials and sample preparation. PCDTBT ($M_n = 13,000$; $M_w = 30,000$; PDI = 2.3) was synthesized as described elsewhere.^[101] PC₇₀BM was purchased from Nano-C and used as received. Films were drop-cast from a 1:4 PCDTBT:PC₇₀BM chloroform solution (7 mg/ml, Aldrich spectrophotometric grade chloroform) onto fused silica (Vitrosil) substrates in a nitrogen atmosphere.

Photovoltaic device fabrication and characterization. Photodiodes were made on a glass substrate with a ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/Al architecture. The devices were fabricated on pre-patterned indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates cleaned by sonication in deionized water, ethanol, acetone, and isopropyl alcohol for 15 minutes each, followed by a 15-minute oxygen plasma treatment. Then, a PEDOT:PSS layer was spin-coated at 5000 rpm, then annealed at 130 °C for 15 min. The active PCDTBT:PC₇₀BM layer with 1:4 stoichiometry was spin-coated from a chloroform solution (spectrograde, Aldrich) at 2000 rpm in a glovebox and left to dry without thermal annealing. The 100-nm thick aluminum cathode was evaporated under vacuum (2×10^{-5} Torr) at a rate of 2 Å/s. The devices were always handled and measured in oxygen- and water-free environments (N₂ atmosphere or vacuum). The PCE of the devices was measured with a grade AAA solar simulator, under AM 1.5 conditions. The initial value of the PCE for all devices was between 2.1-2.3%, and dropped to 1.3% three weeks later, with the V_{OC} of all the devices in the range of 0.91 ± 0.03 V, in agreement with reported V_{OC} in the literature.^[13;162] A typical JV curve for these devices is reported in Figure 4 in the Supporting Information.

Electroluminescence. For the electroluminescence measurements, the photovoltaic device was kept under vacuum. A low current was injected in the cell and the emitted light was collected and focused onto an optical fiber which was connected to the entrance slit of a spectrometer (Andor SR163) and was detected by a CCD camera (Andor iDUS DV401A) cooled to -45 °C.

Quasi-steady-state PL and PIA spectroscopy. Quasi-steady-state photoinduced absorption (PIA) measurements were carried out with a dual optical modulation experimental setup described elsewhere,^[164] with the sample cooled down to 10 K in a exchange-gas closed-cycle cryostat. Steady-state PL spectra were measured by exciting the samples with a 532 nm laser modulated at 170 Hz by a mechanical chopper and detecting the PL with a Si-photoreceiver at the exit of a monochromator. 532 nm (2.33 eV) corresponds to the lower energy absorption band of PCDTBT and the oscillator strength at that wavelength is about 85% of the maximum of that band.

Time-resolved PL spectroscopy. Time-resolved PL spectra were measured with an intensified CCD camera (Princeton-Instruments PIMAX 1024HB). The samples were excited with the output of an optical parametric amplifier (Light-conversion TOPAS) pumped by an amplified Ti:sapphire laser system (KMLabs Dragon), producing tunable 40 fs pulses at 1 kHz. We generated 490 nm (2.53 eV) pulse trains, which is above the optical bandgap of both the PCDTBT and the PC₇₀BM. The measurements were carried out in a dynamic vacuum of $< 10^{-6}$ mbar at 14 K and at 293 K in a cold-finger continuous-flow cryostat.

Transient absorption spectroscopy Transient absorption spectroscopy kinetic traces were taken using simultaneous pump and probe set up. A pulsed nitrogen laser (Photon Technology International GL-3300) was used to excite a dye laser (Photon Technology International GL-301), producing an emission at 560 nm which was directed at the sample to induce its electronic excitation. The excitation fluence was $25 \pm 4 \mu J$ per pulse. A quartz halogen lamp (Bentham IL1) and a Si photodetector were used to measure the absorption characteristics of the samples, while monochromators (Photon Technology International) were employed to refine the probe wavelength to 820 nm.

7.3 Results

7.3.1 Steady-state optical signature of CTX

The absorbance cross section of CTX is very low, which makes it difficult to detect CTX by absorption measurements. (The absorption spectra of the neat PCDTBT and the blend films are presented in Figure 1 in the Supporting Information.) Nevertheless, it has been shown that CTX absorb light below the optical gap of both the neat donor and acceptor,^[155;57;165;166;131] while their PL signature, observed in many organic binary blends based on different donor and acceptor combinations,^[140;108;141;142;143;53;20;110;54;144] is a featureless band red-shifted with respect to that of the neat donor and acceptor. The identification of these spectral features in a wide variety of materials suggests the ubiquity of CTX as a recombination channel in donor-acceptor blends. PCDTBT:PC₇₀BM is no exception, as can be seen in Figure 7.1a from its broad near-infrared PL peak with a maximum at 1.44 eV. This value agrees remarkably

well with an empirical model that Veldman et al.^[167] have developed to predict the CTX energy, thus strongly supporting our identification of the red-shifted PL peak of the blend in Figure 7.1a. The existence of CTX in the PCDTBT:PC₇₀BM blend is also confirmed by electroluminescence measurements at low injected current, as is shown on Figure 7.1b. Morteani et al. demonstrated that CTX states allow barrier-free electron-hole recombination in donor-acceptor polymer blends in light-emitting diodes, such that these are the primary electrical excitations at low injection currents.^[140;168] We observe that the injected electron and holes recombine to produce emissive states at a lower energy in the blend than in the neat donor or acceptor films, as was reported for other donor:acceptor blends,^[169] indicating the existence of a low energy state at the interface of the two materials. In addition, this CT state electroluminescence is slightly lower in energy than the CT state photoluminescence, in accordance with previous observations on other polymer:fullerene blends,^[169] as injected carriers are more likely to reach an interface via well ordered pathways and populate lower energy CT states than via photoexcitation.

7.3.2 Time-resolved photoluminescence decay

Figure 7.2a shows the evolution of the PL spectrum probed by time-resolved PL spectroscopy on the PCDTBT:PC₇₀BM blend at 14 K. A similar figure reporting the evolution of the PL spectrum at room temperature is available in the Supporting Information (see Figure 6 therein). In Figure 7.2a, we note that a broad feature in the near infrared, assigned to CTX emission based on the steady-state PL spectrum, supersedes in the first few nanoseconds the PL peak at 1.7 eV, attributed to the intrachain singlet exciton. The CTX emission persists for hundreds of nanoseconds, which is much longer than the 2.5 ns lifetime reported in the literature for this photovoltaic blend.^[113] This suggests that another long-lived state must be feeding the CTX on longer timescales.

In order to study the time evolution of the CTX emission, we track a narrow integrated energy window (1.50 to 1.52 eV) of the time-resolved PL spectra shown on Figure 7.2a on time scales ranging from 1 ns to 300 ns. The resulting PL decay transients at room temperature and at 14 K are shown in Figure 7.2b. Note that we also studied the time-resolved PL decay of

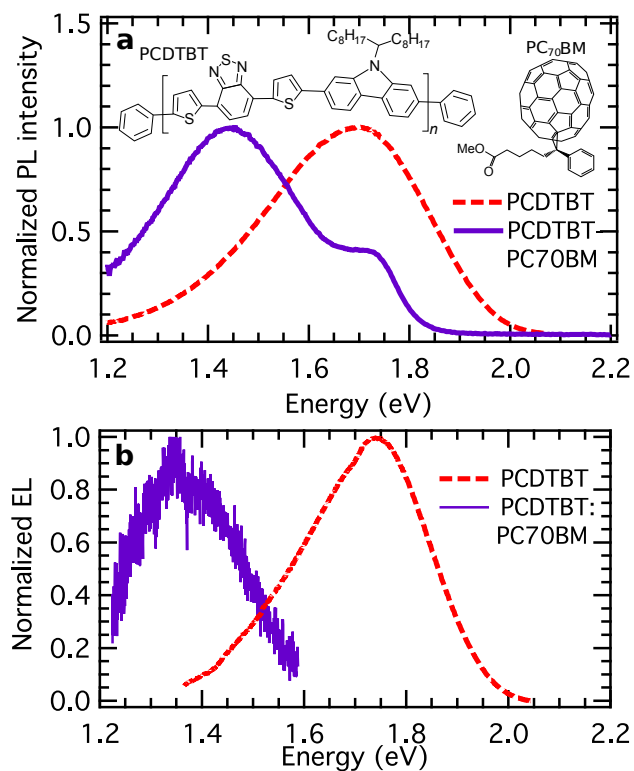


FIGURE 7.1: (a) Normalized PL spectra of a neat PCDTBT film (dashed line) and a composite blend of PCDTBT:PC₇₀BM in a ratio of 1:4 (solid line) at 293 K. The PL maximum of the neat PCDTBT is ten times greater than the maximum of the blend. The intensity of the PL at the energy of the singlet exciton (1.7 eV) in the neat PCDTBT is about 25 times larger than in the blend. (Inset) Chemical structures of PCDTBT and PC₇₀BM. (b) Electroluminescence of the neat PCDTBT and the PCDTBT:PC₇₀BM blend at 5 mA and 30 mA injected current, respectively.

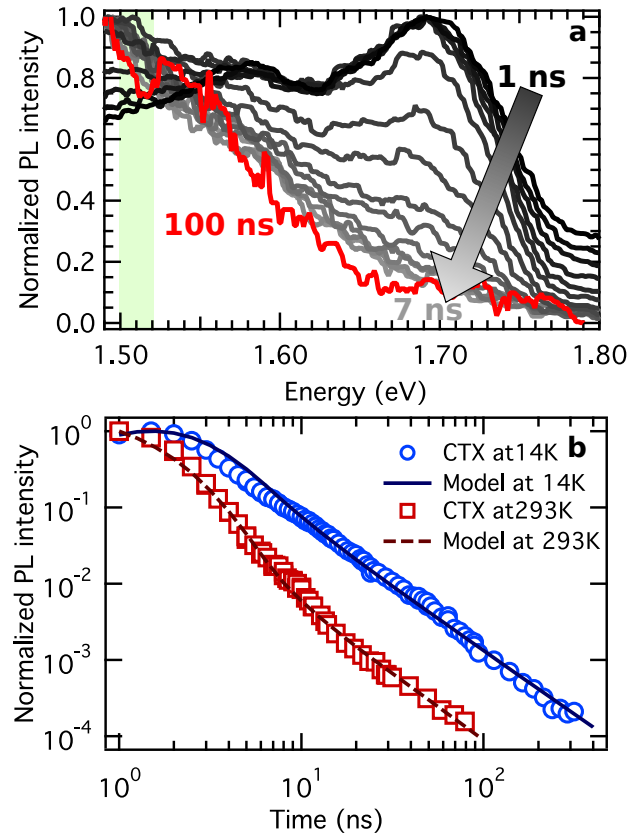


FIGURE 7.2: (a) Time-gated PL spectra for blend film, exciting at 2.53 eV with a fluence of $15 \mu\text{J cm}^{-2}$ measured at 14 K. The spectra are normalized to their maximum intensity between 1.5 and 1.8 eV. The sensitivity of the intensified CCD used for this experiment confines the energy detection window to a range over 1.5 eV. (b) PL decay transients of CTX emission of blend film integrated spectrally from 1.50 to 1.52 eV, as indicated by the green band in (a), at 14 K (open circles), and 293 K (open squares). The fits are obtained by numerical inverse Laplace transformation of 7.3 and convoluted with a square gate of 2 ns width. In steady state PL, the CTX emission is 2.3 times greater at low temperature than at room temperature. The fluence dependence of the CTX is reported in Figure 2 of the Supporting Information.

neat PCDTBT and neat PC₇₀BM and they are substantially different from the blend, as can be seen on Figure 6 in the Supplementary Information, which provides confidence that we do indeed probe CTX emission over the binned energy range in the blend. In the same manner, Figure 5 in the Supporting Information shows the singlet exciton PL decay alongside that of the CTX to show their differences.

Two remarkable features emerge from Figure 7.2b. Firstly, the decay follows a power law ($I(t) \propto t^{-1.7}$) at longer times (> 10 ns), with no significant temperature dependence of the power-law decay. We interpret this lack of temperature dependence as a strong indication that the PL decay we report in Figure 7.2b originates from geminate-charge recombination. The geminate nature of this recombination is discussed at length in the Discussion section. Secondly, the early PL decay of the CTX is much faster at room- than at low temperature. Indeed, the relative PL intensity is one order of magnitude less after 10 ns at 293 K than at 14 K. We conjecture that charge pairs lack the thermal energy to overcome an activation barrier at low temperature, and only recombine over long times via quantum tunneling, while a fast decay channel is accessible at room temperature.

7.3.3 Photophysical model

We rationalize the PL decay behavior with the model depicted in Figure 7.3. Optical absorption produces intrachain singlet excitons (S_1) in PCDTBT, which are separated promptly at the donor-acceptor interface to form a distribution of GPP, some of which are trapped while some have enough thermal energy to either produce free carriers (a species not probed by our PL measurements, but clearly an efficient pathway given the high device efficiency) or recombine promptly to CTX by an activated mechanism. The trapped GPP, on the other hand, relax into a tightly bound CTX state via quantum tunneling, which then recombine radiatively. The time-resolved PL behavior of CTX states then depends on the kinetics of recombination of trapped and untrapped geminate polarons. For simplicity, only the excited state of the polymer is indicated and triplet levels are omitted. Note that this photophysical model accounts only for the radiative processes in PCDTBT:PC₇₀BM and is consistent with

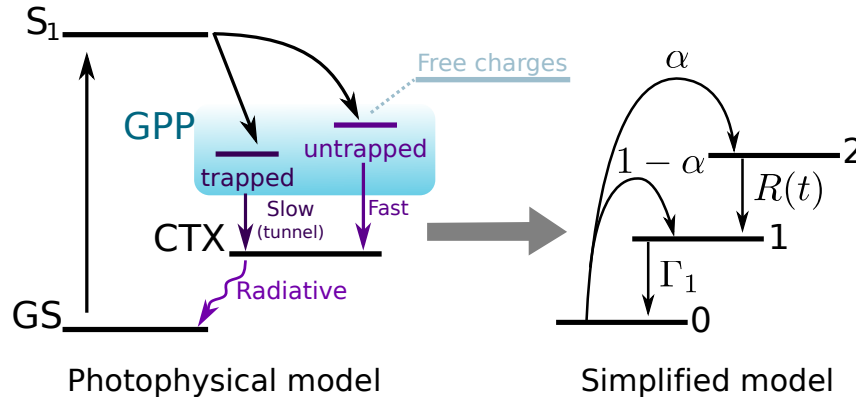


FIGURE 7.3: Schematic representation of the photophysics that govern the time-resolved PL dynamics presented in Figure 7.2b. S_1 denotes the lowest singlet exciton on PCDTBT, GPP denotes geminate polaron pairs produced by interfacial charge transfer, CTX denotes charge-transfer excitons, and GS the ground state of the system.

the one devised by Jarzab et al. for PCPDTBT:PCBM, an other push-pull copolymer:fullerene donor-acceptor system (see Figure 7 of Ref. 61).

With this model in mind, we now turn our attention to the interpretation of the amplitude of the power-law decay component of the PL (see Figure 7.2b) as a variation of the ratio α of trapped and untrapped GPP with temperature. The GPP density of states is broad, which leads to a large distribution of GPP effective binding energies. At room temperature there is enough thermal energy to untrap the charge pairs above a certain energetic threshold. The fraction (α) of trapped versus untrapped GPP will therefore vary with the temperature. The large distribution of energetic states for GPP arises in part from the relative orientation of the donor and acceptor molecules, which is known to influence the binding energy of the charge transfer states by inducing large variations in intermolecular Coulomb interactions.^[131] This leads to attractive as well as repulsive interactions with substantial energies capable of suppressing or supplementing the charge-transfer processes.^[155] The relative orientation of the molecules also affects the dipole moment at the interface^[26] and influences the vibrational coupling with the intrachain exciton, the GPP and the CTX.^[170] Thus, we expect a vast distribution of binding energies for the charge-transfer states, with vibrationally-assisted exciton dissociation and a distribution of interactions that stabilize or destabilize the charge-transfer states at the interface. We can therefore consider two broad classes of GPP : those that are deeply trapped and recombine slowly with a temperature-independent distribution of rate, and those that are

not trapped deeply enough and undergo either dissociation or prompt recombination at room temperature (these are presumed dominant in this efficient photovoltaic blend).

We propose this prompt recombination of untrapped GPP is due to the efficient vibrationally-assisted coupling of the GPP and the CTX states.^[170] At room temperature, vibrational modes of the appropriate energy for this coupling are accessible to most GPP states, thus an important proportion of them can relax promptly into the CTX state. At low temperature, as such vibrational modes do not exist (or there are too few of them), the GPP state cannot couple to the CTX state. Therefore, the dominant relaxation pathway from the GPP state to the CTX state at low temperature is via quantum tunneling.

We reduce the photophysical model depicted in Figure 7.3 to a simpler kinetic model sufficient to reproduce the observed PL decay by neglecting the processes that are well within the temporal resolution of our experiment. Since the PL risetime is faster than the time resolution of our experiment, we neglect the primary excitation ($GS \rightarrow S_1$) and the charge separation ($S_1 \rightarrow GPP$) steps. We also assume that the untrapped GPP relax instantaneously to CTX. Therefore, the situation is reduced schematically to a trapped GPP state (level 2), populated by a fraction α of the initial charges that relax by tunneling to an emissive CTX state (level 1). The latter is also populated directly with an initial fraction $(1 - \alpha)$ of charges. Level 1 subsequently decays radiatively with a rate constant Γ_1 to the ground state (level 0). Note that this simplified model does not envision the free charge carriers and only considers the charges that ultimately emit light through the recombination of the CTX state.

The populations in the GPP (n_2) and in the CTX (n_1) states, assuming initial conditions $n_2(0) = \alpha$ and $n_1(0) = 1 - \alpha$, are described by:

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = -\alpha R(t) \quad (7.1)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -\Gamma_1 n_1(t) + \alpha R(t) \quad (7.2)$$

where $R(t)$ is a distribution of waiting times for the tunneling process that we define as follows. The many possible interfacial configurations concerning the relative location of the donor polymer and acceptor fullerene^[131;26;165] produce a distribution of electron-hole distances that

Temperature (K)	Γ_1 (μs^{-1})	ν (μs^{-1})	α	μ
14	$970 \pm 70 \mu\text{s}^{-1}$	$1250 \pm 150 \mu\text{s}^{-1}$	1	0.66 ± 0.04
293	$970 \pm 70 \mu\text{s}^{-1}$	$1250 \pm 150 \mu\text{s}^{-1}$	0.16 ± 0.05	0.71 ± 0.06

TABLE 7.1: Parameters used in the model to fit the time-resolved PL decay. Note that α at 14 K was fixed to 1.

we assume to be of the form $f(r) = \epsilon e^{-\epsilon r}$,^[171] where ϵ characterizes the lengthscale of the distribution. The trapped GPP relaxation ($2 \rightarrow 1$) occurs at a rate $k(r) = \nu e^{-\beta r}$, where ν is the attempt frequency for tunneling and β is its characteristic distance dependence. The distribution of waiting times for recombination of trapped charges is thus $R(t) = \int_0^\infty dr f(r) k(r) e^{-k(r)t}$.

The Laplace transform of 7.2 leads to

$$\hat{X}_1(s) = \frac{\alpha}{s + \Gamma_1} \left[\mu \int_0^\infty \frac{e^{-(1+\mu)y}}{s/\nu + e^{-y}} dy + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right] \quad (7.3)$$

where $\mu = \epsilon/\beta$ and $y = \beta r$. The PL intensity from CTX relaxation is given by $I(t) = \Gamma_1 n_1$ which leads to a power-law behavior at long time, $I(t) \propto \alpha t^{-(1+\mu)}$. Since μ is the ratio of the two characteristic lengths, μ controls the spatial characteristics of the tunneling recombination and plays a key role in the recombination dynamics, notably the inclination of the power law in the observed PL decay. The amplitude of this power law is affected by the initial fraction of trapped GGP α . The rate constant of the CTX recombination Γ_1 controls the decay at short time when the CTX states are initially well populated, and thus plays an important role at room temperature.

We obtain the four parameters of this model (Γ_1 , μ , ν and α) by evaluating 7.3 and performing an inverse Laplace transform to fit our data. The resulting fits are shown as lines in Figure 7.2b. These parameters are summarized in Table 1. A comprehensive account of the methodology for determining those parameters can be found in the Supporting Information.

The μ parameter is very robust, as it is determined by the exponent of the power law at longer times and is found to be the same at all temperatures and at all fluences. The determination of Γ_1 is limited by the resolution of our experiment, but is consistent with the geminate recombination lifetime of ~ 2.2 ns found via transient absorption measurements by

Etzold et al.^[113] The α parameter is sensitive to the PL intensity at early times (~ 1 ns) versus longer times (> 10 ns). Other contributions to the PL at 1.5 eV, such as from the recombination of singlets excitons in the neat PCDTBT, are believed to be minimal. Yet, we cannot entirely rule out the contribution of other sources to the PL at 1.5 eV at early times, therefore the value of α is to be considered a lower limit.

These results indicate that at least 16% of the GPP that relax into radiative CTX are deeply trapped at room temperature. Assuming from the report of Etzold et al. that 11% of the initial photoinduced population recombines geminately,^[113] this implies that $\gtrsim 2\%$ of that GPP population is trapped on timescales much longer than 1 ns, with the rest either recombining promptly or dissociating into free carriers. However, note that the experiment of Etzold et al. is not sensitive to the slow recombination that we probe in this study, so this figure provides a lower limit to the fraction of trapped GPP that recombine on long timescales. Within our model, $\epsilon \approx 0.7\beta$ at all temperatures, so a considerable fraction of the trapped GPP population do not recombine even on these long timescales, as a significant part of the GPP radius distribution extends well beyond the characteristic distance dependence for tunneling.

7.3.4 Photoinduced absorption of GPP

While the population of photoluminescent CTX can be probed with time-resolved PL, the dark precursor states (GPP) can be probed in the near infrared with quasi-steady-state photoinduced absorption (PIA). The PIA spectrum in Figure 7.4a shows two features: a broad peak centered at 1.5 eV and a weaker peak at 0.5 eV. We assign these features to sub-gap polaron absorption. We demonstrate in the Supporting Information that this absorption displays substantial temperature dependence, nearly vanishing at room temperature. Based on our results of time-resolved PL measurements and the photophysical modeling that emerges from them, we assign this absorption to GPP precursor of CTX.

If these spectral features indeed represent the steady-state population of the dark precursor to the luminescent states probed with time-resolved PL measurements (Figure 7.2b), then measurement of the PIA signal as a function of time should reflect $R(t)$. The results of such an experiment probing the large polaronic band at 1.51 eV are presented in Figure 7.4b. The

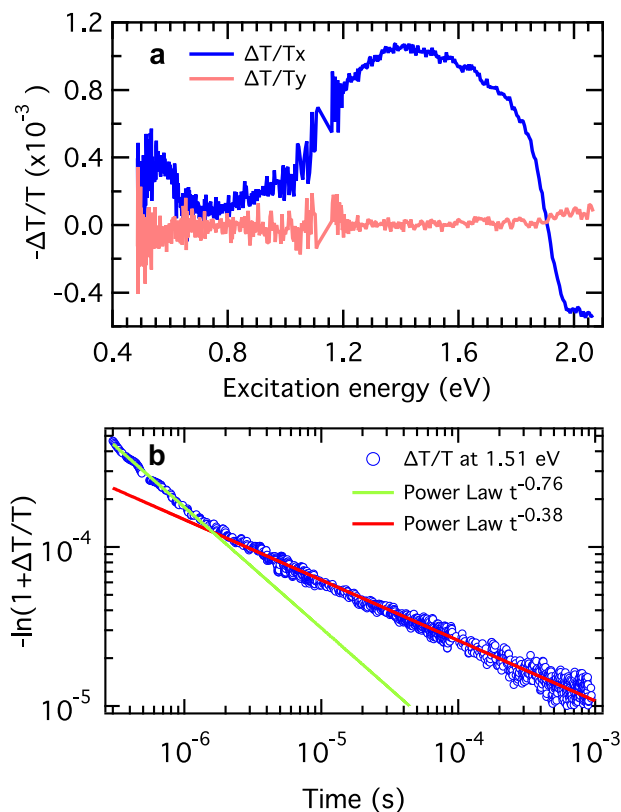


FIGURE 7.4: (a) Photoinduced absorption spectrum of polarons in PCDTBT:PC₇₀BM blend at 10 K. $\Delta T/T_x$ and $\Delta T/T_y$ are the fractional changes in transmission that are in-phase and out-of-phase with the modulated light source, respectively. The lack of significant out-of-phase signal (y channel) indicates that the processes probed happen on fast timescales compared to the the period of the modulation frequency (about 3.2 ms). At room temperature, this signal is 10 times weaker. (b) Transient absorption kinetics at room temperature, exciting at 2.21 eV and probing at 1.51 eV. Note that the ordinate axis is proportional to the population n .

population n that instigates the PIA signal is given by the Beer-Lambert law in the form $n = (-1/\sigma d)\ln(1 + \Delta T/T)$, where σ is the cross section, d is the sample thickness and $\Delta T/T$ is the fractional change in transmission of the probe light induced by the excitation laser. According to 7.1, at long times (>10 ns), the population in the GPP state will decay as $n_2 \propto t^{-\mu}$. On sub microsecond timescales, we find a power law with an gradient $\mu = 0.76 \pm 0.08$, as shown in Figure 7.4b, which corresponds to the value of μ for the decay of the CTX measured by time-resolved PL. We find at later times a slower power law ($\mu = 0.38 \pm 0.05$) that we discuss in the next section.

The very good agreement between the power law decay of the GPP, probed by transient absorption, and of the CTX, probed by time-resolved PL, suggests that the dark GPP population evolves into the CTX population. We conclude that the GPP are a dark reservoir of trapped states that feed the luminescent CTX population by tunneling with a broad distribution of relaxation rates, which results in a power law with an exponent of $\mu \approx 0.7$.

7.4 Discussion

7.4.1 Non-geminate versus geminate recombination

Both geminate and non-geminate recombination have been shown to play a role in the performance of organic solar cells. In this section, we reflect on the nature of the recombination we observe and we argue that our experiments probe geminate recombination at timescales shorter than 1 microsecond and possibly non-geminate recombinations at longer timescales.

Non-geminate recombination dynamics have been studied theoretically by Tachiya and Seki,^[172] among others. Their multiple trapping/detrapping model predicts a power law recombination behavior with a temperature-dependent exponent for the slow decay kinetics of the density of charges for non-geminate bulk recombination.^[172] The change in the power law exponent is evident for a change in temperature of a factor 2 (see Figure 2 in ref 172). However, our PL decay measurements show no temperature dependence of the power law exponent, even though they were performed at two extreme temperatures, corresponding to a change in temperature of a factor 21. In addition, a careful fluence dependence study spanning three

orders of magnitude in fluence ($0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ to $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, see Supporting Information) shows no significant fluence dependence on the decay dynamics, supporting further the geminate nature of the recombination that we probe on the timescales of Figure 7.2. Another study by Jarzab et al.^[61] on PCPDTBT:PCBM, a push-pull copolymer:fullerene donor-acceptor system, concludes that the dynamics of the CTX emission (geminate in nature) is temperature independent. Moreover, Hallermann et al. reported a comparable power-law decay behavior (with $t^{-0.55}$) of the CTX in MDMO-PPV:PCBM that was independent of the microstructure of the blend in the absence of an external electric field.^[173] In the same experiment, when an electric field was applied to separate spatially the CTX, the exponent of the power law depended on the microstructure. This behavior suggests that the recombination kinetics of bound geminate CTX are only affected by the interface between the donor and acceptor where they are trapped, and not the microstructure of the blend. This result shows that the CTX PL decay in MDMO-PPV:PCBM is of geminate nature in the absence of an applied electric field, and we suggest that the same should hold true for PCDTBT:PC₇₀BM. The resemblance of our results with those of Hallermann et al. and the discrepancy with the Tachiya and Seki model is most elegantly explained by the PL signal being of a geminate nature. Finally, the PL decay curves are well fitted by our photophysical model that deals only with geminate recombination. In other words, we do not need to invoke non-geminate recombination to explain our results at timescales shorter than 1 microsecond.

However, non-geminate recombinations are known to exist in donor:acceptor systems and they even play an important role to determine the V_{OC} of a PV device. Indeed, the V_{OC} changes among devices made of the same donor-acceptor blend, indicating that factors other than the sole CTX energy level is in cause. This change in V_{OC} has been identified by Credgington et al. to originate from non-geminate losses,^[149] and the observation of non-geminate recombination should be expected in our experiment too. Our PL and PIA experiments were not carried out on a complete device, but on the active layer of PCDTBT:PC₇₀BM, which could be regarded as an electrode-less device in open-circuit conditions where non-geminate recombination can be expected. Indeed, our photophysical model predicts only one power law decay, which we show is consistent for the CTX and the GPP populations on timescales shorter than 1 microsecond, but

we observe a second power law decay at longer times that must come from a mechanism that has not been taken into account in our model. It is possible that it is a result of non-geminate recombination. For instance, similar transient absorption studies on unannealed P3HT:PCBM films demonstrate an identical power law decay ($t^{-0.4}$) for timescales longer than 1 microsecond that was attributed to "bimolecular recombination of dissociated polarons in the presence of an exponential distribution of localized (trapped) states".^[174] This would be consistent with the interpretation of our transient absorption data after 1 microsecond being a result of non-geminate recombination. However, we cannot establish unambiguously the nature of the decay after 1 microsecond as we do not investigate those later dynamics within the scope of this paper.

7.4.2 Power-law PL decay behavior on sub-microsecond timescales

While the ultrafast dynamics (<1 ns) in PCDTBT:PC₇₀BM can be fitted by a sum of exponentials,^[14] the recombination dynamics at longer timescales are better represented by a power law. Transient photocurrent measurements also exhibit a power-law behavior when the transport is dispersive, and this dispersion in many disordered materials, including blends of PCDTBT:PC₇₀BM,^[175] is related to the density of localized states (traps) near the band edge.^[176] Street et al. have carried out transient photocurrent measurements on PCDTBT:PC₇₀BM cells in which a fast carrier completes its transit in less than 0.1 μ s, and a slower, diffusion limited carrier reaches the electrodes with a power law behavior.^[161] A power-law decay is also observed in the context of charge carrier dynamics probed by transient absorption spectroscopy in P3HT:PCBM.^[177] Eng et al. interpreted those results as trap-limited bimolecular recombination in the context of a multiple trapping transport model. Similar power-law PL decays attributed to CT states have been observed in other polymer:fullerene^[173] and polymer:polymer blends.^[28] The power-law function is not confined to the interpretation of CTX dynamics, but is a more universal behavior often seen in relaxation dynamics involving a distribution of rates due to traps on long timescales, and is also encountered in inorganic semiconductor nanostructures.^[178]

7.4.3 Photophysical model

Tong et al. proposed a photophysical scheme of PCDTBT:PC₇₀BM based on their transient absorption measurements (see Figure 7 in Ref. 14). It is arduous to compare our models for this system, because we are not considering the same processes. They observe an “intermediate charge transfer (ICT)” state, which is a singly occupied interfacial trap, via the photoinduced absorption peak at 0.7 eV, and find that it relaxes radiatively with a lifetime of 60 ps, while we base our model on the long-lived GPP that we probe in the large PIA band (1–1.5 eV) and the long timescale PL of the CTX. In our model (see Figure 7.3), we did not include a channel for direct formation of charge-separated carriers from the “hot” intrachain exciton. This is because it is not relevant on the timescales we are probing with our time-resolved PL experiment (>1 ns). However, we recognize that various research groups have argued for direct dissociation of hot-excitons into free carriers. Tong et al. present a femtosecond-resolved transient absorption study of PCDTBT:PC₇₀BM that suggests that direct charge separation happens on a < 200 fs timescale.^[14] In line with this statement, Etzold et al.^[113] affirm that free charge carriers are created without passing through CT states as intermediates. However, Lee et al. argue that hot-exciton dissociation is negligible for polymer:fullerene blends, based on a temperature-dependent study of the current-voltage characteristics of polymer:fullerene photodiodes.^[78] Furthermore, Bakulin et al. insist that charge separation always occurs in two steps, independent of photon energy, with an intermediate excited charge-transfer state akin to the GPP.^[109] Our delayed PL measurements cannot probe direct carrier generation, so we cannot rule out that process, but we can affirm that GPP are intermediates of CTX and carriers. The main result supporting this statement is that the dynamics of the CTX (probed by PL, $\mu = 0.66 \pm 0.04$ at 14 K) and of the GPP (probed by transient absorption, $\mu = 0.76 \pm 0.08$ at 10 K) are the same within experimental error, and are thus very likely to be correlated by cause-effect. We consider that direct dissociation of hot intrachain excitons to free carriers is still an open issue.

Etzold et al. report that geminate recombination occurs on the few-nanosecond timescale,^[113] which agrees with the GPP fast relaxation channel we observe at room temperature, but by exploring the time-resolved PL intensity on four orders of magnitude, we additionally

show there are long lived (>100 ns) geminate recombination dynamics, which account for $\sim 16\%$ of geminate charge recombination at room temperature. Assuming that a *lower limit* of 11% of the charge recombination is geminate in nature,^[113] this implies that at least $\sim 2\%$ of that population is trapped Coulombically on sub-microsecond timescales. This is an agreement with recent ultrafast pump-push photocurrent measurements by Bakulin et al. in which the trapped GPP population was pushed via the polaron absorption in the infrared region (~ 0.95 eV) in solar cells formed with various polymer blend combinations.^[68] While in many bulk heterojunction systems it was possible to increase the photocurrent via the infrared push pulse, no measurable additional photocurrent was observed in PCDTBT:PC₇₀BM devices. We consider that it is of great fundamental importance to understand the nature of the molecular interactions and configurations that give rise to this sub-ensemble of the initial interfacial charge-pair population. PCDTBT:PC₇₀BM produces efficient solar cells, and loss by CTX recombination is limited compared to other systems which meet similar criteria of electronic structure at the interface. We suggest that the study of slow geminate-charge recombination in efficient polymer semiconductor heterostructures by means of time-resolved PL spectroscopy is a valuable means to address the molecular nature of donor-acceptor interactions in organic semiconductor heterostructures.

7.5 Conclusion

In summary, we observe slow geminate charge recombination in an efficient organic photovoltaic blend. We investigate the kinetics of the charge-transfer exciton (CTX) via time-resolved PL spectroscopy and the geminate-polaron-pair (GPP) dynamics via a transient absorption experiment in a PCDTBT:PC₇₀BM blend film. We find that the CTX PL persists for hundreds of nanoseconds, which is much longer than the reported CTX lifetime of 2.5 ns in PCDTBT:PCBM.^[113] Hence, we deduce that another long lived species must repopulate the CTX. We find that the dynamics of the CTX and GPP are correlated and we deduce that the GPP act as a dark reservoir of localized states that feed the CTX population with a distribution of rates over timescales spanning up to microseconds. Our photophysical model reveals that deeply trapped charge pairs account for $\sim 16\%$ of geminate-charge recombination

at room temperature. This implies that a lower limit of $\sim 2\%$ of the total charge population is trapped deeply on microsecond timescales, because specific donor-acceptor interactions hinders the formation of fast-recombining CTX on nanosecond timescales.

7.5.1 Acknowledgments

We dedicate this paper to the memory of Gianluca Latini, who sadly passed away earlier this year. CS acknowledges funding from NSERC and the Canada Research Chair in Organic Semiconductor Materials. CS and ML acknowledge FQRNT for a Team Grant. CS and GL acknowledge mobility funding from the *VIIe Sous-commission mixte Québec-Italie*. FP acknowledges a NSERC CGS-D Scholarship. MS acknowledges the MELS/FQRNT for a Merit Scholarship.

7.5.2 Supporting information

The methodology for the determination of the parameters of the photophysical model, steady-state absorption of the neat PCDTBT and PCDTBT:PC₇₀BM blend, fluence dependence of the delayed PL, device performance, PL decay of singlet exciton, PL decay of neat materials, evolution of the PL spectrum at room temperature and temperature dependence of PIA spectrum are given in the Supporting Information.

Chapitre 8

Conclusion

Au terme de ce travail, nous sommes en position d'apprécier un portrait complet de la photophysique à l'interface du PCDTBT et d'un fullerène, un scénario qui s'applique sans doute dans le contexte d'autres systèmes donneur:accepteur destinés à des cellules solaires organiques efficaces.

Nous offrons ici un sommaire des découvertes rapportées dans cette thèse, articulées entre elles et comparées à la littérature récente, puis nous donnons notre perspective sur des pistes de solutions pour concevoir des cellules solaires efficaces et les montages spectroscopiques pour les caractériser.

8.1 Scénario des espèces interfaciales dans le PCDTBT:fullerène

Il s'avère que l'équipe de Alan Heeger avait raison sur un point : c'est bel et bien un polaron qui se forme sur le PCDTBT suite à un transfert de charge ultrarapide vers un fullerène, en moins de 100 fs.^[14] En effet, nous avons utilisé une sonde vibrationnelle directe résolue en temps, la spectroscopie Raman stimulée femtoseconde (FSRS), afin d'étudier les réorganisations géométriques du PCDTBT en réponse au mouvement de la densité électronique lors de la séparation de charge, chose qui n'avait jamais été tentée auparavant sur une couche active de cellule solaire organique. Le polaron ayant une signature vibrationnelle bien différente de celle de l'exciton et de l'exciton à transfert de charge, nous avons été en mesure de trancher sans équivoque qu'il s'agit bien d'un polaron positif qui se forme sur le PCDTBT, et que ce

dernier apparaît à l'intérieur de 100 fs. Ce transfert de charge ultrarapide ne s'explique pas à l'aide de la théorie de Marcus semi-classique et il faut invoquer des superpositions d'états pour expliquer ce phénomène.^[42]

Cependant, contrairement à ce que ces auteurs avaient suggéré, il n'y a pas de séparation de charge dans une couche de PCDTBT sans accepteur. En effet, la signature vibrationnelle que nous avons détectée est indéniablement celle de l'exciton singulet, qui diffère grandement de la signature vibrationnelle du polaron. En particulier, la bande à 1350 cm^{-1} est totalement absente du spectre Raman de l'exciton, tandis qu'elle est très importante dans le spectre du polaron. Nous en concluons que le polaron n'est pas une espèce importante dans le PCDTBT utilisé seul.

Cet exciton sur le PCDTBT est créé par une transition verticale et est initialement « chaud ». L'aspect global du spectre Raman de l'exciton continue d'évoluer jusqu'à 100 ps et plus loin encore, ce qui suggère qu'après la localisation initiale de l'exciton en 3 ps, une lente réorganisation structurelle prend place. Cela implique que le transfert de charge, c'est-à-dire la transition de l'exciton vers la paire de polarons, se produit alors que l'exciton singulet sur le PCDTBT est encore chaud.

Ce polaron créé en moins de 100 fs ne semble pas causer de grande relaxation structurelle sur les échelles de temps que nous avons mesurées. En effet, le spectre Raman du polaron à très court temps (300–500 fs) est quasi-identique au spectre Raman à long temps (100 ps), ce qui indique que dès la création du polaron, la structure du polymère est déjà proche de sa configuration relaxée. Si on pousse le raisonnement plus loin, il s'est passé à peine 100–300 fs entre le moment où le polymère est dans un état neutre et relaxé et le moment où il est dans un état chargé et relaxé. Ces échelles de temps extrêmement courtes ne laissent pas place à de grandes réorganisations structurelles sur le polymère, si bien que la configuration géométrique du polymère chargé doit ressembler beaucoup au polymère neutre. Nous suggérons que cette similarité structurelle entre le PCDTBT neutre et son état à transfert de charge pourrait être un des facteurs qui promeuvent une séparation de charge ultrarapide, pendant que l'exciton singulet est encore chaud.

Cette paire de polarons géminal (GPP) doit se séparer rapidement en porteurs de charges

dans une cellule solaire pour expliquer la grande efficacité (IQE). Cependant, nos expériences de photoluminescence résolue en temps sur une couche active (sans électrode) de PCDTBT:PC₇₀BM montrent un signal clair de photoluminescence provenant de la relaxation d'exciton à transfert de charge (CTX), ce qui indique des recombinaisons à l'interface PCDTBT:PC₇₀BM qui doivent forcément abaisser l'efficacité de la cellule solaire.

À température de la pièce, on note que la décroissance de population du CTX est initialement exponentielle, avec un temps de vie de l'ordre de 2,5 ns, en accord avec d'autres études.^[113] Puis, cette décroissance se transforme en loi de puissance et s'étend jusqu'aux microsecondes. À basse température, on observe seulement cette lente recombinaison avec la même dynamique (loi de puissance, même exposant). Ceci indique que la formation rapide de CTX passe par un chemin activé thermiquement. La lente recombinaison quant à elle ne peut pas s'expliquer sans invoquer un réservoir d'états sombres qui régénère le CTX. Nos mesures d'absorption transitoire ont révélé que la population de GPP a essentiellement la même dynamique de relaxation que le CTX, ce qui indique fortement que les GPP forment un réservoir d'états « sombres » (c'est-à-dire non radiatif) qui re-populent les états CTX avec une très large distribution de taux de relaxation, ce qui résulte en une loi de puissance avec un exposant de $\mu = 0.7$. À basse température (14K), les paires de charges n'ont pas suffisamment d'énergie thermique pour surmonter une barrière d'activation et 100% des recombinaisons radiatives se font via effet tunnel, contre seulement 16% à la température de la pièce. On en déduit que si 11% des recombinaisons sont géminales dans le PCDTBT:PC₇₀BM,^[113] alors environs 2% des charges sont irrémédiablement piégées à la température de la pièce. Cette modeste perte de charges est en accord avec la bonne performance photovoltaïque de ces matériaux.

Il a été publié récemment que des états à transfert de charge de multiplicité triplet (qu'on note ³CT) forment des états sombres à long temps de vie aux hétérojonctions de semiconducteurs organiques.^[179] Il est raisonnable de se poser la question si le réservoir d'états sombre dans nos expériences, qu'on attribue à des GPP fortement piégés, pourrait être en fait des ³CT. Cela semble à priori possible, et pour concilier notre modèle avec celui-ci il faudrait que l'état GPP fortement piégé de notre modèle soit un ³CT et que le GPP non piégé soit un ¹CT. Cependant, la dépendance en température de notre expérience montre que l'embranchement

entre la population de GPP non piégée et la population de GPP piégée est activée thermiquement. Il n’y a aucune raison pour que le ratio de la multiplicité singulet versus triplet des états à transfert de charge dépende de la température, alors nous écartons la possibilité des ^3CT dans le PCDTBT:PC₇₀BM.

Pour résumer, le scénario des excitations interfaciales dans le système PCDTBT:PCBM est le suivant. Tout d’abord, un photon est absorbé par le PCDTBT, ce qui crée un exciton singulet chaud via une transition verticale. En moins de 100 fs, l’exciton singulet chaud sur le PCDTBT se dissocie pour former un polaron positif sur le PCDTBT et un polaron négatif sur le PCBM, ce qu’on appelle une paire de polarons géminale (GPP). Dans une cellule solaire bien optimisée, cette paire de polarons a une forte probabilité de se dissocier en porteurs de charge et contribuer au courant électrique. Cependant, dans la couche active modèle que nous étudions, sans champ électrique, les GPP doivent se relaxer autrement. Cet état n’est pas couplé radiativement à l’état fondamental, alors il ne peut pas être excité directement, ni se recombiner. Une bonne partie de ces paires de polarons (84% à température de la pièce) vont rapidement former des excitons à transfert de charge, un état avec un aspect à la fois excitonique et ionisé, qui se recombinent radiativement avec un temps de vie de 1–2 ns. Cependant, une partie de ces GPP sont piégés (16%), même à la température de la pièce. Ceux-ci se recombinent lentement, suivant une loi de puissance sur des échelles de temps allant jusqu’à la centaine de microsecondes. Ces derniers ne participeront jamais à la génération de courant de la cellule photovoltaïque.

8.2 Directions futures

Nous suggérons que l’étude de recombinaisons géminales lentes dans des semi-conducteurs organiques via la photoluminescence résolue temporellement est une méthode de grande valeur pour sonder les interactions donneur-accepteur dans les hétérostructures de semi-conducteurs organiques. Cependant, la photoluminescence nous renseigne uniquement sur la relaxation radiative de l’exciton à transfert de charge, mais non sur les porteurs de charge, qui de toute évidence ne se recombinent pas et restent donc invisibles à notre méthode de détection. Un portrait plus exhaustif du sort de l’excitation primaire sur le PCDTBT pourrait être complété

en combinant simultanément plusieurs approches. Particulièrement, nous pourrions faire l'expérience de photoluminescence résolue temporellement sur une cellule solaire sous tension et simultanément sonder la génération de courant et la recombinaison radiative des CTX. Une telle expérience de détection simultanée, dans exactement les mêmes conditions expérimentales, devrait permettre d'établir des relations claires entre le ratio de recombinaisons versus dissociations et les paramètres d'opération de la cellule solaire – tel que le champ électrique appliqué, la température, l'épaisseur de la couche active, le ratio polymère:accepteur, la longueur d'onde d'excitation, etc. Des efforts expérimentaux en ce sens, qui étudiaient la recombinaison lente de CTX en appliquant un champ électrique, ont été amorcés^[58] mais jamais complétés.

La nature de l'excitation à l'hétérojonction de semi-conducteurs organiques est difficile à déterminer uniquement par sonde électronique, telle que l'absorption transitoire. La compréhension fondamentale de ces espèces interfaciales doit passer par l'utilisation combinée de sondes structurelle et électronique simultanées. Nous avons démontré qu'on peut différencier un exciton et un polaron par le spectre Raman de l'état excité, tel que mesuré par FSRS, et comparer l'évolution structurelle du polymère avec la population excitée, sondée simultanément dans des conditions expérimentales identiques. Nous croyons que l'utilisation de sondes structurelles résolue en temps sera instrumentale pour répondre aux questions encore ouvertes dans le domaine des excitations dans les couches de polymères.

Notre humble apport à la spectroscopie Raman stimulé femtoseconde fût d'adapter un montage existant pour utiliser un cryostat afin d'étudier des films de polymère sous vide et à différentes températures. En effet, les études précédentes par FSRS étaient faites en milieu liquide en faisant circuler la solution dans la cellule de spectroscopie pour éviter les photodommages induits par trois impulsions laser focalisées sur un même point. Même en utilisant ce stratagème, les échantillons en solution sont facilement endommagés, ce que nous avons pu constater par nous-mêmes. Nos collaborateurs étaient en droit d'être sceptiques qu'un film de polymère puisse survivre à ce type d'expérience, mais nous avons démontré que cela était bel et bien possible, pavant la voie à l'utilisation de cette technique sur diverses couches actives destinées à des cellules photovoltaïques. En particulier, puisqu'il s'agit d'une sonde vibrationnelle, il serait très pertinent de faire l'expérience sur différentes couches d'un

même mélange donneur:accepteur présentant différentes morphologies. Le P3HT:PCBM vient immédiatement à l'esprit comme candidat idéal, car il existe déjà beaucoup de recherche sur le contrôle de la cristallinité de ce mélange et de la taille des domaines. De plus, il serait intéressant de comparer notre étude sur le PCDTBT:PCBM avec un système où le transfert de charge se produit après la relaxation et la migration de l'exciton singulet, afin de comparer le rôle de la structure dans les deux cas. Une autre application intéressante du FSRS serait de s'en servir comme sonde directe de la formation de polarons pour déterminer si la distance donneur-accepteur dans la chaîne d'un copolymère joue un rôle, tel qu'il a été proposé par le groupe d'Enrico Da Como,^[117] mais dont l'expérience pour extraire la quantité de polarons était indirecte.

Malgré l'étude spectroscopique la plus exhaustive qu'il nous a été possible de faire, le système PCDTBT:PCBM nous réserve encore des surprises. En effet, personne n'a encore exploré l'échelle temporelle de 3 fs à 100 fs, qui est l'échelle sur laquelle se passe tous les processus essentiels à la séparation de charge dans ce mélange donneur:accepteur. Il serait possible de concevoir une expérience de FSRS qui atteigne ces courtes échelles de temps grâce à des techniques de façonnement d'impulsion (*pulse shaping*). En effet, des sources laser femtoseconde à large bande clé en main ont commencé à intégrer le marché, et jumelées avec des appareils dédiés au façonnement d'impulsion, en utilisant l'algorithme MIIPS (multiphoton intrapulse interference phase scan) par exemple, il est aisé de produire des impulsions d'une durée de 3–4 fs. Ces échelles de temps sont donc définitivement atteignables, et ce n'est qu'une question de temps avant qu'elles soient tentées sur le FSRS.

En plus des développements technologiques pour atteindre ces échelles de temps, nous avons besoin d'une meilleure compréhension de la cohérence quantique dans ces matériaux, tant la cohérence spatiale que la cohérence temporelle. En effet, la théorie de Marcus dans sa forme semi-classique, telle qu'énoncée au chapitre 2 ne fonctionne pas à ces échelles de temps trop courtes. Immédiatement après l'excitation, les molécules sont préparées dans une superposition d'états propres avec une grande largeur de bande. Il est donc nécessaire de comprendre les effets de la délocalisation spatiale de l'exciton et de l'inclure dans le traitement de la théorie de Marcus pour expliquer les transferts de charge aussi rapides.^[42] Pour pousser

plus loin l'exploration des superpositions d'états, une expérience utilisant la nature quantique de photons intriqués^[180] serait un moyen de sonder les interactions fondamentales sous-jacentes aux processus de séparation de charge dans les cellules solaires organiques.

Bibliographie

- [1] Normand Mousseau. *Au bout du pétrole : Tout ce que vous devez savoir sur la crise énergétique*. Éditions MultiMondes, Québec, 2008.
- [2] Harry B Gray. Powering the planet with solar fuel. *Nature Chemistry*, 1(1):7–7, 2009.
- [3] D. Mills. Advances in solar thermal electricity technology. *Solar Energy*, 76(1–3):19–31, 2004.
- [4] Winfried Hoffmann. PV solar electricity industry: Market growth and perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18–19):3285–3311, 2006.
- [5] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray et Luping Yu. For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22(20):E135–E138, 2010.
- [6] NREL. Best research cell efficiencies, 2013. URL http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. Retrieved August 23, 2013.
- [7] Newspapers Canada. 2012 daily newspaper circulation report, 2013. URL <http://www.newspaperscanada.ca/news/research/newspapers-canada-releases-2012-circulation-data-report-daily-newspapers>. Retrieved August 23, 2013.
- [8] Adachi Laboratory. Organic solar cell, 2008. URL http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/research_d_e.html. Consulté le 28 juillet 2011.
- [9] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2):183–185, 1986.
- [10] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl et A J Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: En-

- hanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243):pp. 1789–1791, 1995.
- [11] J. J. M. Halls, C.A. Walsh, N C Greenham, E. A. Marsegila, R. H. Friend, S. C. Moratti et A B Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376:498–500, 1995.
- [12] Noel C Giebink, Gary P Wiederrecht, Michael R Wasielewski et Stephen R. Forrest. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Phys. Rev. B*, 83:195326, 2011.
- [13] Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupré, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee et Alan J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3(5):297–302, 2009.
- [14] M Tong, N.E Coates, D Moses, A.J Heeger, S Beaupré et M Leclerc. Charge carrier photogeneration and decay dynamics in the poly (2, 7-carbazole) copolymer pcdtbt and in bulk heterojunction composites with pc₇₀bm. *Phys. Rev. B*, 81(12):125210, 2010.
- [15] David W McCamant, Philipp Kukura, Sangwoon Yoon et Richard A Mathies. Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods. *Review of scientific instruments*, 75(11):4971, 2004.
- [16] Philipp Kukura, David W McCamant et Richard A Mathies. Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(1):461–488, 2007.
- [17] A Weigel et N P Ernsting. Excited Stilbene: Intramolecular Vibrational Redistribution and Solvation Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 114(23):7879–7893, 2010.
- [18] Chong Fang, Renee R Frontiera, Rosalie Tran et Richard A Mathies. Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy. *Nature*, 462(7270):200–204, 2009.
- [19] Natalie Banerji, Sarah Cowan, Mario Leclerc, Eric Vauthey et Alan J Heeger. Exciton Formation, Relaxation, and Decay in PCDTBT. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(49):17459–17470, 2010.

- [20] X Y Zhu, Q Yang et M Muntwiler. Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1779–1787, 2009.
- [21] Sang-Hyun Lim, Thomas Bjorklund, Frank Spano et Christopher Bardeen. Exciton Delocalization and Superradiance in Tetracene Thin Films and Nanoaggregates. *Physical Review Letters*, 92(10), 2004.
- [22] R Schuster, M Knupfer et H Berger. Exciton Band Structure of Pentacene Molecular Solids: Breakdown of the Frenkel Exciton Model. *Physical Review Letters*, 98(3):037402, 2007.
- [23] EI Haskal, Z Shen et PE Burrows. Excitons and exciton confinement in crystalline organic thin films grown by organic molecular-beam deposition. *Physical Review B*, 51: 4449–4463, 1995.
- [24] Tracey M Clarke et James R Durrant. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6736–6767, 2010.
- [25] Arne C Morteani, Richard H Friend et Carlos Silva. Electronic processes at semiconductor polymer heterojunctions. Dans Klaus Müllen et Ullrich Scherf, éditeurs, *Organic Light Emitting Devices. Synthesis, Properties and Applications.*, pages 35–94. Wiley-VCH, 2006.
- [26] David Beljonne, Jérôme Cornil, Luca Muccioli, Claudio Zannoni, Jean-Luc Brédas et Frédéric Castet. Electronic Processes at Organic–Organic Interfaces: Insight from Modeling and Implications for Opto-electronic Devices. *Chemistry of Materials*, 23(3):591–609, 2011.
- [27] Johanna Schmidtke, Richard Friend et Carlos Silva. Tuning Interfacial Charge-Transfer Excitons at Polymer-Polymer Heterojunctions under Hydrostatic Pressure. *Physical Review Letters*, 100(15):157401, 2008.
- [28] S Gélinas, O Pare-Labrosse, CN Brosseau, S Albert-Seifried, CR McNeill, KR Kirov, IA Howard, R Leonelli, RH Friend et C Silva. The Binding Energy of Charge-Transfer Excitons Localized at Polymeric Semiconductor Heterojunctions. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:7114–7119, 2011.

- [29] Arne C Morteani, Paiboon Sreearunothai, Laura M Herz, Richard H Friend et Carlos Silva. Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions. *Physical Review Letters*, 92(24):247402, 2004.
- [30] VI Arkhipov et EV Emelianova. Hot exciton dissociation in a conjugated polymer. *Physical Review Letters*, 82:1321–1324, 1999.
- [31] Charles L. Braun. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *Journal of Chemical Physics*, 80(9):4157–4161, 1984.
- [32] M Tachiya. Breakdown of the Onsager theory of geminate ion recombination. *Journal of Chemical Physics*, 89(11):6929–6935, 1988.
- [33] V Coropceanu, RS Sánchez-Carrera, P Paramonov, GM Day et JL Brédas. Interaction of Charge Carriers with Lattice Vibrations in Organic Molecular Semiconductors: Naphthalene as a Case Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(11):4679–4686, 2009.
- [34] Paul F. Barbara, Thomas J. Meyer et Mark A Ratner. Contemporary issues in electron transfer research. *Journal of Physical Chemistry*, 100:13148–13168, 1996.
- [35] Vincent Lemaur, Michelle Steel, David Beljonne, Jean-Luc Brédas et Jerome Cornil. Photoinduced Charge Generation and Recombination Dynamics in Model Donor/Acceptor Pairs for Organic Solar Cell Applications: A Full Quantum-Chemical Treatment. *Journal of the American Chemical Society*, 127(16):6077–6086, 2005.
- [36] Thomas W Holcombe, Joseph E Norton, Jonathan Rivnay, Claire H Woo, Ludwig Goris, Claudia Piliago, Gianmarco Griffini, Alan Sellinger, Jean-Luc Brédas, Alberto Salleo et Jean M J Fréchet. Steric Control of the Donor/Acceptor Interface: Implications in Organic Photovoltaic Charge Generation. *Journal of the American Chemical Society*, 133:12106–12114, 2011.
- [37] VI Arkhipov et P Heremans. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, 82: 4605–4607, 2003.
- [38] M Wiemer, A V Nenashev, F Jansson et S D Baranovskii. On the efficiency of exciton

- dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. *Applied Physics Letters*, 99(1):013302, 2011.
- [39] W Osikowicz, M P de Jong et W R Salaneck. Formation of the Interfacial Dipole at Organic-Organic Interfaces: C60/Polymer Interfaces. *Advanced Materials*, 19(23):4213–4217, 2007.
- [40] Stijn Verlaak, David Beljonne, David Cheyns, Cedric Rolin, Mathieu Linares, Frédéric Castet, Jerome Cornil et Paul Heremans. Electronic Structure and Geminate Pair Energetics at Organic-Organic Interfaces: The Case of Pentacene/C60 Heterojunctions. *Advanced Functional Materials*, 19(23):3809–3814, 2009.
- [41] Cody W Schlenker, Kung-Shih Chen, Hin-Lap Yip, Chang-Zhi Li, Liam R Bradshaw, Stefan T Ochsenein, Feizhi Ding, Xiaosong S Li, Daniel R Gamelin, Alex K-Y Jen et David S Ginger. Polymer Triplet Energy Levels Need Not Limit Photocurrent Collection in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(48):19661–19668, 2012.
- [42] Wei Min Zhang, Torsten Meier, Vladimir Chernyak et Shaul Mukamel. Exciton-migration and three-pulse femtosecond optical spectroscopies of photosynthetic antenna complexes. *J. Chem. Phys.*, 108(18):7763–7774, 1998.
- [43] Zhicai He, Chengmei Zhong, Shijian Su, Miao Xu, Hongbin Wu et Yong Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 6:591–595, 2012.
- [44] Jean-Luc Brédas, Jerome Cornil et Alan J Heeger. The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers. *Adv. Mater.*, 8(5):447–452, 1996.
- [45] JL Brédas, JE Norton, J Cornil et V Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [46] Ryan D Pensack et John B Asbury. Beyond the Adiabatic Limit: Charge Photogeneration in Organic Photovoltaic Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(15):2255–2263, 2010.
- [47] Oliver L A Monti. Understanding Interfacial Electronic Structure and Charge Transfer: An Electrostatic Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(17):2342–2351, 2012.

- [48] Y Zhao et W Z Liang. Charge transfer in organic molecules for solar cells: theoretical perspective. *Chem. Soc. Rev.*, 41(3):1075–1087, 2012.
- [49] Dan Credgington et James R Durrant. Insights from Transient Optoelectronic Analyses on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(11):1465–1478, 2012.
- [50] C. Piliago et Maria Antonietta Loi. Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22(10):4141–4150, 2012.
- [51] Chi-Hung Chuang et Clemens Burda. Contribution of Femtosecond Laser Spectroscopy to the Development of Advanced Optoelectronic Nanomaterials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(14):1921–1927, 2012.
- [52] René A J Janssen et Jenny Nelson. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.*, 25(13):1847–1858, 2012.
- [53] M Hallermann, S Haneder et E Da Como. Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 93:053307, 2008.
- [54] K Tvingstedt, K Vandewal, A Gadisa, F Zhang, J Manca et O Inganäs. Electroluminescence from charge transfer states in polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33):11819–11824, 2009.
- [55] Yi Zhou, Kristofer Tvingstedt, Fengling Zhang, Chunxia Du, Wei-Xin Ni, Mats R Andersson et Olle Inganäs. Observation of a Charge Transfer State in Low-Bandgap Polymer/Fullerene Blend Systems by Photoluminescence and Electroluminescence Studies. *Advanced Functional Materials*, 19(20):3293–3299, 2009.
- [56] Maria Antonietta Loi, S Toffanin, M Muccini, M Forster, U Scherf et M Scharber. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Advanced Functional Materials*, 17(13):2111–2116, 2007.
- [57] Ya-shih Huang, Sebastian Westenhoff, Igor Avilov, Paiboon Sreearunothai, Justin M Hodgkiss, Caroline Deleener, Richard H Friend et David Beljonne. Electronic structures

- of interfacial states formed at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nature Mat.*, 7(6):483–489, 2008.
- [58] Markus Hallermann, Felix Deschler, Josef Berger, Elizabeth Von Hauff et Enrico Da Como. Dynamics of Charge Transfer Excitons Recombination in Polymer/Fullerene Solar Cells. *MRS Proceedings*, 1286:1–6, 2011.
- [59] Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-Nadeau Brosseau, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Luke X Reynolds, Saif A Haque, Richard Leonelli et Carlos Silva. Slow geminate-charge-pair recombination dynamics at polymer: Fullerene heterojunctions in efficient organic solar cells. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 50(20):1395–1404, 2012.
- [60] Safa Shoaee, Selvam Subramaniyan, Hao Xin, Chaz Keiderling, Pabitra Shakya Tuladhar, Fiona Jamieson, Samson A Jenekhe et James R Durrant. Charge Photogeneration for a Series of Thiazolo-Thiazole Donor Polymers Blended with the Fullerene Electron Acceptors PCBM and ICBA. *Advanced Functional Materials*, 23:3286–3298, 2013.
- [61] Dorota Jarzab, Fabrizio Cordella, Jio Gao, Markus Scharber, Hans-Joachim Egelhaaf et Maria Antonietta Loi. Low-Temperature Behaviour of Charge Transfer Excitons in Narrow-Bandgap Polymer-Based Bulk Heterojunctions. *Adv. Ener. Mater.*, 1(4):604–609, 2011.
- [62] I W Hwang, C Soci, Daniel Moses, Z Zhu, D Waller, R Gaudiana, C. J. Brabec et Alan J Heeger. Ultrafast Electron Transfer and Decay Dynamics in a Small Band Gap Bulk Heterojunction Material. *Adv. Mater.*, 19(17):2307–2312, 2007.
- [63] Daniel Herrmann, Sabrina Niesar, Christina Scharsich, Anna Köhler, Martin Stutzmann et Eberhard Riedle. Role of structural order and excess energy on ultrafast free charge generation in hybrid polythiophene/Si photovoltaics probed in real time by near-infrared broadband transient absorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(45):18220–18233, 2011.
- [64] Ryan D Pensack et John B Asbury. Barrierless Free Carrier Formation in an Organic

- Photovoltaic Material Measured with Ultrafast Vibrational Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(44):15986–15987, 2009.
- [65] Askat E Jailaubekov, Adam P Willard, John R Tritsch, Wai-Lun Chan, Na Sai, Raluca Gearba, Loren G Kaake, Kenrick J Williams, Kevin Leung, Peter J Rossky et X Y Zhu. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. *Nature Materials*, 11(12):1–8, 2012.
- [66] L Mattias Andersson et Olle Inganäs. From short to long – Optical and electrical transients in photovoltaic bulk heterojunctions of polyfluorene/fullerenes. *Chem. Phys.*, 357(1-3):120–123, 2009.
- [67] J Müller, J Lupton, J Feldmann, U Lemmer, M Scharber, N Sariciftci, C Brabec et U Scherf. Ultrafast dynamics of charge carrier photogeneration and geminate recombination in conjugated polymer:fullerene solar cells. *Physical Review B*, 72(19):195208, 2005.
- [68] A A Bakulin, A Rao, V G Pavelyev, P H M van Loosdrecht, M S Pshenichnikov, D Niedzialek, Jerome Cornil, David Beljonne et Richard H Friend. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. *Science*, 335(6074):1340–1344, 2012.
- [69] Stoichko D Dimitrov, Artem A Bakulin, Christian B Nielsen, Bob C Schroeder, Junping Du, Hugo Bronstein, Iain Mcculloch, Richard H Friend et James R Durrant. On the Energetic Dependence of Charge Separation in Low-Band-Gap Polymer/Fullerene Blends. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(44):18189–18192, 2012.
- [70] Artem A Bakulin, Stoichko D Dimitrov, Akshay Rao, Philip C Y Chow, Christian B Nielsen, Bob C Schroeder, Iain Mcculloch, Huib J Bakker, James R Durrant et Richard H Friend. Charge-Transfer State Dynamics Following Hole and Electron Transfer in Organic Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(1):209–215, 2013.
- [71] Hiroyuki Tamura, John Ramon, Eric R Bittner et Irene Burghardt. Phonon-Driven Ultrafast Exciton Dissociation at Donor-Acceptor Polymer Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10):107402, 2008.

- [72] G J Dutton et S W Robey. Exciton Dynamics at CuPc/C60 Interfaces: Energy Dependence of Exciton Dissociation. *J. Phys. Chem. C*, 116(36):19173–19181, 2012.
- [73] G Grancini, M Maiuri, D Fazzi, A Petrozza, H-J Egelhaaf, D Brida, G Cerullo et G Lanzani. Hot exciton dissociation in polymer solar cells. *Nature Mater.*, 12:29–33, 2012.
- [74] Ardalan Armin, Yuliang Zhang, Paul L Burn, Paul Meredith et Almantas Pivrikas. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation. *Nature Materials*, 12:593, 2013.
- [75] Markus Scharber. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation. *Nature Materials*, 12:594, 2013.
- [76] G Grancini, Maddalena Binda, L Criante, S Perissinotto, Margherita Maiuri, Daniele Fazzi, Annamaria Petrozza, H-J Egelhaaf, Daniele Brida, Giulio Cerullo et Guglielmo Lanzani. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation. *Nature Materials*, 12:594, 2013.
- [77] A Köhler, DA Dos Santos, D Beljonne, Z Shuai, JL Bredas, AB Holmes, A Kraus, K Müllen et RH Friend. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature*, 392(6679):903–906, 1998.
- [78] J Lee, K Vandewal, SR Yost, ME Bahlke, L Goris, MA Baldo, JV Manca et T Van Voorhis. Charge Transfer State Versus Hot Exciton Dissociation in Polymer- Fullerene Blended Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(34):11878–11880, 2010.
- [79] Tom G J van der Hofstad, Daniele Di Nuzzo, Mauricio van den Berg, René A J Janssen et Stefan C J Meskers. Influence of Photon Excess Energy on Charge Carrier Dynamics in a Polymer-Fullerene Solar Cell. *Adv. Ener. Mater.*, 2(9):1095–1099, 2012.
- [80] Shane R Yost, Lee-Ping Wang et Troy Van Voorhis. Molecular Insight Into the Energy Levels at the Organic Donor/Acceptor Interface: A Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Study. *J. Phys. Chem. C*, 115(29):14431–14436, 2011.
- [81] Fortunato Piersimoni, David Cheyns, Koen Vandewal, Jean V Manca et Barry P Rand. Excitation of Charge Transfer States and Low-Driving Force Triplet Exciton Dissociation at Planar Donor/Acceptor Interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(15):2064–2068, 2012.

- [82] A Wilke, P Amsalem, J Frisch, B Bröker, A Vollmer et N Koch. Electric fields induced by energy level pinning at organic heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 98(12):123304, 2011.
- [83] David P McMahon, David L Cheung et Alessandro Troisi. Why Holes and Electrons Separate So Well in Polymer/Fullerene Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(21):2737–2741, 2011.
- [84] Ye Zhang, Tek P Basel, Bhoj R Gautam, Xiaomei Yang, Debra J Mascaro, Feng Liu et Zeev Valy Vardeny. Spin-enhanced organic bulk heterojunction photovoltaic solar cells. *Nature Communications*, 3:1043–7, 2012.
- [85] Christian Schwarz, Heinz Bässler, Irene Bauer, Jan-Moritz Koenen, Eduard Preis, Ullrich Scherf et Anna Köhler. Does Conjugation Help Exciton Dissociation? A Study on Poly (p-phenylene)s in Planar Heterojunctions with C60 or TNF. *Adv. Mater.*, 24:922–925, 2012.
- [86] Ryan D Pensack et John B Asbury. Ultrafast probes of charge transfer states in organic photovoltaic materials. *Chem. Phys. Lett.*, 515(4-6):197–205, 2011.
- [87] DHK Murthy, M Gao, MJW Vermeulen, LDA Siebbeles et T J Savenije. Mechanism of Mobile Charge Carrier Generation in Blends of Conjugated Polymers and Fullerenes: Significance of Charge Delocalization and Excess Free Energy. *J. Phys. Chem. C*, 116(16):9214–9220, 2012.
- [88] Frank C Spano, Jenny Clark, Carlos Silva et Richard H Friend. Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. *J. Chem. Phys.*, 130(7):074904, 2009.
- [89] Natalie Banerji, Eric Gagnon, Pierre-Yves Morgantini, Sebastian Valouch, Ali Reza Mohebbi, Jung Hwa Seo, Mario Leclerc et Alan J Heeger. Breaking Down the Problem: Optical Transitions, Electronic Structure, and Photoconductivity in Conjugated Polymer PCDTBT and in Its Separate Building Blocks. *J. Phys. Chem. C*, 116(21):11456–11469, 2012.
- [90] Jeramy D Zimmerman, Xin Xiao, Christopher Kyle Renshaw, Siyi Wang, Vyacheslav V

- Diev, Mark E Thompson et Stephen R. Forrest. Independent Control of Bulk and Interfacial Morphologies of Small Molecular Weight Organic Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett.*, 12(8):4366–4371, 2012.
- [91] Harm van Eersel, René AJ Janssen et Martijn Kemerink. Mechanism for Efficient Photoinduced Charge Separation at Disordered Organic Heterointerfaces. *Advanced Functional Materials*, 22(13):2700–2708, 2012.
- [92] Brian A Gregg. Entropy of Charge Separation in Organic Photovoltaic Cells: The Benefit of Higher Dimensionality. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(24):3013–3015, 2011.
- [93] Y Yi, Veaceslav Coropceanu et Jean-Luc Brédas. A comparative theoretical study of exciton-dissociation and charge-recombination processes in oligothiophene/fullerene and oligothiophene/perylene-diimide complexes for organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, 21(5):1479–1486, 2011.
- [94] I H Campbell et B K Crone. Improving an organic photodiode by incorporating a tunnel barrier between the donor and acceptor layers. *Appl. Phys. Lett.*, 101(2):023301, 2012.
- [95] Feilong Liu, Brian K Crone, P Paul Ruden et Darryl L Smith. Control of interface microscopic processes in organic bilayer structures and their effect on photovoltaic device performance. *J. Appl. Phys.*, 113(4):044516, 2013.
- [96] Benjamin P Lyons, Nigel Clarke et Chris Groves. The relative importance of domain size, domain purity and domain interfaces to the performance of bulk-heterojunction organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 5(6):7657, 2012.
- [97] Nichole Cates Miller, Eunkyung Cho, Matthias J N Junk, Roman Gysel, Chad Risko, Dongwook Kim, Sean Sweetnam, Chad E Miller, Lee J Richter, R Joseph Kline, Martin Heeney, Iain McCulloch, Aram Amassian, Daniel Acevedo-Feliz, Christopher Knox, Michael Ryan Hansen, Dmytro Dudenko, Bradley F Chmelka, Michael F Toney, Jean-Luc Brédas et Michael D McGehee. Use of X-Ray Diffraction, Molecular Simulations, and Spectroscopy to Determine the Molecular Packing in a Polymer-Fullerene Bimolecular Crystal. *Adv. Mater.*, 24(45):6071–6079, 2012.

- [98] B A Collins. Polarized X-ray scattering reveals non-crystalline orientational ordering in organic films. *Nature Materials*, 11(6):536–543, 2012.
- [99] Neil D Treat, Thomas E Mates, Craig J Hawker, Edward J Kramer et Michael L Chabynec. Temperature Dependence of the Diffusion Coefficient of PCBM in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 46(3):1002–1007, 2013.
- [100] Carlos Silva, Anoop Dhoot, David Russell, Mark Stevens, Ana Arias, J Mackenzie, Neil Greenham, Richard Friend, Sepas Setayesh et Klaus Müllen. Efficient exciton dissociation via two-step photoexcitation in polymeric semiconductors. *Physical Review B*, 64(12):125211, 2001.
- [101] N Blouin, A Michaud et M Leclerc. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Adv. Mater.*, 19(17):2295–2300, 2007.
- [102] Anne Myers Kelley. Resonance Raman and Resonance Hyper-Raman Intensities: Structure and Dynamics of Molecular Excited States in Solution. *J. Phys. Chem. A*, 112(47):11975–11991, 2008.
- [103] Matthew E Reish, Sanghun Nam, Wonho Lee, Han Young Woo et Keith C Gordon. A Spectroscopic and DFT Study of the Electronic Properties of Carbazole-Based D–A Type Copolymers. *J. Phys. Chem. C*, 116(40):21255–21266, 2012.
- [104] M Yoshizawa, H Aoki et H Hashimoto. Vibrational relaxation of the 2Ag-excited state in all-trans- β -carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63(18):180301, 2001.
- [105] Renee R Frontiera, Jyotishman Dasgupta et Richard A Mathies. Probing Interfacial Electron Transfer in Coumarin 343 Sensitized TiO₂ Nanoparticles with Femtosecond Stimulated Raman. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(43):15630–15632, 2009.
- [106] G M Greetham, Pierre Burgos, Qian Cao, Ian P Clark, Peter S Codd, Richard C Farrow, Michael W George, Moschos Kogimtzis, Pavel Matousek, A W Parker, Mark R Pollard, David A Robinson, Zhi-Jun Xin et Michael Towrie. ULTRA: A Unique Instrument for Time-Resolved Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 64(12):1311–1319, 2010.

- [107] Françoise Provencher, David Beljonne, Jean-Luc Brédas et Carlos Silva. Charge photo-generation dynamics in polymer solar cells. *Nat. Mater.*, submitted, 2013.
- [108] Arne C. Morteani, Paiboon Sreearunothai, Laura M. Herz, Richard H. Friend et Carlos Silva. Exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 92(24):247402, 2004.
- [109] Artem A Bakulin, Dmitry Martyanov, Dmitry Yu Paraschuk, Paul H M van Loosdrecht et Maxim S Pshenichnikov. Charge-transfer complexes of conjugated polymers as intermediates in charge photogeneration for organic photovoltaics. *Chem. Phys. Lett.*, 482(1-3):99–104, 2009.
- [110] Markus Hallermann, Ilka Kriegel, Enrico Da Como, Josef M Berger, Elizabeth Von Hauff et Jochen Feldmann. Charge Transfer Excitons in Polymer/Fullerene Blends: The Role of Morphology and Polymer Chain Conformation. *Advanced Functional Materials*, 19(22):3662–3668, 2009.
- [111] Koen Vandewal, Steve Albrecht, Eric T. Hoke, Kenneth R. Graham, Johannes Widmer, Jessica D. Douglas, Marcel Schubert, William R. Mateker, Jason T. Bloking, George F. Burkhard, Alan Sellinger, Jean M.̃. Fréchet, Aram Amassian, Moritz K. Riede, Michael D. McGehee, Dieter Neher et Alberto Salleo. Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces. *Nat. Mater.*, Submitted, 2013.
- [112] Yanming Sun, Jung Hwa Seo, Christopher J Takacs, Jason Seifert et Alan J Heeger. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived zno film as an electron transport layer. *Adv. Mater.*, 23(14):1679–1683, 2011.
- [113] Fabian Etzold, Ian A Howard, Ralf Mauer, Michael Meister, Tae-Dong Kim, Kwang-Sup Lee, Nam Seob Baek et Frédéric Laquai. Ultrafast Exciton Dissociation Followed by Nongeminate Charge Recombination in PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blends. *J. Am. Chem. Soc.*, pages 9469–9479, 2011.
- [114] Reda Badrou Aïch, Nicolas Blouin, Angélique Bouchard et Mario Leclerc. Electrical and Thermoelectric Properties of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives. *Chem. Mater.*, 21(4): 751–757, 2009.

- [115] Christian Wiebeler, Raphael Tautz, Jochen Feldmann, Elizabeth Von Hauff, Enrico Da Como et Stefan Schumacher. Spectral Signatures of Polarons in Conjugated Copolymers. *J. Phys. Chem. B*, 117(16):4454–4460, 2013.
- [116] David W. McCamant. Re-Evaluation of Rhodopsin’s Relaxation Kinetics Determined from Femtosecond Stimulated Raman Lineshapes. *J. Phys. Chem. B*, 115(29):9299–9305, 2011.
- [117] Raphael Tautz, Enrico Da Como, Thomas Limmer, Jochen Feldmann, Hans-Joachim Egelhaaf, Elizabeth Von Hauff, Vincent Lemaure, David Beljonne, Seyfullah Yilmaz, Ines Dumsch, Sybille Allard et Ullrich Scherf. Structural correlations in the generation of polaron pairs in low-bandgap polymers for photovoltaics. *Nature Communications*, 3: 970–8, 2012.
- [118] Natalie Banerji. Sub-picosecond delocalization in the excited state of conjugated homopolymers and donor–acceptor copolymers. *J. Mater. Chem. C*, 1(18):3052, 2013.
- [119] Takashi Kobayashi, J Hamazaki, M Arakawa, H Kunugita, K Ema, K Ochiai, M Rikukawa et K Sanui. Self-trapped exciton dynamics in highly ordered and disordered films of polythiophene derivative. *Phys. Rev. B*, 62(13):8580, 2000.
- [120] Swati De, Tero Kesti, Manisankar Maiti, Fengling Zhang, Olle Inganäs, Arkady Yartsev, Torbjörn Pascher et Villy Sundstrom. Exciton dynamics in alternating polyfluorene/fullerene blends. *Chem. Phys.*, 350(1-3):14–22, 2008.
- [121] Tomotsumi Fujisawa, Mark Creelman et Richard A. Mathies. Structural dynamics of a noncovalent charge transfer complex from femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 116(35):10453–10460, 2012.
- [122] Eric Vauthey, Anthony W. Parker, Bohdana Nohova et David Phillips. Time-resolved resonance Raman study of the rate of separation of a geminate ion pair into free ions in a medium polarity solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(20):9182–9186, 1994.
- [123] Simon Gélinas, Akshay Rao, Abhishek Kumar, Samuel L. Smith, Alex W. Chin, Jenny Clark, Tom S. van der Poll, Guillermo C. Bazan et Richard H. Friend. Ultrafast long-

- range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes. *Science*, page 1246249, 2013.
- [124] Shaul Mukamel. Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51(1):691–729, 2000.
- [125] Eric R. Bittner et Carlos Silva. Noise-induced quantum coherence drives photocarrier generation dynamics at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nat. Commun.*, Submitted, 2013.
- [126] Carlo Andrea Rozzi, Sarah Maria Falke, Nicola Spallanzani, Angel Rubio, Elisa Molinari, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Giulio Cerullo, Heiko Schramm, Jens Christoffers et Christoph Lienau. Quantum coherence controls the charge separation in a prototypical artificial light-harvesting system. *Nat. Commun.*, 4:1602, 2013.
- [127] Gregory D Scholes. Quantum-Coherent Electronic Energy Transfer: Did Nature Think of It First? *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(1):2–8, 2010.
- [128] R Österbacka, XM Jiang, CP An, B. Horovitz et Zeev Valy Vardeny. Photoinduced quantum interference antiresonances in π -conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 88(22):226401, 2002.
- [129] David C Coffey, Bryon W Larson, Alexander W Hains, James B Whitaker, Nikos Kopidakis, Olga V Boltalina, Steven H Strauss et Garry Rumbles. An Optimal Driving Force for Converting Excitons into Free Carriers in Excitonic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 116(16):8916–8923, avril 2012.
- [130] C-X Sheng, T Basel, B Pandit et Zeev Valy Vardeny. Photoexcitation dynamics in polythiophene/fullerene blends for photovoltaic applications. *Organic Electronics*, 13(6):1031–1037, juin 2012.
- [131] K. Aryanpour, D. Psiachos et S. Mazumdar. Theory of interfacial charge-transfer complex photophysics in π -conjugated polymer-fullerene blends. *Phys. Rev. B*, 81(8):085407, 2010.
- [132] Jian Gao et John K Grey. Resonance Raman overtones reveal vibrational displacements

- and dynamics of crystalline and amorphous poly(3-hexylthiophene) chains in fullerene blends. *J. Chem. Phys.*, 139(4):044903, 2013.
- [133] R M Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, New York, 2004.
- [134] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski et D. J. Fox. *Gaussian 09*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [135] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72(1):650–654, 1980.
- [136] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [137] Takeshi Yanai, David P Tew et Nicholas C Handy. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, 393:51 – 57, 2004.
- [138] M A L Marques. *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer, Berlin, 2006.
- [139] MC Scharber, D Mühlbacher, M Koppe, P Denk, C Waldauf, Alan J Heeger et CJ Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.*, 18(6):789–794, 2006.

- [140] A C Morteani, A S Dhoot, J S Kim, C Silva, N C Greenham, C Murphy, E Moons, S Ciná, J H Burroughes et R. H. Friend. Barrier-Free Electron–Hole Capture in Polymer Blend Heterojunction Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 15(20):1708–1712, 2003.
- [141] J J Benson-Smith, L Goris, K Vandewal, K Haenen, J V Manca, D Vanderzande, D D C Bradley et Jenny Nelson. Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene:[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer:PCBM Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 17(3):451–457, 2007.
- [142] D Veldman, O Ipek, SCJ Meskers, J Sweelssen, MM Koetse, SC Veenstra, JM Kroon, SS Bavel, J Loos et RAJ Janssen. Compositional and electric field dependence of the dissociation of charge transfer excitons in alternating polyfluorene copolymer/fullerene blends. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24):7721–7735, 2008.
- [143] K Vandewal, A Gadisa, WD Oosterbaan, S Bertho, F Banishoeib, I Van Severen, L Lutsen, TJ Cleij, D Vanderzande et JV Manca. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 18(14):2064–2070, 2008.
- [144] Markus Hallermann, Enrico Da Como, Jochen Feldmann, Marta Izquierdo, Salvatore Filippone, Nazario Martín, Sabrina Jüchter et Elizabeth Von Hauff. Correlation between charge transfer exciton recombination and photocurrent in polymer/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(2):023301, 2010.
- [145] R. A. Street, Sarah Cowan et A. J. Heeger. Experimental test for geminate recombination applied to organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 82(12):121301, 2010.
- [146] Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, Yue Wu et Gang Li. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nature Photon.*, 3(11):649–653, 2009.
- [147] Robert F. Service. Outlook Brightens for Plastic Solar Cells. *Science*, 332:293, 2011.
- [148] L Jan Anton Koster, Martijn Kemerink, Martijn M Wienk, Klará Maturová et René A J

- Janssen. Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 23(14):1670–1674, 2011.
- [149] Dan Credgington, Rick Hamilton, Pedro Atienzar, Jenny Nelson et James R. Durrant. Non-geminate recombination as the primary determinant of open-circuit voltage in polythiophene:fullerene blend solar cells: an analysis of the influence of device processing conditions. *Adv. Func. Mater.*, 21(14):2744–2753, 2011.
- [150] L Goris, K Haenen, M Nesládek, P Wagner, D Vanderzande, L Schepper, J D’haen, L Lutsen et JV Manca. Absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications investigated by photothermal deflection spectroscopy. *Journal of materials science*, 40(6):1413–1418, 2005.
- [151] H Ohkita, S Cook, Y Astuti, W Duffy, S Tierney, W Zhang, M Heeney, I McCulloch, J Nelson et DDC Bradley. Charge Carrier Formation in Polythiophene/Fullerene Blend Films Studied by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(10):3030–3042, 2008.
- [152] I W Hwang, D Moses et A J Heeger. Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials. *J. Phys. Chem. C*, 112(11):4350–4354, 2008.
- [153] JL Brédas, JE Norton, J Cornil et V Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1691–1699, 2009.
- [154] Astrid Gonzalez-Rabade, Arne C Morteani et Richard H Friend. Correlation of Heterojunction Luminescence Quenching and Photocurrent in Polymer-Blend Photovoltaic Diodes. *Adv. Mater.*, 21(38-39):3924–3927, 2009.
- [155] P. Sreearunothai, A C Morteani, I. Avilov, J Cornil, D Beljonne, R. H. Friend, R. T. Phillips, C Silva et L. M. Herz. Influence of Copolymer Interface Orientation on the Optical Emission of Polymeric Semiconductor Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 96(11):117403, 2006.
- [156] M Hallermann, E Da Como, J Feldmann, M Izquierdo, S Filippone, N Martín, S Jüchter et E von Hauff. Correlation Between Charge Transfer Exciton Recombination and Photocurrent in Polymer/Fullerene Solar Cells. *App. Phys. Lett.*, 97:023301, 2010.

- [157] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs et Jean V Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials*, 8(11):1–6, 2009.
- [158] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs et Jean V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 81(12):125204, 2010.
- [159] Ta-Ya Chu, Salima Alem, Pierre G Verly, Salem Wakim, Jianping Lu, Ye Tao, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Francis Bélanger, Denis Désilets, Sheila Rodman, David Waller et Russell Gaudiana. Highly Efficient Polycarbazole-Based Organic Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.*, 95(6):063304, 2009.
- [160] Shinuk Cho, Jung Hwa Seo, Sung Heum Park, Serge Beaupré, Mario Leclerc et Alan J Heeger. A Thermally Stable Semiconducting Polymer. *Adv. Mater.*, 22(11):1253–1257, 2010.
- [161] R Street, K Song, J Northrup et S Cowan. Photoconductivity Measurements of the Electronic Structure of Organic Solar Cells. *Phys. Rev. B*, 83(16):165207, 2011.
- [162] Zhe Li et Christopher R McNeill. Transient photocurrent measurements of PCDTBT:PC70BM and PCPDTBT:PC70BM solar cells: Evidence for charge trapping in efficient polymer/fullerene blends. *J. Appl. Phys.*, 109(7):074513, 2011.
- [163] Tracey M Clarke, Amy Ballantyne, Safa Shoaee, Ying W Soon, Warren Duffy, Martin Heeney, Iain McCulloch, Jenny Nelson et James R Durrant. Analysis of Charge Photo-generation as a Key Determinant of Photocurrent Density in Polymer: Fullerene Solar Cells. *Adv. Mater.*, 22(46):5287–5291, 2010.
- [164] H. Kallel, G. Latini, F. Paquin, R. Rinfret, N. Stingelin et C. Silva. Background-Free Quasi-Steady-State Photoinduced Absorption Spectroscopy by Dual Optical Modulation. *ArXiv e-prints*, pages arXiv:1007.3035v2 [cond-mat.mtrl-sci], 2010.
- [165] Hiroyuki Tamura, John Ramon, Eric Bittner et Irene Burghardt. Phonon-Driven Ultrafast Exciton Dissociation at Donor-Acceptor Polymer Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10):107402, 2008.

- [166] T Drori, C-X Sheng, A Ndobe, S Singh, J Holt et Z Vardeny. Below-Gap Excitation of π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Implications for Bulk Organic Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.*, 101(3):037401, 2008.
- [167] Dirk Veldman, Stefan C J Meskers et René A J Janssen. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 19(12):1939–1948, 2009.
- [168] AC Morteani, PKH Ho, RH Friend et C Silva. Electric Field-Induced Transition from Heterojunction to Bulk Charge Recombination in Bilayer Polymer Light-Emitting Diodes. *App. Phys. Lett.*, 86:163501, 2005.
- [169] Kristofer Tvingstedt, Koen Vandewal, Fengling Zhang et Olle Inganäs. On the Dissociation Efficiency of Charge Transfer Excitons and Frenkel Excitons in Organic Solar Cells: A Luminescence Quenching Study. *J. Phys. Chem. C*, 114(49):21824–21832, 2010.
- [170] Hiroyuki Tamura, John G S Ramon, Eric R Bittner et Irene Burghardt. Phonon-Driven Exciton Dissociation at Donor-Acceptor Polymer Heterojunctions: Direct versus Bridge-Mediated Vibronic Coupling Pathways. *J. Phys. Chem. B*, 112(2):495–506, 2008.
- [171] M Tachiya et Kazuhiko Seki. Unified Explanation of the Fluorescence Decay and Blinking Characteristics of Semiconductor Nanocrystals. *App. Phys. Lett.*, 94(8):081104, 2009.
- [172] M. Tachiya et Kazuhiko Seki. Theory of bulk electron-hole recombination in a medium with energetic disorder. *Phys. Rev. B*, 82(8):085201, 2010.
- [173] Markus Hallermann, Felix Deschler, Josef Berger, Elizabeth von Hauff et Enrico Da Como. Dynamics of charge transfer excitons recombination in polymer/fullerene solar cells. *MRS Proceedings*, 1286:1–6, 2011.
- [174] Tracey M Clarke, Fiona C Jamieson et James R Durrant. Transient Absorption Studies of Bimolecular Recombination Dynamics in Polythiophene/Fullerene Blend Films. *J. Phys. Chem. C*, 113(49):20934–20941, 2009.
- [175] Wei Lin Leong, Gerardo Hernandez-Sosa, Sarah R Cowan, Daniel Moses et Alan J Heeger. Manifestation of Carrier Relaxation Through the Manifold of Localized States in

- PCDTBT:PC60BM Bulk Heterojunction Material: The Role of PC84BM Traps on the Carrier Transport. *Adv. Mater.*, pages 2273–2277, 2012.
- [176] J.M. Marshall, H. Michiel et G J Adriaenssens. Influence of various distributions of localized states upon transit pulse dispersion in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine Part B*, 47(2):211–223, 1983.
- [177] Mattias P Eng, Piers R F Barnes et James R Durrant. Concentration-Dependent Hole Mobility and Recombination Coefficient in Bulk Heterojunctions Determined from Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(20):3096–3100, 2010.
- [178] Colin-N Brosseau, Mathieu Perrin, Carlos Silva et Richard Leonelli. Carrier Recombination Dynamics in In_xGa_{1-x}N/GaN Multiple Quantum Wells. *Phys. Rev. B*, 82(8):085305, 2010.
- [179] Akshay Rao, Philip C Y Chow, Simon G elinas, Cody W Schlenker, Chang-Zhi Li, Hin-Lap Yip, Alex K-Y Jen, David S Ginger et Richard H Friend. The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics. *Nature*, pages 1–6, 2013.
- [180] Frank Schlawin, Konstantin E Dorfman, Benjamin P Fingerhut et Shaul Mukamel. Suppression of population transport and control of exciton distributions by entangled photons. *Nat Commun*, 4:1782, 2013.
- [181] William Shockley et Hans J Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510, 1961.
- [182] P. W. Bridgman. Note on the Principle of Detailed Balancing. *Physical Review*, 31(1):101–102, 1928.
- [183] Thomas Kirchartz. *Generalized detailed balance of solar cells*. Th ese de doctorat, RWTH Aachen University, 2009.
- [184] Thomas Kirchartz, Kurt Taretto et Uwe Rau. Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(41):17958–17966, 2009.
- [185] Uwe Rau. Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells. *Physical Review B*, 76(8):085303, 2007.

- [186] R R King, D C Law, K M Edmondson, C M Fetzer, G S Kinsey, H Yoon, R A Sherif et N H Karam. 40cells. *Applied Physics Letters*, 90(18):183516, 2007.

Annexe A

Contribution originale de chaque coauteurs

A.1 Charge Photogeneration Dynamics in Polymer Solar Cells

Françoise Provencher a fait la majeure partie de la revue de la littérature et a écrit la majeure partie du texte de l'article, tandis que les coauteurs ont fait des suggestions de modifications et ont écrit certains passages.

A.2 Polaron resonance-Raman signatures develop within 100 fs at polymer:fullerene heterojunctions

Françoise Provencher a pris les données de FSRS et les a analysées, avec l'aide de Sophia Hayes et de discussions avec Carlos Silva, Anthony Parker et Gregory Greetham. Françoise Provencher a écrit le manuscrit et préparé les figures. La caractérisation structurale (XRD, DSC), a été complètement prise en charge par Christoph Hellman et Natalie Stingelin. Les calculs de TDDFT ont été pris en charge complètement par Nicolas Bérubé et Michel Côté.

A.3 Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer:Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells

Françoise Provencher a pris les données de spectroscopiques, avec l'assistance de Maciej Sakowicz, Colin-Nadeau Brosseau et Luke X Reynolds. Françoise Provencher a écrit le manuscrit avec l'aide de Carlos Silva et préparé les figures. Le modèle photophysique a été élaboré par Françoise Provencher, Gianluca Latini, Colin-Nadeau Brosseau, Carlos Silva et Richard Leonelli. La synthèse des matériaux a été complètement prise en charge par Serge Beaupré et Mario Leclerc. Tous les auteurs ont lu le manuscrit et y ont apporté des commentaires.

Annexe B

Supplementary Information for :
Polaron resonance-Raman signatures
develop within 100 fs at
polymer:fullerene heterojunctions

Supplementary Information for

Direct observation of ultrafast long-range charge separation at polymer:fullerene heterojunctions

Françoise Provencher, Nicolas Bérubé, Anthony Parker, Gregory M. Greetham,
Michael Towrie, Christoph Hellmann, Michel Côté, Natalie Stingelin,
Carlos Silva and Sophia C. Hayes

Ultrafast polaron signature

We see in the blend FSRS spectra at room temperature that the 1350 cm^{-1} band, characteristic of positive polaron, appears as early as 100 fs.

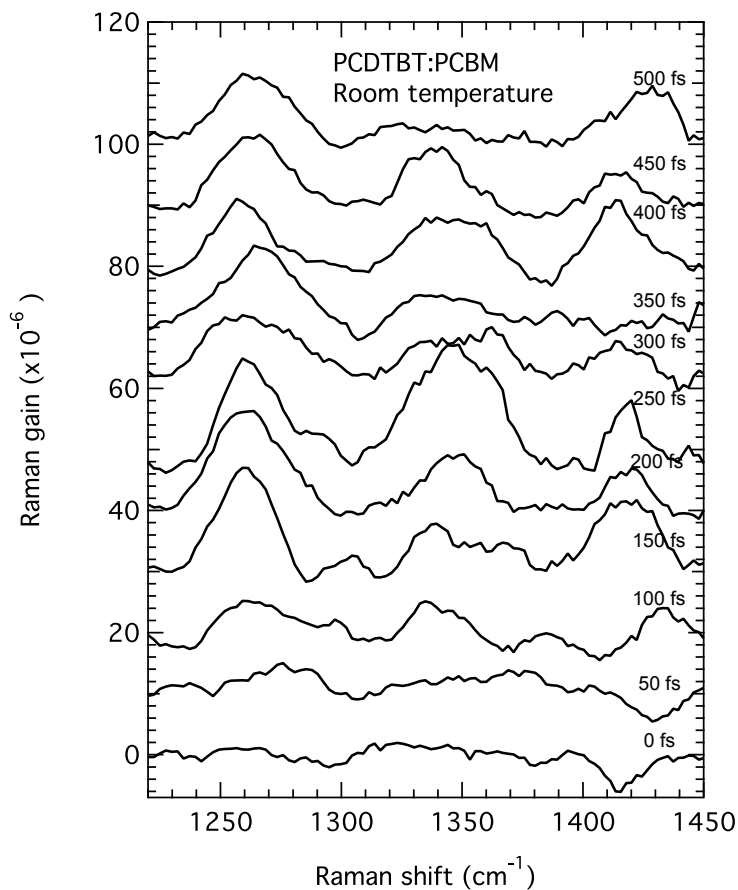
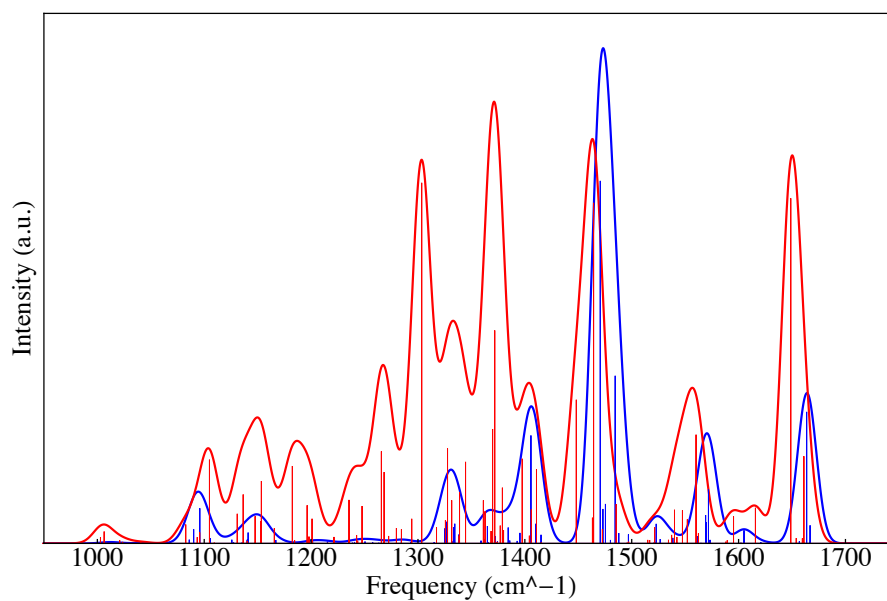


Figure S1 : Transient stimulated resonance Raman spectra of PCDTBT:PCBM film at early times.

Calculated spectra

dCDTBT vibration spectrum: Ground state (blue) vs Cation state (red)



dCDTBT vibration spectrum: Ground state (blue) vs TD excited state (red)

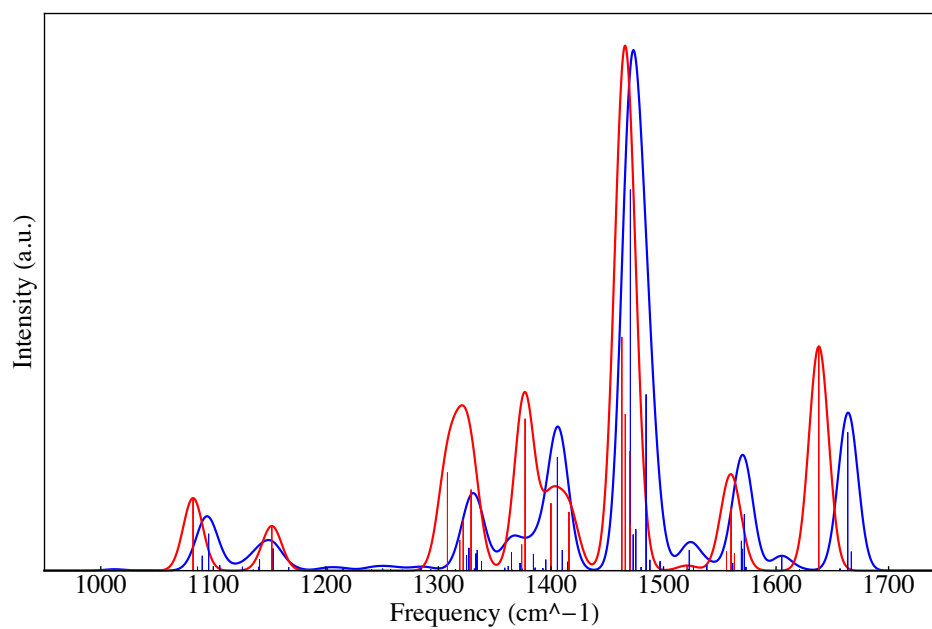


Figure S2 : Calculated spectra for neat PCDTBT dimers in the ground state (blue) and either the cation (red, top) or the exciton (red, bottom).

Spontaneous Raman spectra

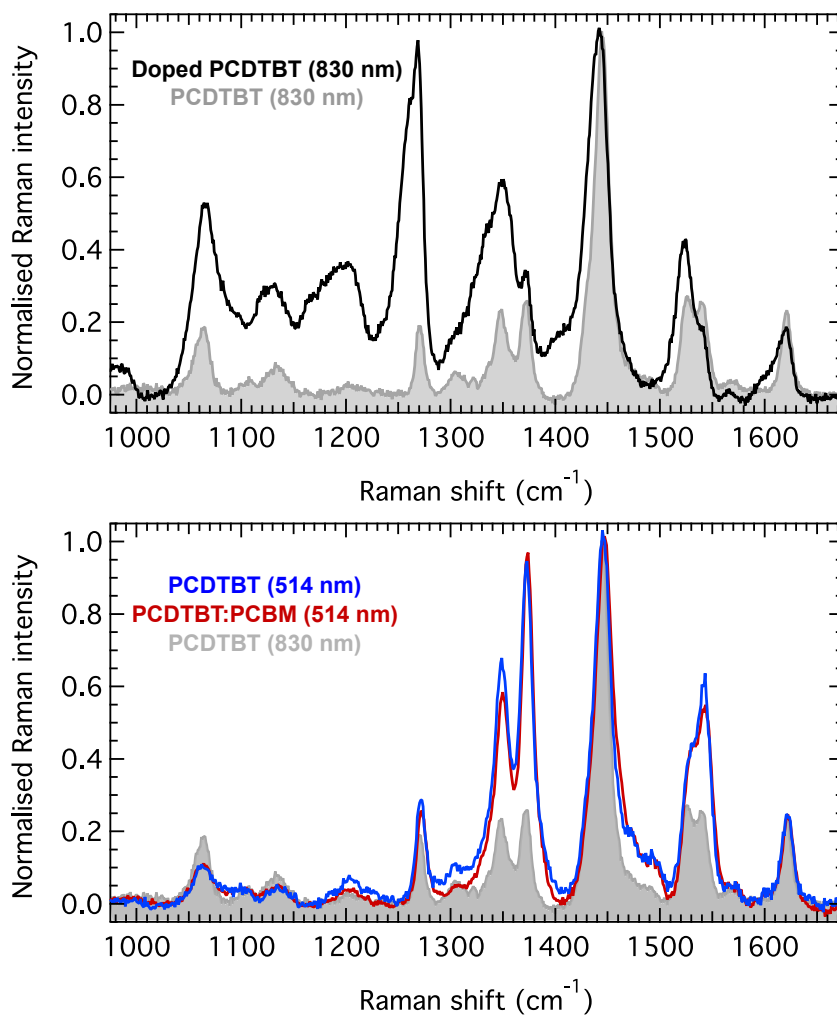


Figure S3 : Steady-state spontaneous Raman spectra of doped PCDTBT (top) and neat PCDTBT and PCDTBT:PCBM (bottom) films under resonant conditions, compared to non-resonant Raman spectrum (gray area).

Normalised FSRS spectra

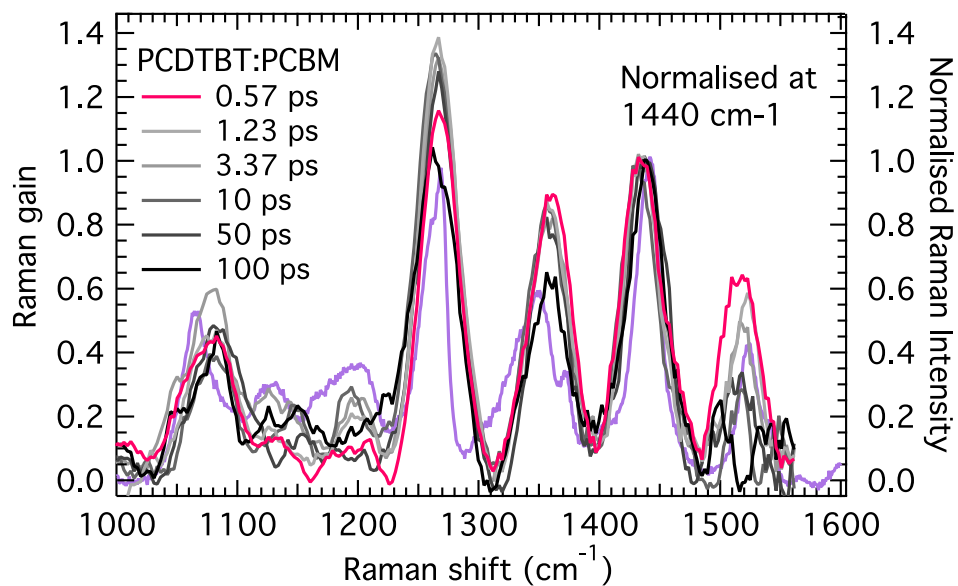


Figure S4 : FSRS spectra of PCDTBT:PCBM film, normalised at 1440 cm⁻¹ to show relative peak intensities evolution compared to steady-state spontaneous resonance Raman of doped PCDTBT (violet line). The spectral region between 1100 and 1230 cm⁻¹ suffers from difficult background subtraction, which makes the evolution of the 1200 cm⁻¹ band dynamics difficult to follow.

After 50 ps, we observe a decay of the 1261 and 1364 cm⁻¹ bands which further emulate the relative intensities in the cationic spectrum.

Characterisation of polymer thin films microstructure

In order to characterise the microstructure and molecular arrangement in this material system, X-ray diffraction experiments were performed. The corresponding powder diffractograms of drop-cast neat PCDTBT, neat PCBM and its blend film (1 part polymer : 4 parts fullerene by weight) are illustrated in figure S5. In agreement with the results of previous reports, the neat PCDTBT sample shows broad diffractions at angles with maximum intensities around 4° and 22° , suggesting crystallographic low conformational order.^{1,2}

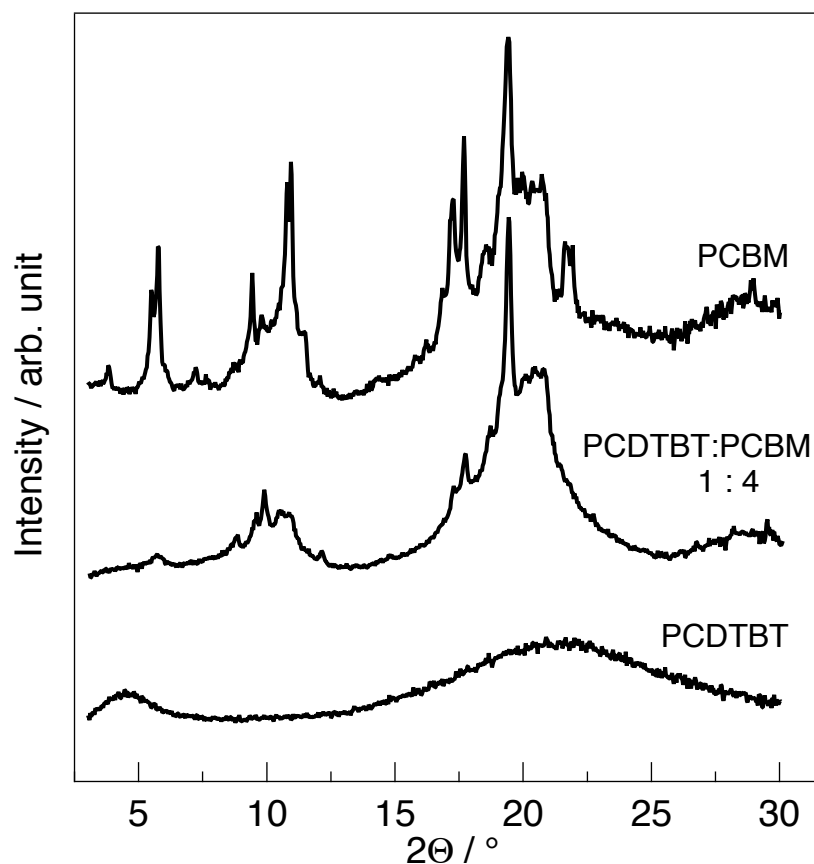


Figure S5 : X-ray diffractograms of drop casted neat PCDTBT, neat PCBM and its blend (1 part polymer : 4 parts fullerene)

After blending the PCDTBT with the fullerene derivative, the broad diffraction at 4° , related to the neat polymer, can not be distinguished in the blend system with 80 wt% PCBM anymore. The presence of the fullerene derivative in excess obviously leads to further crystallographic disorder of the polymer chains. Crystalline domains of PCBM remain however within the blend when drop cast from DCB at 100°C . Main diffractions of these PCBM domains were recorded at angles around 10° , 17° , 19° and reveal the molecular packing in complex crystallographic unit cells^{3,4} comparable to the diffractions of our neat PCBM sample.

In order to gain further structural information of the neat polymer, the neat fullerene derivative and the blend system, we concentrate our efforts on combining optical and thermal characterisation techniques. Optical microscopic images of the films were taken at selected temperatures and compared to thermal transitions recorded from differential scanning calorimetry (DSC) experiments (see figure S6).

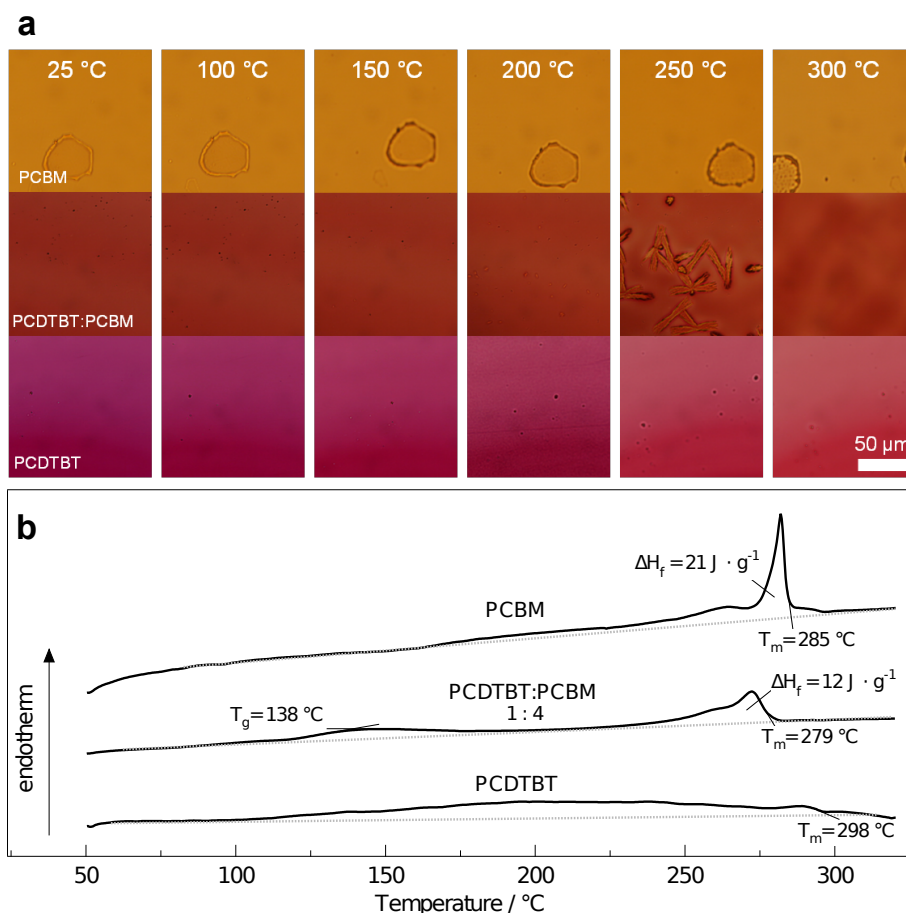


Figure S6 : (a) Optical micrographs of PCDTBT, PCBM and its blend films at selected temperatures and (b) corresponding differential scanning calorimetric thermograms.

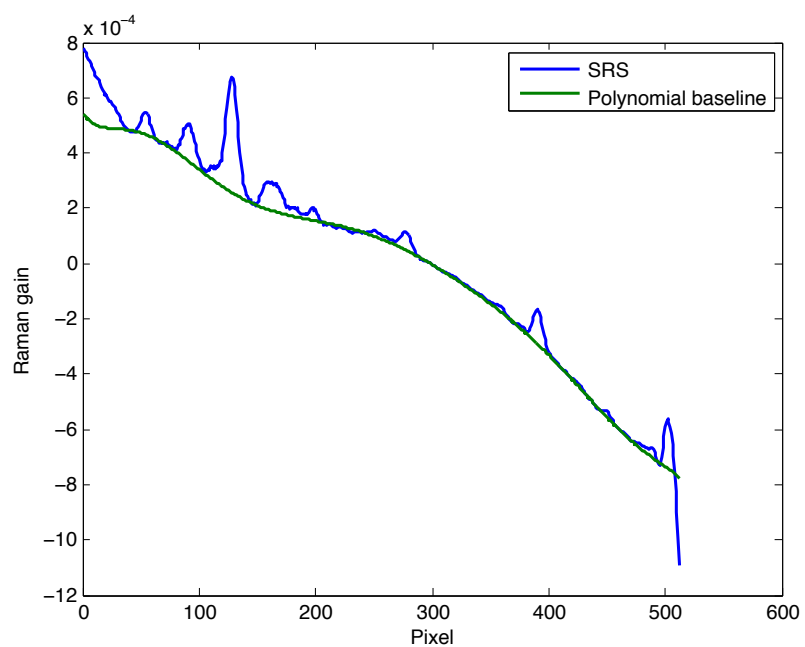
Following our film formation protocol smooth films are formed of the neat materials and the blend. During heating from 25 up to 300 °C the featureless films of the neat PCDTBT and the PCBM remain essentially unchanged. However, the transition of colour between 25 and 300 °C from dark purple to pink in the neat PCDTBT system indicate less conformational order and aggregation in the isotropic melt compared to the solid state of the polymer. For the blend, homogeneous and featureless films are formed which appear unchanged using our optical microscopic technique until a temperature of approximately 200 °C is reached. At this temperature the formation of needle like PCBM crystallites could be observed which has been also reported for diverse

polymer:fullerene systems during thermal treatment.⁵⁻⁷ During further heating these PCBM features become clearly distinguishable in our experiment at a temperature of 250 °C. If the temperature is further increased to 300 °C both materials reach their liquid state. Investigations revealing kinetic information about the nucleation and growth rate of PCBM crystallites would give further insight into the mixing/demixing characteristics of this system but this is beyond the scope of this work.

The thermograms of the neat PCDTBT and neat PCBM films, drop-cast from solutions in DCB at 100°C shown here, are in accordance with reported thermal induced conformational changes found for these systems.¹ Films of neat PCDTBT indicate an onset of thermal induced chain movements in disordered fraction above approximately 100°C, which is supported by the reported glass transition temperature (T_g) of 130°C.¹ Around 298°C a weakly pronounced endotherm indicates the melting of more ordered regions of the polymer chains. The thermogram of neat PCBM films shows a pronounced melting peak of crystalline domains with an end of melting at approximately 285°C. Please note that the main melting endotherm shows additional melting features at the on and off set of the main peak which we relate to different conformational arrangements of the fullerene derivative formed under our solidification /crystallisation conditions.

The elucidation of the complex morphology in polymer : fullerene systems has been subject of intense investigations. Pure polymer (amorphous and crystalline domains), pure fullerene (amorphous and crystalline domains) and intermixed phases (amorphous domains) have been reported, e. g. in systems containing poly 3-hexylthiophene (P3HT) and multiple C_{60} fullerene derivatives.⁵⁻⁷ Our efforts in this study concentrate on the formation of possible pure amorphous, pure crystalline and intermixed domains of the fullerene component in the disordered polymer regions. In addition to the results of the X-ray diffraction experiments, a defined melting transition of PCDTBT can not be distinguished from the thermogram of the blend system, which also indicates a less ordered polymer arrangement if blended with PCBM. Please note, that in this experiment no exothermic transition due to crystallisation of the fullerene could be recorded.

Furthermore, our DSC data reveal that the fullerene derivative can mix with the selected polymer system. This idea is supported by the observed melting point depression of approximately 6 °C from 285 down to 279 °C for the residual crystalline fullerene component in the blend system. Additionally, the difference of the enthalpy of fusion (ΔH_f) of the fullerene derivative is reduced from approximately 21 down to around 12 J·g⁻¹ which one would expect in a partly miscible system. Please note that a weak endothermic transition at around 138°C was recorded which could be related to the glass transition temperature of this blend system. Further investigations are ongoing to clarify this point but this out of the scope of this manuscript.

Baseline subtraction example**Figure S7** : Example of polynomial baseline subtraction on smoothed FSRS spectrum.

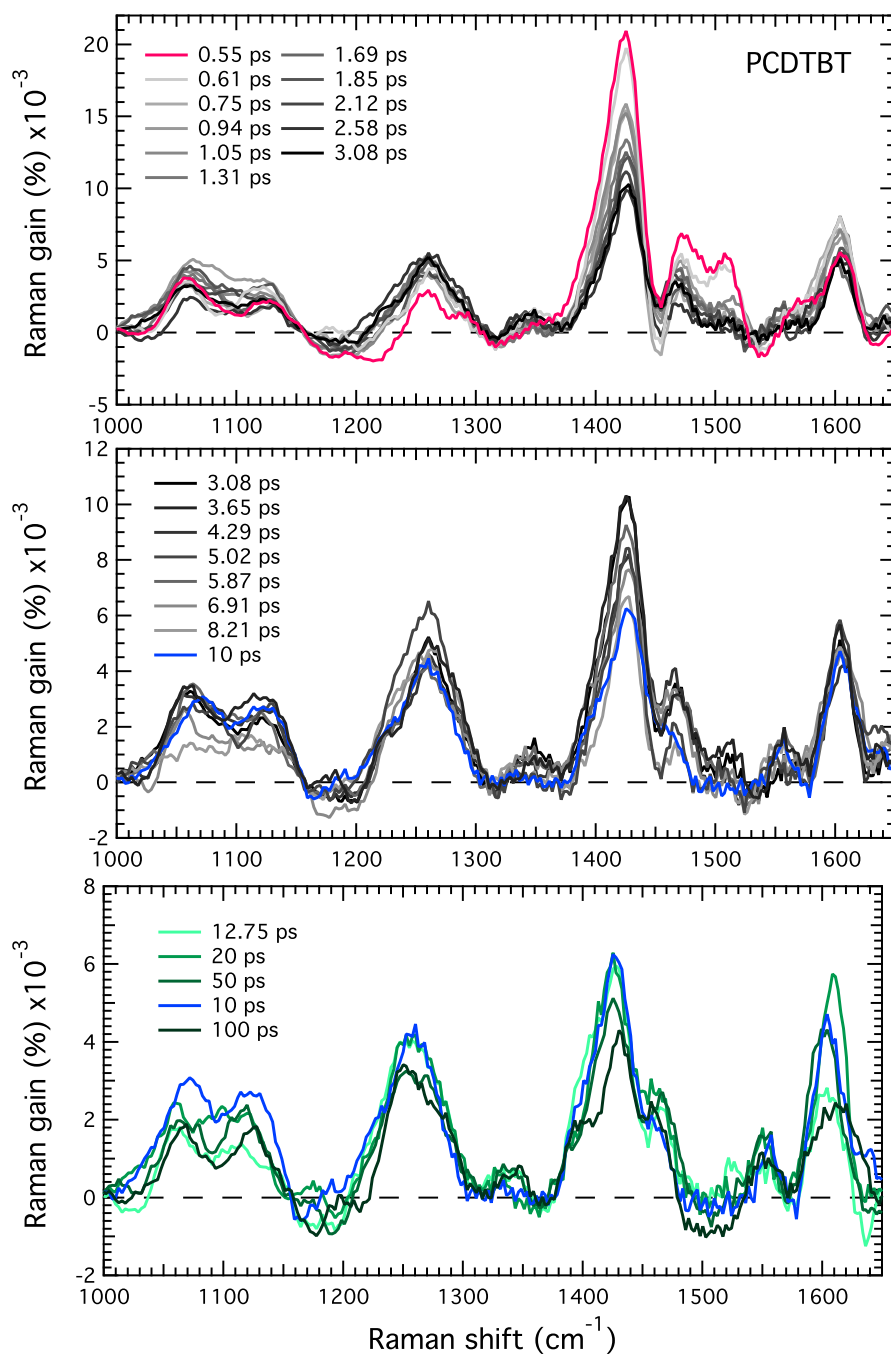
FSRS spectra of PCDTBT and PCDTBT:PCBM at all recorded times

Figure S8 Transient Raman spectra of PCDTBT film from 0.55 ps to 100 ps, divided in 3 panels to better illustrate the spectral evolution.

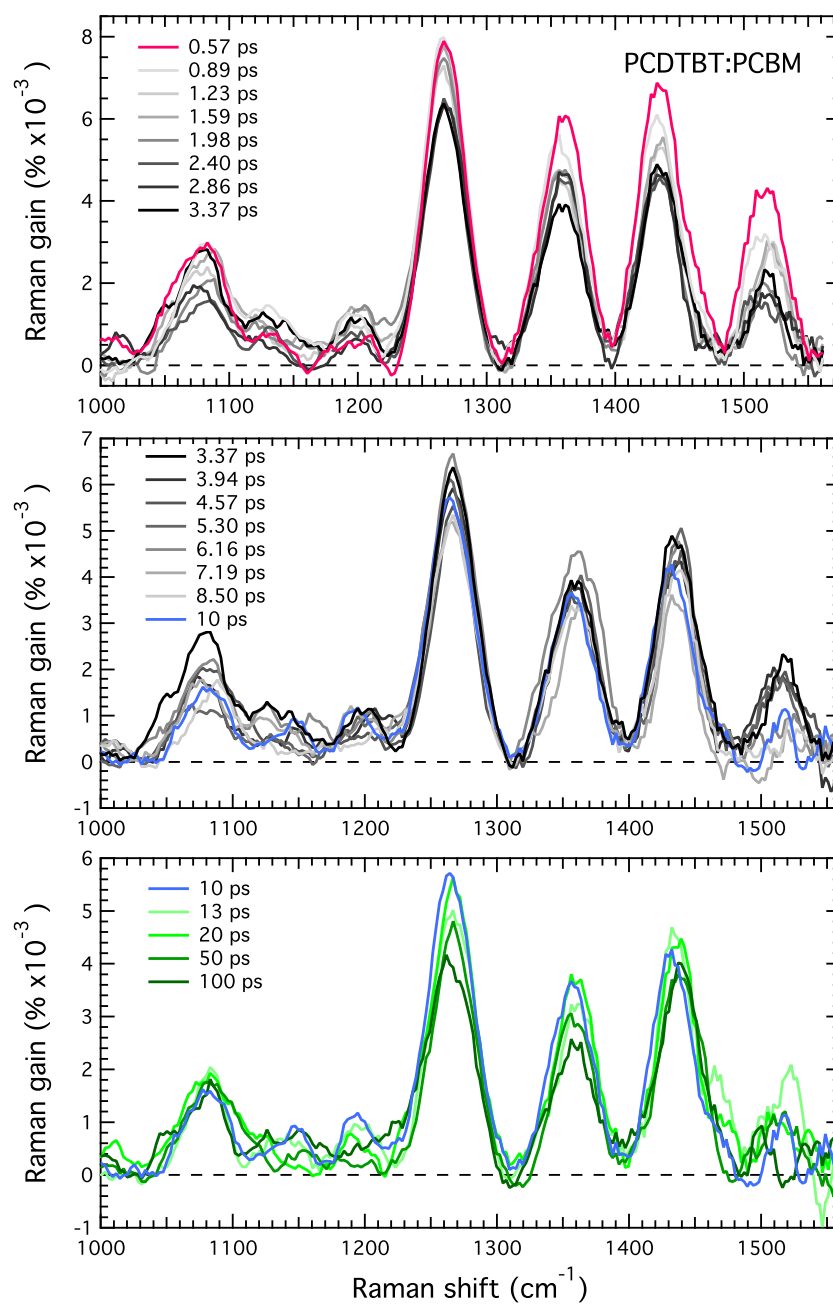


Figure S9 : Transient Raman spectra of PCDTBT:PCBM film from 0.57 ps to 100 ps, divided in 3 panels to better illustrate the spectral evolution.

Molecular orbitals of the PCDTBT cation

The molecular orbitals of the cation differ from the neutral PCDTBT. In first approximation, since an electron is missing in the HOMO of the (formally neutral) polymer, the latter becomes the LUMO of the cationic PCDTBT. Similarly, the HOMO-1 of neat PCDTBT becomes the HOMO of cationic PCDTBT.

However, the cation breaks the spin symmetry of neutral PCDTBT because of the missing electron, which affects the HOMO of the cation. It is a mix of the HOMO and HOMO-1 of the neutral PCDTBT, and the HOMO of the cation sits 130 meV above the HOMO of neat PCDTBT.

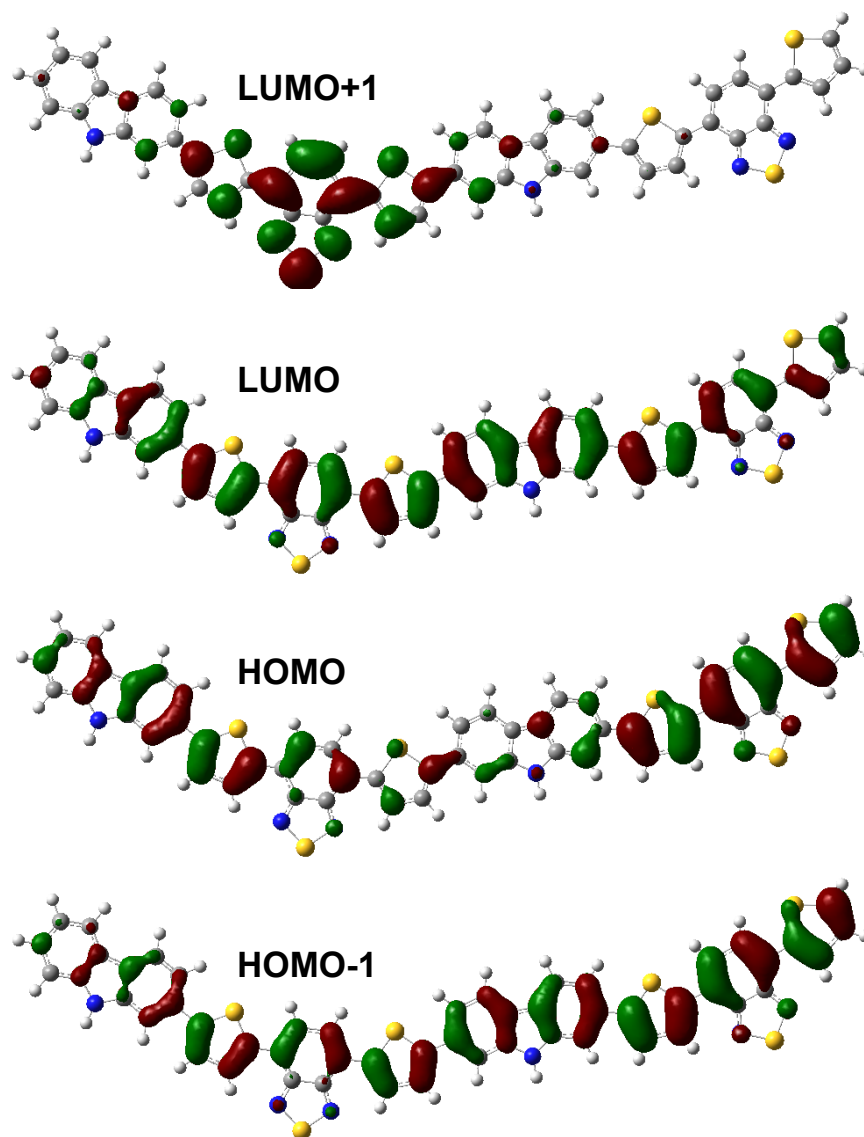
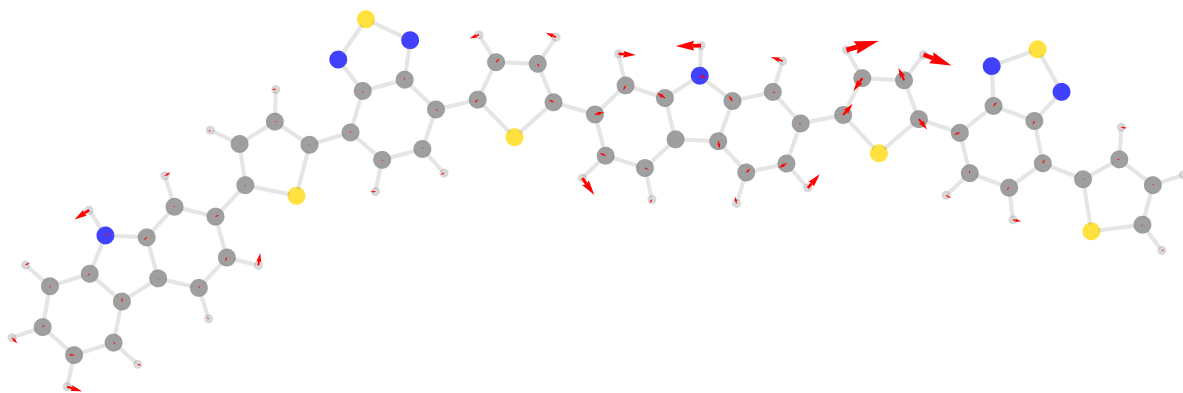


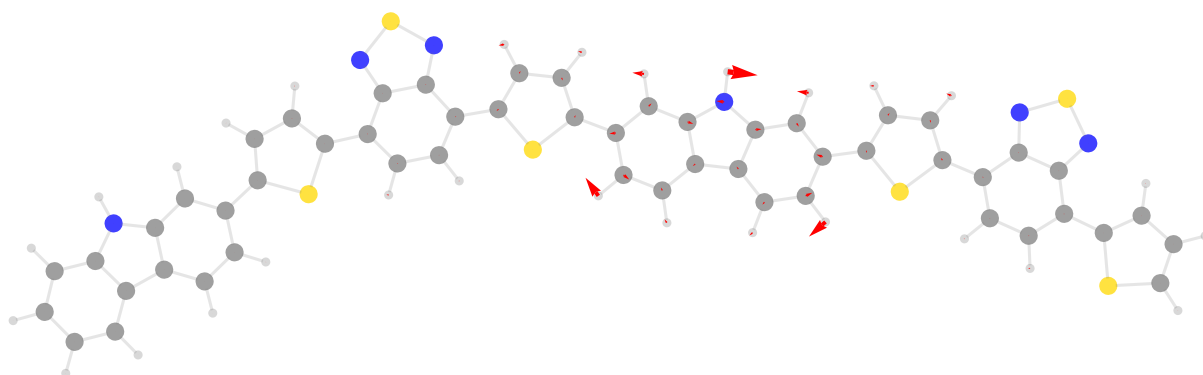
Figure S10 : Molecular orbitals of the PCDTBT cation, from top to bottom.

Important Raman modes

In the blend film, the fast disappearing peak around 1513 cm^{-1} is a carbazole mode coupled to thiophenes. This mode is present in the resonance Raman of doped PCDTBT and have a calculated frequency of 1540 cm^{-1} :



The same carbazole mode exists in the neat PCDTBT, but since the electronic density is different, it couples to the thiophenes to a lesser extent, resulting in almost no Raman activity / intensity. This mode has a calculated frequency of 1543 cm^{-1} :



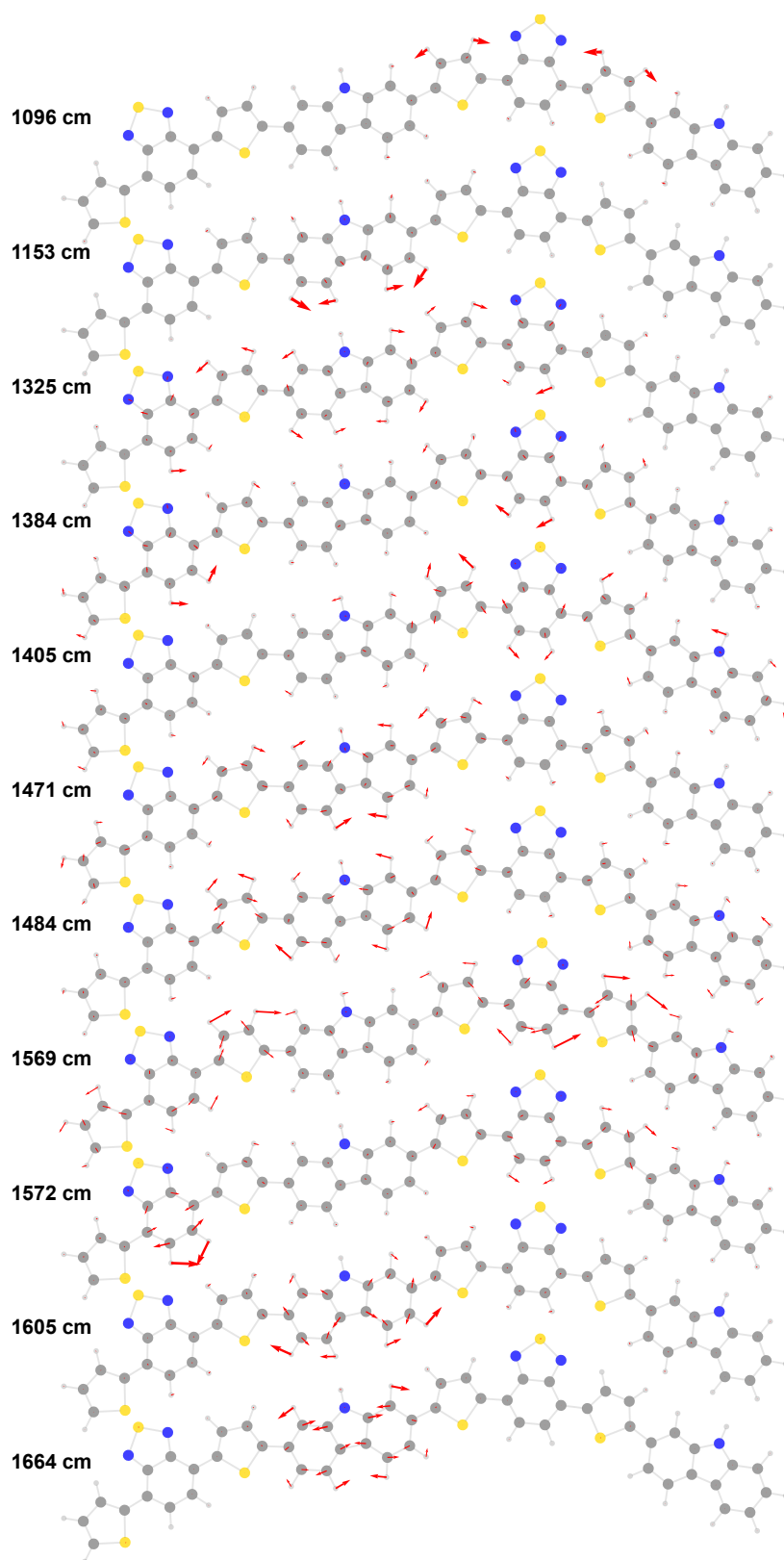


Figure S11 : Neutral PCDTBT calculated vibrational modes

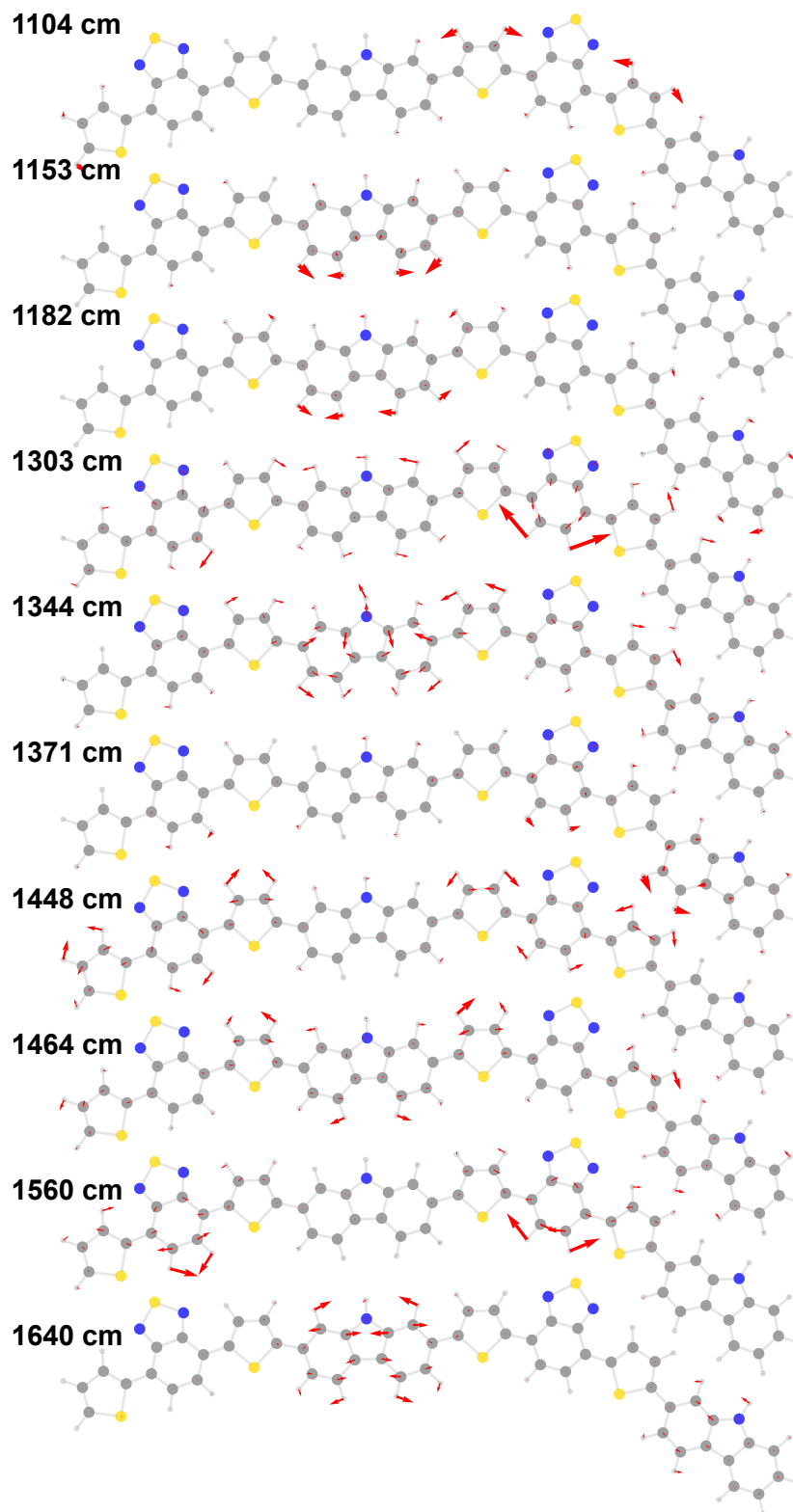


Figure S12 : Cationic PCDTBT calculated vibrational modes

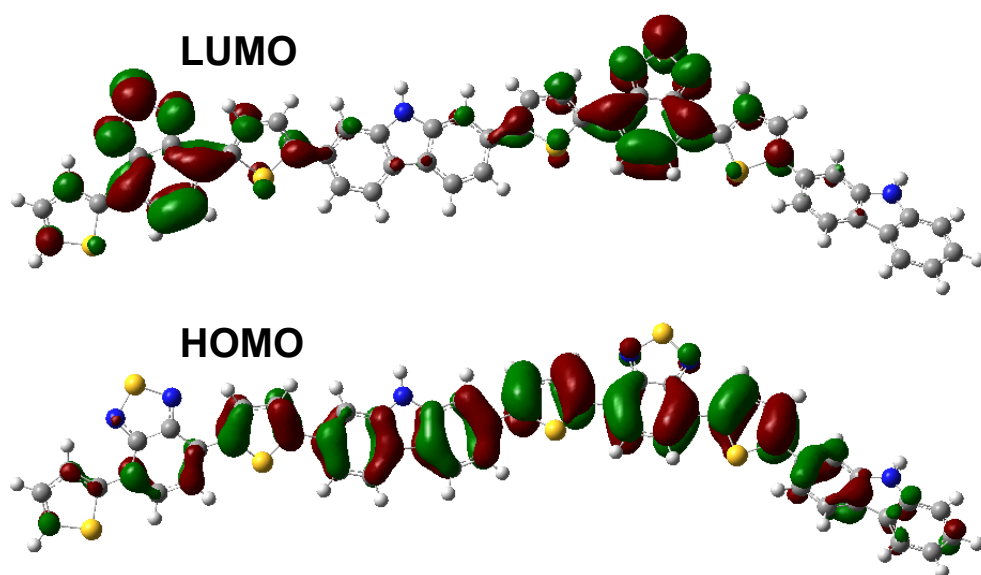


Figure S13 : Neutral PCDTBT frontier orbitals. Note the shift of the electron density from the carbazole to the benzothiadiazole moiety, lengthening thus the carbazole C-C bonds.

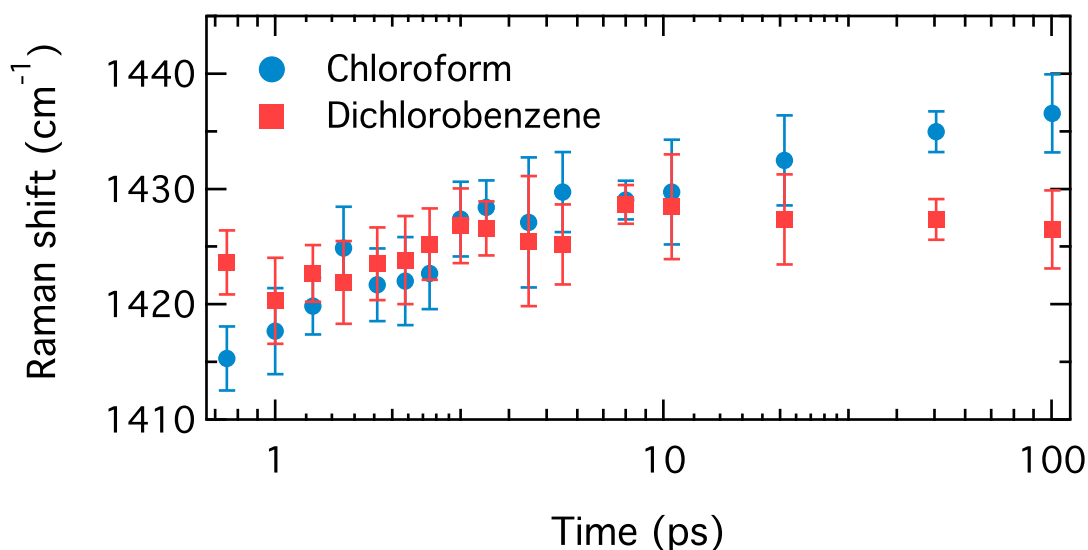


Figure S14 : Change in frequency of the main FSRS band of PCDTBT (centred at 1425 cm⁻¹) in dilute solutions in chloroform and in dichlorobenzene as a function of time.

References :

1. Blouin, N. *et al.* Toward a rational design of poly (2, 7-carbazole) derivatives for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 732–742 (2008).
2. Park, S. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* **3**, 297–302 (2009).
3. Rispiens, M. T. *et al.* Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM ‘plastic’ solar cells. *Chem. Commun.* 2116–2118 (2003). doi:10.1039/B305988J
4. Verploegen, E. *et al.* Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer-Fullerene Blends. *Advanced Functional Materials* **20**, 3519–3529 (2010).
5. Westacott, P. *et al.* On the role of intermixed phases in organic photovoltaic blends. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2756–2764 (2013).
6. Collins, B. A. *et al.* Molecular Miscibility of Polymer–Fullerene Blends. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3160–3166 (2010).
7. Watts, B., Belcher, W. J., Thomsen, L., Ade, H. & Dastoor, P. C. A Quantitative Study of PCBM Diffusion during Annealing of P3HT:PCBM Blend Films. *Macromolecules* **42**, 8392–8397 (2009).

Annexe C

Supplementary Information for : Slow Geminate-Charge-Pair Recombination Dynamics at Polymer:Fullerene Heterojunctions in Efficient Organic Solar Cells

C.1 Determination of the parameters of the photophysical model

We obtain the four parameters of this model (Γ_1 , μ , ν and α) by evaluating

$$\hat{X}_1(s) = \frac{\alpha}{s + \Gamma_1} \left[\mu \int_0^\infty \frac{e^{-(1+\mu)y}}{s/\nu + e^{-y}} dy + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right] \quad (\text{C.1})$$

(Equation 3 in the manuscript) and performing an inverse Laplace transform to fit our data. Since the fast relaxation channel is not observed at 14 K, we determine $\Gamma_1 = 970 \pm 70 \mu\text{s}^{-1}$ from the room temperature measurements and assume that it is invariant at 14 K. This corresponds

to a lifetime of ~ 1 ns. We then extract $\mu_{14K} = 0.66 \pm 0.04$ unambiguously from the power-law decay spanning orders of magnitude at 14 K. Since we do not observe the fast decay channel at 14 K, we assume that all GPP are in the trapped state, hence $\alpha_{14K} \equiv 1$. With three parameters fixed for the 14 K measurement, we deduce the last parameter from a fit of the model and we find $\nu = 1250 \pm 150 \mu s^{-1}$, which we assume to be the same at 293 K since quantum tunneling is independent of temperature. Lastly, we determine the remaining parameters at room temperature and obtain values of $\mu_{293K} = 0.71 \pm 0.06$ and $\alpha_{293K} = 0.16 \pm 0.05$.

C.2 Steady state absorption

We present in C.1 steady-state absorption measurements of the neat PCDTBT and PCDTBT:PC₇₀BM film. Steady-state absorption spectrum of the films were obtained on a Varian Cary 500 spectrophotometer.

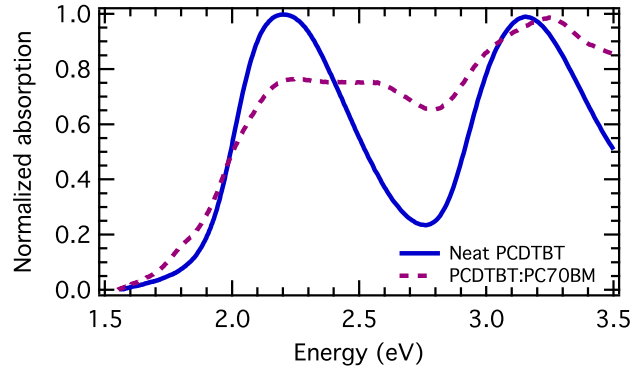


FIGURE C.1: Normalized absorption spectra of neat PCDTBT and PCDTBT:PC₇₀BM films in air at room temperature.

C.3 Fluence dependence of the delayed PL

We report in C.2 the fluence dependence of the delayed PL. The delayed PL is the PL emission from the blend that is measured 100 ns after the excitation pulse at 490 nm and integrated during a time window of 1 μs . The fluence dependence is sublinear, with a power-law exponent of 0.7. This sub-linear fluence dependence is due to early-time exciton-charge annihilation (see ref. 19 of the manuscript, and references therein).

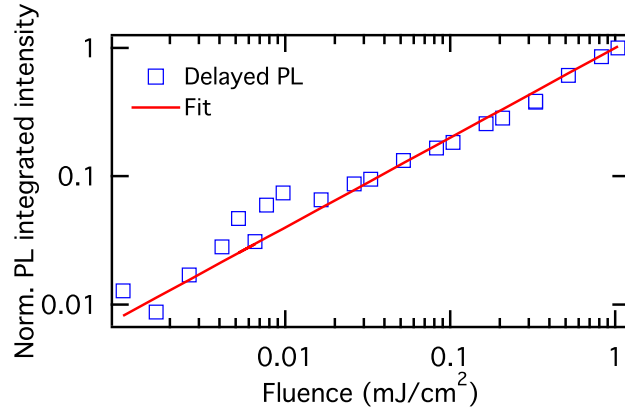


FIGURE C.2: Fluence dependence of the delayed PL at 7 K. The fit is a power law with an exponent of 0.7.

We also probed the PL decay dynamics of the PCDTBT:PC70BM blend. The PL decay dynamics is the same for fluences spanning three orders of magnitude, as can be seen in C.3a. Within experimental error, the μ parameter is the same at all fluences, as can be seen from C.3b.

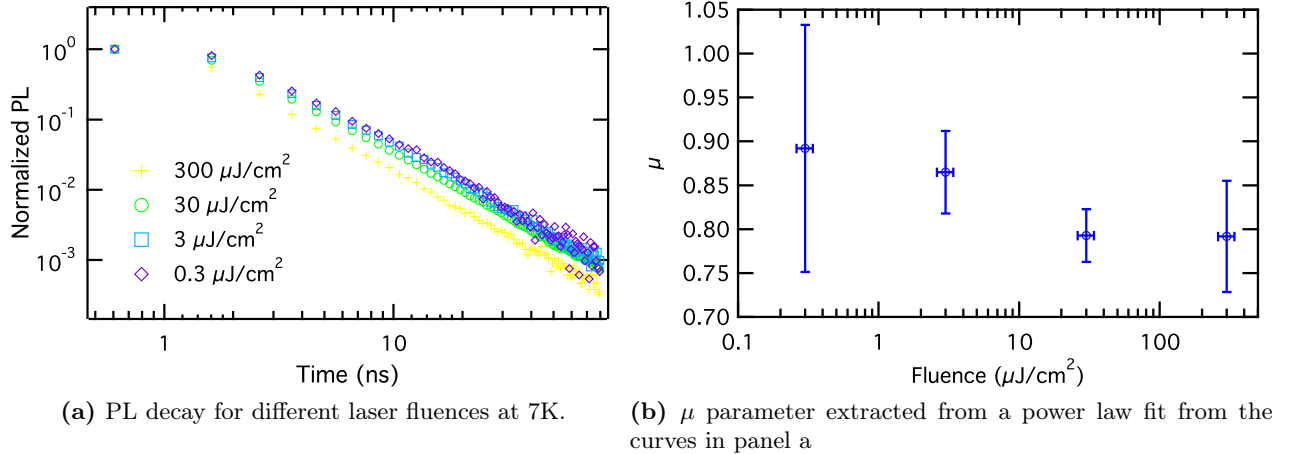


FIGURE C.3: Time correlated single photon counting measurements of PCDTBT:PC₇₀BM film at 850 nm. The excitation is at 532 nm.

C.4 Device performance

We report in C.4 the performance of a typical device used for the electroluminescence measurements. The architecture of the device is ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/Al

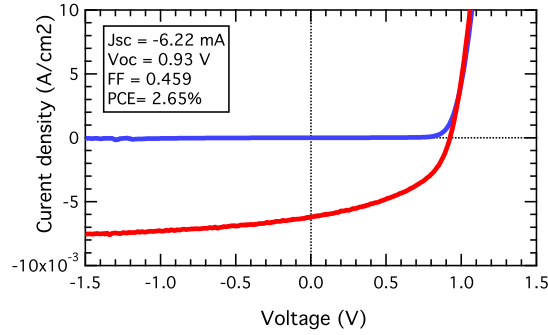


FIGURE C.4: JV curve of a typical PCDTBT:PC₇₀BM device.

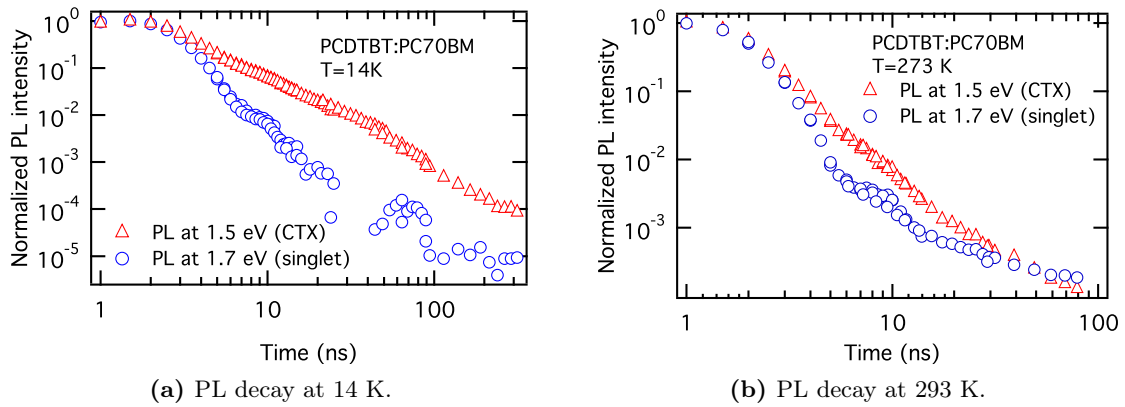


FIGURE C.5: Comparison of the PL decay dynamics of the singlet exciton and the charge transfer exciton in the blend (a) at 14 K and (b) at 293 K.

(see the manuscript for a description of the fabrication). This device has a power conversion efficiency of 2.65%, a fill factor of 0.459, an open circuit voltage of 0.93 V and a short-circuit current density of -6.22 mA/cm^2 .

C.5 Singlet exciton PL decay

The PL decay curves in figure C.5 were obtained by tracking the PL intensity at 1.7 eV, corresponding to the singlet exciton, and 1.5 eV, corresponding to the charge transfer exciton, at 14 K and 273 K. Note that the time resolution this experiment is limited by the gate's time window, which is of 2 ns. The comparison between dynamics is thus only relevant after a few nanoseconds.

C.6 PL decay of neat materials

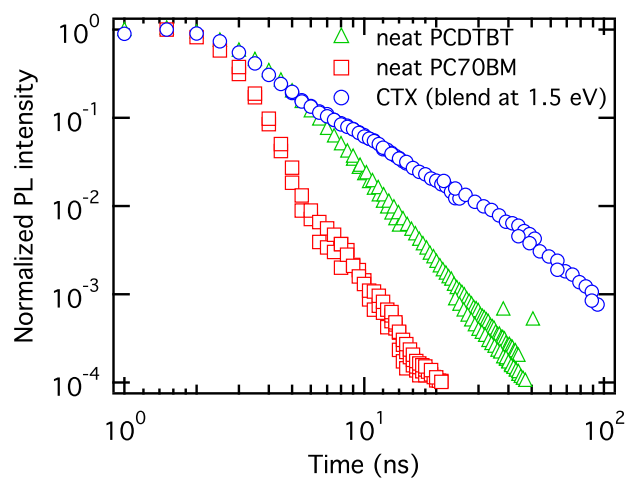


FIGURE C.6: Comparison of the PL decay dynamics of the CTX in the blend with the PL decay dynamics of the neat materials at 14 K.

We report in C.6 the time resolved PL decay of the CTX, the neat PCDTBT and the neat PC₇₀BM.

C.7 Evolution of the PL spectrum at room temperature

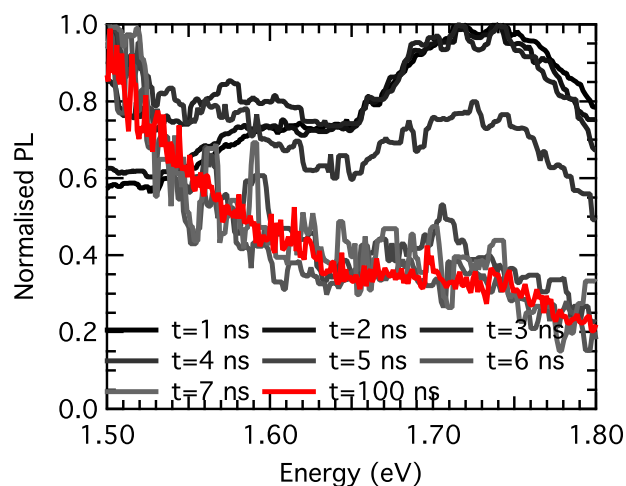


FIGURE C.7: Evolution of the PL spectrum at room temperature for different times after the excitation pulse.

We report in C.7 the evolution of the PL spectrum of the PCDTBT:PC₇₀BM blend at

room temperature. It features the fast decay of the singlet exciton (at 1.7 eV) and the long-lived broad feature of the charge transfer exciton in the near IR.

C.8 Temperature dependence of PIA spectrum

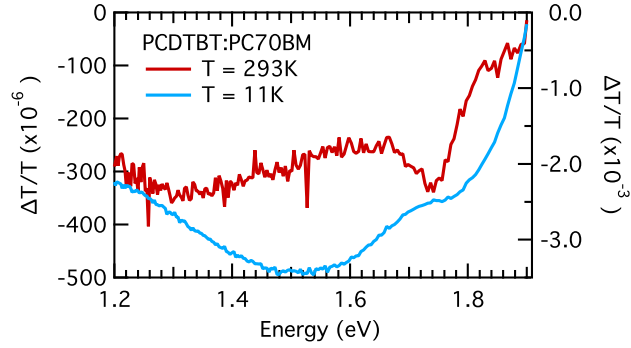


FIGURE C.8: PIA spectra of PCDTBT:PC₇₀BM films at 11K and 293K.

We report in C.8 the PIA spectrum of the PCDTBT:PC₇₀BM film at 11 K and 293 K. The PIA signal at low temperature features a broad peak that is absent at room temperature. We assign it to geminate polaron pairs.

Annexe D

Limite thermodynamique

D.1 Limite thermodynamique et bilan détaillé

D.1.1 La limite de Shockley-Queisser

Afin de déterminer une borne supérieure d'efficacité, Shockley et Queisser^[181] considèrent un dispositif photovoltaïque idéal où tous les photons absorbés mènent à la production d'une paire électron-trou qui est dissociée et dont les porteurs sont collectés aux électrodes, produisant ainsi un courant. Pour ce faire, ils font appel au principe du bilan détaillé et à la loi de Planck en gardant comme paramètres ajustables l'énergie de gap du matériau et la température du dispositif.

Bilan détaillé Bridgman énonce le principe du bilan détaillé de la façon suivante : « Aucun système en équilibre thermique dans un environnement à température constante ne peut arriver seul et spontanément dans une condition telle que n'importe quel processus duquel on puisse extraire de l'énergie et ayant lieu dans le système se produise dans une direction préférentielle, sans être compensé par un processus inverse »¹[182]. Cette formulation montre que le bilan détaillé découle de la deuxième loi de la thermodynamique. En effet, cet énoncé peut être démontré en présumant le contraire, c'est-à-dire un processus unidirectionnel. D'après la

¹Traduction libre de : « No system in thermal equilibrium in an environment at constant temperature spontaneously and of itself arrives in such a condition that any of the processes taking place in the system by which energy may be extracted, run in a preferred direction, without a compensating reverse process. »

définition de Bridgman, on pourrait extraire de l'énergie du système, laisser le système revenir à l'équilibre et recommencer, ce qui est formellement interdit par la deuxième loi de la thermodynamique^[183].

Photodiode sans tension Considérons tout d'abord une cellule solaire dans l'obscurité et sans tension appliquée. Même sans illumination, la cellule solaire absorbe un flux de photons provenant de la radiation de corps noir de son environnement ϕ_{BB} (*black body radiation*., d'où l'indice *BB*), qui s'exprime par la loi de Planck^[184] :

$$\phi_{BB}(E) = \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} \frac{1}{[\exp(E/k_B T) - 1]} \approx \frac{2\pi E^2}{h^3 c^2} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) , \quad (\text{D.1})$$

où E est l'énergie, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du corps noir (ici, c'est la température de la pièce, ≈ 300 K.) On a présumé ici que la tension est petite par rapport aux photons en jeu ($E - qV \gg k_B T$) ce qui permet de réexprimer le terme de Bose-Einstein par une distribution de Boltzmann. L'absorption de cette radiation crée un photocourant, qu'on appelle le courant de saturation J_0 :

$$J_0 = q \int_0^\infty \alpha(E) \phi_{BB} dE = q \int_{E_G}^\infty \phi_{BB} dE , \quad (\text{D.2})$$

où q est la charge élémentaire, $\phi_{BB}(E)$ est le spectre de corps noir à la température de la photodiode et $\alpha(E)$ est l'absorptance.² Pour une photodiode inorganique, il est pratique de considérer l'absorptance comme une fonction échelon (*step function*), de façon à ce que la photodiode absorbe chaque photon avec une énergie plus grande que la bande interdite du matériau E_g et aucun en dessous de cette énergie.

D'un autre côté, puisque la cellule solaire est un corps noir à température ambiante, elle émet un flux de photons, lequel doit être causé par un courant de recombinaison J_{rec} . Comme à l'équilibre le courant total doit être nul, le courant de recombinaison doit être égal au photocourant de saturation J_0 . Cela met en évidence que la seule perte fondamentale dans

²L'absorptance est un chiffre entre 0 et 1 qui indique la proportion de photons absorbés par rapport au nombre de photons incidents.

une cellule photovoltaïque est la recombinaison radiative des électrons avec les trous et que par conséquent les relaxations non radiatives devraient en principe pouvoir être évitées.

Photodiode sous tension Considérons maintenant une cellule sous tension, mais sans illumination. Dans l'obscurité, la diode photovoltaïque est une simple diode qui répond à l'équation de la diode idéale :

$$J_D(V) = J_{inj} - J_{rec} = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad , \quad (D.3)$$

où J_{inj} est le courant injecté dans la diode, J_{rec} est le courant de recombinaison ($J_{rec} = J_0$), J_0 est le courant de saturation défini plus haut et J_D est le courant d'obscurité (*dark current*, d'où l'indice D) injecté dans la diode.

Sous illumination, la photodiode produit un courant additionnel qui est le courant de court-circuit J_{sc} (*short circuit*, d'où l'indice sc):

$$J_{sc} = q \int_0^\infty \alpha(E) \phi_{sun}(E) dE = q \int_{E_g}^\infty \phi_{sun}(E) dE \quad , \quad (D.4)$$

où $\phi_{sun}(E)$ est le spectre solaire et $\alpha(E)$ est l'absorptance. Soulignons que le courant de court-circuit J_{sc} est proportionnel au flux de photons et est indépendant de la tension, ce qui permet d'appliquer le principe de superposition. Ce principe implique que la courbe J-V de la photodiode sous illumination est la superposition du courant d'obscurité J_D et du courant de court circuit J_{sc} , ce qui donne^[185]:

$$J(V) = J_D - J_{sc} = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) - J_{sc} \quad . \quad (D.5)$$

Le système sous tension et sous illumination est à l'équilibre lorsque le courant total est nul, ce qui se produit précisément lorsque la photodiode est en condition de circuit ouvert ($J = 0$, $V = V_{oc}$).

$$J(V_{oc}) = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV_{oc}}{k_B T} \right) - 1 \right) - J_{sc} = 0 \quad . \quad (D.6)$$

Ceci nous permet d'exprimer le V_{oc} en fonction des autres paramètres de la photodiode :

$$V_{oc} = (k_B T / q) \ln(J_{sc} / J_0 + 1) \quad . \quad (D.7)$$

Efficacité En ayant en main J_{sc} et V_{oc} , on peut calculer l'efficacité η de la cellule solaire à l'aide de l'équation suivante :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{sun}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{sun}} \quad , \quad (D.8)$$

où P_m est la puissance maximale de la photodiode, P_{sun} est la puissance du flux de photon solaire (l'irradiance multipliée par la surface de la photodiode) et FF est le facteur de remplissage (voir la section ?? pour une définition plus détaillée de ces paramètres). Afin d'évaluer l'efficacité, il faut fixer la bande interdite E_g du matériau, qui est typiquement dans les environs de 1 à 1.5 eV. Cela permet de trouver une efficacité d'environ 30%^[181].

Exceptions La simplicité de la limite de Shockley et Queisser ne permet pas de décrire toutes les cellules solaires. En effet, cette borne supérieure ne tient pas compte du détail du fonctionnement interne de la photodiode. Il faut donc s'attendre à ce qu'elle ne s'applique pas dans tous les cas. Par exemple, les cellules solaires à multijonction dépassent les 40% d'efficacité^[186]. Cela est dû au fait que Shockley et Queisser considèrent une seule jonction, avec une seule bande interdite. À l'inverse, les meilleures cellules solaires organiques à hétérojonction ont une efficacité de l'ordre de 8%^[5]. Il est donc pertinent de pousser la démarche de Shockley et Queisser un peu plus loin et tenir compte d'autres processus physiques dans le bilan détaillé.

D.1.2 La limite des cellules photovoltaïques organiques

D'après Giebink et coll., il y a deux grandes différences entre les cellules solaires inorganiques et les cellules solaires organiques : d'une part, l'absorption d'un photon ne crée pas directement des porteurs, mais des excitons auxquels il faut fournir de l'énergie pour les dissocier en porteurs libres, et d'autre part, la génération de porteurs de charges nécessitent un état CT intermédiaire qui peut aussi émettre et absorber de la lumière^[150], ce qui modifie

l'absorptance. Examinons ces deux aspects et leur impact sur l'efficacité des cellules solaires organiques.

Énergie libre de dissociation et 2^e loi de la thermodynamique On considère ici le cas où l'exciton se sépare directement en un électron et un trou libres, sans passer par un état CT, dans un matériau homogène, et non pas un mélange D/A . Dans ce cas, l'énergie de liaison de l'exciton E_B est la différence entre l'énergie de l'exciton E_X et l'énergie de l'état où l'électron et le trou sont séparés. Le résultat de cette sous-section s'applique aussi bien aux cellules solaires à hétérojonction : il suffit d'ajuster l'énergie de liaison en conséquence. Comme pour toute réaction chimique, le processus est spontané s'il est énergiquement favorable, ou plus précisément s'il y a une baisse d'énergie libre de Gibbs^[12]:

$$dG = \mu dN = dE - TdS + PdV < 0 \quad , \quad (\text{D.9})$$

où G est l'énergie libre de Gibbs, μ est le potentiel chimique (niveau de Fermi à température ambiante), N est le nombre de particules, T est la température ambiante, S est l'entropie, P est la pression et V est le volume. Puisque la séparation de l'exciton ne produit pas de travail mécanique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de changement de volume durant la réaction, le dernier terme est nul. De plus, le flux de particules net est relié au courant total de la cellule J , ce qui permet de réécrire :

$$\Delta G = (\mu_{eh} - \mu_X)J/q = (E_{eh} - E_X)J/q - T\Delta S = E_B J/q - Q < 0 \quad , \quad (\text{D.10})$$

où μ_{eh} est le potentiel chimique des électrons et des trous libres, μ_X est le potentiel chimique des excitons et $Q = T\Delta S$ est la chaleur fournie à la réaction. De façon plus pratique, on peut réécrire :

$$\mu_x - \mu_{eh} = -E_B + qQ/J > 0 \quad . \quad (\text{D.11})$$

Cette équation fait ressortir que l'augmentation du potentiel chimique de l'exciton reflète la situation où la densité d'excitation doit augmenter, comparativement aux électrons et trous libres ($\mu_x > \mu_{eh}$), pour compenser pour des conditions de dissociation défavorables et ainsi

maintenir un flux de dissociation capable de sustenter le photocourant de la cellule^[12] (voir le premier panneau de la figure D.1).

Considérons l'entropie dans ce système. La chaleur fournie à la réaction pour dissocier l'exciton en porteurs libres capables de faire du travail mène à une réduction nette de l'entropie, autrement dit, l'entropie de dissociation est négative. La deuxième loi de la thermodynamique demande que l'entropie irréversible du système, qui est la différence entre l'entropie du processus photovoltaïque et l'entropie de dissociation, ne diminue pas. Cela pose une borne supérieure pour l'énergie de dissociation, qui doit être au maximum l'énergie produite par le processus photovoltaïque.

En considérant l'équation D.11, on trouve la condition $Q > E_B(J/q)$. Or, les deux côtés de l'inéquation dépendent de la tension : Q dépend de la tension car c'est la chaleur produite par le processus photovoltaïque, et $E_B(J/q)$ dépend de la tension via J . En traçant les deux côtés de l'inéquation sur un graphique en fonction de la tension, Giebink et coll. trouvent qu'il y a un domaine de tension « problématique » entre 1.4 et 1.6 eV où $Q < E_B(J/q)$, ce qui est interdit par la deuxième loi de la thermodynamique. Cela a pour effet de tronquer la courbe J-V caractéristique de la cellule solaire, ce qui se traduit par un plus petit facteur de remplissage et par conséquent une efficacité réduite.

Modification de l'absorptance il a déjà été établi dans ce travail que les états CT émettent un photon en se recombinant. Notons également que les états CT participent à l'absorption^[150]. Toutefois, l'absorption de lumière pour former directement des états CT a une faible force d'oscillateur qui est de l'ordre de 10^{-3} fois celle ayant lieu dans le polymère pour former des excitons singulets. Il faut en tenir compte dans l'absorptance, qu'on définit alors comme^[38] :

$$\alpha(E) = \begin{cases} 0 & \text{pour } E < E_{CT}, \\ a_0 & \text{pour } E_{CT} < E < E_X, \\ 1 & \text{pour } E_X < E. \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

D'autres définitions de l'absorptance auraient pu être choisies, telles qu'avec un profil demi-gaussien^[184], mais le principe reste le même. L'équation D.12 implique que c'est l'exciton

singulet sur le donneur qui domine le processus d'absorption (puisque a_0 est beaucoup plus petit), mais que ce sont les états CT à l'interface, avec leur plus faible énergie de gap, qui dominant l'émission. Ainsi, la recombinaison radiative augmente, car elle se produit à partir d'états de plus basse énergie, mais ces derniers ne contribuent pas de façon considérable à l'absorption totale. Pour le domaine de $10^{-4} < \alpha_0 < 10^{-2}$, qui est pertinent physiquement, considérer l'absorptance des états CT fait varier l'efficacité du dispositif par moins de 2%^[38].

Pertes non radiatives Les développements suivis jusqu'à présent considéraient que la recombinaison était forcément radiative afin d'établir une limite thermodynamique de l'efficacité des cellules solaires. Cependant, les recombinaisons non radiatives sont une réalité et constituent la plus grande source de perte d'efficacité. En effet, Kirchartz et coll. ont conduit une

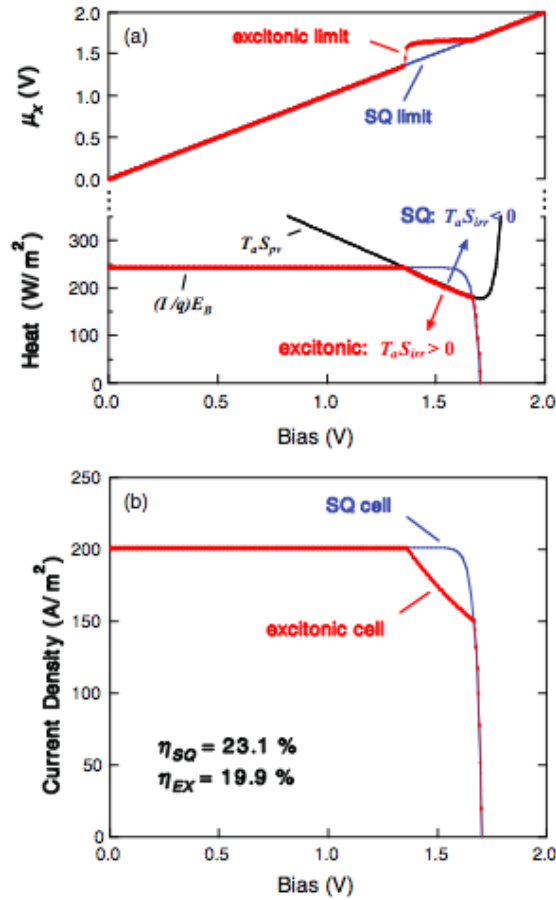


FIGURE D.1: Comparaison des cellules photovoltaïques excitoniques (en rouge) avec la limite de Shockley et Queisser classique (en bleu). La chaleur produite par le processus photovoltaïque Q est la courbe en noir désignée $T_a S_{PV}$. Tiré de Giebink et coll. (Réf. 12)

analyse quantitative de mécanismes de pertes dans les cellules solaires polymériques qui révèle que la recombinaison non radiative à l'interface D/A est de loin le facteur le plus limitant pour l'efficacité de conversion, car leur élimination permettrait une augmentation de cette dernière d'environ 8%.^[184]

D.1.3 Réciprocité avec l'électroluminescence

Le principe du bilan détaillé implique également la réciprocité de l'efficacité quantique des processus photovoltaïques et d'électroluminescence. La cellule solaire idéale est donc également une diode électroluminescente idéale dans la limite radiative, où toutes les recombinaisons émettent un photon. Bien qu'on n'atteigne pas la limite radiative dans les cellules solaires polymériques, il existe une relation de réciprocité entre le processus photovoltaïque et le phénomène d'électroluminescence. Celle-ci devient apparente à travers un important paramètre qu'ils ont en commun : la tension à circuit ouvert (V_{oc}).

Voc et électroluminescence Les diodes électroluminescentes (DEL) sont très semblables aux diodes photovoltaïques, à la différence qu'au lieu d'absorber des photons pour générer un courant, on leur injecte un courant pour générer des photons. On définit leur efficacité quantique externe EQE_{DEL} comme :

$$\text{EQE}_{DEL}(V) = \frac{J_{rad}(V)}{J_{nr}(V) + J_{rad}(V)} \quad , \quad (\text{D.13})$$

où J_{rad} est le courant de recombinaison radiatif et J_{nr} est le courant de recombinaison non radiatif. Dans la limite radiative, il est évident que $\text{EQE}_{DEL} = 1$ et que $\text{EQE}_{DEL} < 1$ en présence de pertes non radiatives. Dans la limite radiative, le V_{oc} correspond à celui qu'on a trouvé précédemment avec le développement de Shockley et Queisser (voir éq. D.7) :

$$V_{oc}^{rad} = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad . \quad (\text{D.14})$$

De même, le courant J_{rad} de la DEL correspond au courant de la photodiode dans la limite radiative :

$$J_{rad}(V) = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \approx J_0 \exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) . \quad (\text{D.15})$$

En combinant ensemble les équations D.14 et D.15, on établit la relation entre le V_{oc} et le spectre d'action de l'électroluminescence $\text{EQE}_{DEL}(E)$ ^[185] :

$$\ln(\text{EQE}_{DEL}) = \frac{qV_{oc}}{k_B T} + \ln \left[\frac{J_0}{J_{rad}(V_{oc}) + J_{nr}(V_{oc})} \right] . \quad (\text{D.16})$$

Cette relation a des implications technologiques intéressantes. Vandewall et coll. ^[157] calculent qu'une augmentation de l' EQE_{DEL} d'un facteur 10 résultera en une augmentation de V_{oc} de 58 mV à température de la pièce. Ceci implique qu'on pourrait gagner 0.3-0.5 eV de V_{oc} en éliminant les pertes non radiatives dans ces dispositifs, à condition bien sûr que ce soit réalisable expérimentalement.

Annexe E

Règle d'or de Fermi

Les transitions optiques se traitent à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps et de la théorie des perturbations, ce qui mène à la règle d'or de Fermi. Si les $|\psi_n\rangle$ sont les états propres de l'hamiltonien non perturbé H_0 , et que l'hamiltonien total comprend une perturbation dépendante du temps $H'(t)$, alors l'équation de Schrödinger dépendante du temps multipliée par $\langle\psi_m|$ afin d'exploiter l'orthogonalité des états donne :

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = \sum_n c_n(t) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle\psi_m|H'(t)|\psi_n\rangle \quad , \quad (\text{E.1})$$

où $\langle\psi_m|H'(t)|\psi_n\rangle$ est l'élément de matrice de la transition de l'état $|\psi_n\rangle$ à l'état $|\psi_m\rangle$. Cette équation couplée permet de trouver les coefficients c_m qui donnent la probabilité que le système se trouve dans l'état $|\psi_m\rangle$. On peut s'approcher de la vraie valeur des coefficients c_m par approximations successives d'ordre zéro, un, deux, etc. à condition que la perturbation H' soit petite. On trouve que, à l'ordre zéro et un, les coefficients c_m sont:

$$c_m^{(0)} = \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn} \quad , \quad (\text{E.2})$$

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mn}t'} \langle\psi_m|H'(t')|\psi_n\rangle dt' \quad , \quad (\text{E.3})$$

où $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. À l'ordre zéro, la perturbation n'induit pas de transition, c'est pourquoi il faut considérer l'ordre un. Puisque la probabilité de retrouver le système dans un

état en particulier est le module du coefficient au carré, la probabilité $P_{i \rightarrow f}$ que le système fasse une transition de l'état initial ψ_i à l'état final ψ_f par unité de temps est :

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | H'(t') | \psi_i \rangle dt' \right|^2 . \quad (\text{E.4})$$

L'équation E.4 est appelée « règle d'or de Fermi ».

Annexe F

Articles et conférences portant sur ce ce doctorat

Plusieurs résultats de cette thèse, ainsi que d'autres travaux de doctorat non mentionnés dans cette thèse, ont été présentés à l'occasion de conférences ou ont été publiés dans des articles. En voici la liste.

F.1 Articles publiés dans des revues avec comité de lecture

1. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-Nadeau Brosseau, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Richard Leonelli, and Carlos Silva. Slow geminate-charge-pair recombination dynamics at polymer: Fullerene heterojunctions in efficient organic solar cells. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 50, 1395–1404 (2012).
2. Françoise Provencher, Nicolas Bérube, Jean-Frederic Laprade, Gabrielle Simard, Julien Tant, Véronique de Halleux, Yves Henri Geerts, Carlos Silva and Michel Coté. Large electronic bandwidth in solution-processable pyrene crystals: The role of close-packed crystal structure. *J. Chem. Phys.* 137, 034706 (2012).
3. Provencher, F., Sakowicz, M., Brosseau, C.-N., Leonelli, R. and Silva, C. Charge-transfer excitons at semiconductor polymer heterojunctions in efficient organic photovoltaic diodes.

in Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials X (Silva, C.) 8098, 80980L (SPIE, 2011).

F.2 Articles soumis à des revues avec comité de lecture

1. Françoise Provencher, David Beljonne, Jean-Luc Brédas and Carlos Silva. *Charge Photogeneration Dynamics in Polymer Solar Cells*. Submitted to Nature Materials.
2. Françoise Provencher, Nicolas Bérubé, Anthony Parker, Gregory M. Greetham, Christoph Hellmann, Michel Côté, Natalie Stingelin, Carlos Silva and Sophia Hayes. *Polaron resonance-Raman signatures develop within 100 fs at polymer:fullerene heterojunctions* Submitted to Nature Communications.

F.3 Conférences

1. Françoise Provencher. "Charge-transfer exciton emission in an efficient organic PV diode" Photonics North, Niagara Falls (ON, Canada), 1-3 juin 2010. (Conférence nationale)
2. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Carlos Silva. "Time Resolved Photoluminescence of Charge-Transfer Excitons at Semiconductor Polymer Heterojunctions in Efficient Organic Photovoltaic Diodes " Material Research Society Fall Meeting, Boston (MA, USA), 29 novembre - 3 décembre 2010. (Conférence internationale)
3. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-N Brosseau, Carlos Silva, Richard Leonelli, Gianluca Latini, Serge Beaupré and Mario Leclerc. "Branching dynamics between charge carriers and charge-transfer excitons at heterojunctions in an efficient polymer photovoltaic diode" Photonics North, Ottawa (ON, Canada), 16-18 mai 2011. (Conférence nationale)
4. Françoise Provencher et Carlos Silva. "Charge-transfer excitons at semiconductor polymer heterojunctions in efficient organic photovoltaic diodes" 94th Canadian Chemistry Conference, Montréal (QC, Canada) 5-9 juin 2011. (Conférence nationale)
5. Françoise Provencher, Carlos Silva. "Charge-transfer excitons at semiconductor polymer

- heterojunctions in efficient organic photovoltaic diodes" SPIE NanoScience + Engineering, San Diego (CA, États-Unis), 21-25 août 2011. (Conférence internationale)
6. Françoise Provencher. "Recombinaison lente d'excitons à transfert de charges dans des cellules photovoltaïques organiques efficaces". Regroupement Québécois sur les matériaux de pointe, Montréal, (QC, Canada), 12 mars 2012. (Conférence régionale)
 7. Françoise Provencher. "Polaron resonance-Raman signatures develop within 100 fs at polymer:fullerene heterojunctions". European Conference on Molecular Electronics, London (Royaume Uni), 2013.

F.4 Affiches

1. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Carlos Silva, Serge Beaupré, Mario Leclerc. "Charge recombination dynamics in efficient polymeric photovoltaic cells", Gordon Research Conference on Electronic Processes in Organic Materials, Mount Holyoke College (MA, États-Unis), 25-30 juillet 2010. (Affiche)
2. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-N Brosseau, Richard Leonelli, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc and Carlos Silva, "Slow Charge-Pair Recombination at PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blend Heterojunctions" Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures and Excited State Processes in Electronic and Bio Nano-Materials, Santa Fe (NM, États-Unis), 19-24 juin 2011. (Affiche)
3. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-N Brosseau, Richard Leonelli, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Luke Reynolds, Saif Haque and Carlos Silva. "Slow Charge-Pair Recombination at PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blend Heterojunctions". Gordon Research Conference on Electronic Processes in Organic Materials, Lucca (Italie), 2-8 juin 2012. (Affiche)
4. Françoise Provencher, Maciej Sakowicz, Colin-N Brosseau, Richard Leonelli, Gianluca Latini, Serge Beaupré, Mario Leclerc and Carlos Silva, "Slow Charge-Pair Recombination at PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blend Heterojunctions". Next Generation Solar, 14-18 mai 2012 (Affiche)

5. Françoise Provencher, Sophia Hayes, Anthony Parker, Gregory M. Greetham, Christoph Hellmann, Nicolas Bérubé, Michel Côté, Natalie Stingelin and Carlos Silva. "Femtosecond stimulated Raman spectroscopy study of excited states dynamics in PCDTBT:PCBM in the solid state" *Organic Solar Cells : Theory and Experiment, from Description to Prediction*, Santa Fe (NM, États-Unis), 6-8 mai 2013 (Affiche)