

**Titre : Simulations par dynamique moléculaire ab initio de la diffusion et la recombinaison des excitons dans les matériaux organiques pour optimiser les convertisseurs photovoltaïques**

Directrice de Thèse : Evelyne MARTIN, DR CNRS, evelyne.martin@cnr.fr

Unité d'Accueil : ICube UMR 7357

Établissement de rattachement : Université de Strasbourg

Collaboration : Membres des consortium STELORG (<https://stelorg.unistra.fr>) en électronique organique et ADynMat (<https://adynmat.cnr.fr>) en modélisation par dynamique moléculaire ab initio des matériaux

Rattachement à un programme : Axe transverse IMEE d'ICube

Résumé :

Les cellules solaires organiques, formées de polymères ou de petites molécules, possèdent l'avantage de la flexibilité allié au faible coût de fabrication. Les rendements de conversion, longtemps en deça de la filière silicium, ont récemment augmenté grâce à de nouveaux choix de molécules. Il est donc primordial pouvoir accéder à une technologie compétitive de comprendre et modéliser les mécanismes menant à la conversion de la lumière en électricité, et en particulier la diffusion et la recombinaison de l'exciton (paire électron-trou) photocréé. Récemment, une méthodologie de modélisation à l'échelle atomique a été développée au sein de l'équipe MaCEPV, et validée sur un matériau largement caractérisé dans la littérature : le polymère P3HT. Le P3HT est le lieu de l'absorption de la lumière, et de la création de l'exciton, qui diffuse ensuite jusqu'à l'interface avec un autre matériau (accepteur) avant de se dissocier en électron et trou libres qui vont être collectés. Notre approche de modélisation du matériau et de son comportement au cours du temps et à température finie se fait à l'échelle atomique par dynamique moléculaire ab initio. Les résultats obtenus en termes de structure du matériau, coefficient de diffusion et temps de vie de l'exciton dans le P3HT, se sont révélés en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Cette méthodologie unique et originale est donc prête à être appliquée à des molécules ou polymères moins caractérisés expérimentalement mais potentiellement plus intéressants pour les applications. Le but de la thèse sera en particulier focalisé sur l'interface entre molécule donneuse et acceptrice, pour élucider le mécanisme conduisant à la dissociation de l'exciton en porteurs libres.

## Descriptif du sujet

Le sujet proposé porte sur la modélisation à l'échelle atomique de matériaux organiques pour en étudier des propriétés utiles pour les cellules solaires, comme celles qui sont fabriquées dans l'équipe ou qui sont l'objet d'études menées au sein du consortium STELORG ([stelorg.unistra.fr](http://stelorg.unistra.fr)). Les travaux seront réalisés avec la méthode de la dynamique moléculaire *ab initio*, qui permet de décrire à l'ordinateur les matériaux réels et leur dynamique à température finie avec une grande fidélité. L'approche utilisée est la dynamique moléculaire Car-Parrinello, basée sur le calcul de la structure électronique par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) et implémentée dans le code CPMD ([github.com/CPMD-code](https://github.com/CPMD-code)). Cette base sera complétée par l'approche ROKS (*Restricted-Open Kohn-Sham theory*) pour décrire l'exciton dans son premier état excité. La notion de centre de Wannier sera également exploitée pour les analyses conduisant à explorer la diffusion de l'exciton. Cette combinaison d'approches a récemment montré ses capacités de prédiction dans le cas du polymère P3HT ([doi.org/10.1039/D3CP00533J](https://doi.org/10.1039/D3CP00533J)), en ce qui concerne la structure du cristal ainsi que le coefficient de diffusion. Des travaux en cours portent sur le temps de vie qui, combiné au coefficient de diffusion, donne la longueur de diffusion de l'exciton qui est un paramètre clé pour les cellules solaires. La méthodologie sera exploitée pour étudier d'autres molécules ou polymères qui donnent des rendements de cellules plus élevés sans que l'amélioration n'ait été vraiment rationalisée. Une meilleure compréhension apportée par les modélisations à l'échelle atomique pourrait permettre de renforcer la voie vers des rendements proches de la limite théorique. En particulier le comportement de l'exciton à l'interface entre matériaux donneur et accepteur reste largement obscur.

Ce sujet de modélisation à l'échelle atomique se fera donc dans le cadre d'une étroite collaboration entre les chercheurs en dynamique moléculaire *ab initio* (membres du consortium ADynMat, [adynmat.cnrs.fr](http://adynmat.cnrs.fr)) d'ICube et les développeurs de cellules solaires du même institut. La ou le doctorant(e) évoluera donc dans un environnement stimulant à la frontière entre matériaux et application, avec différents interlocuteurs théoriciens et expérimentateurs, et au contact d'autres jeunes chercheur(e)s doctorant(e)s et post-doctorant(e)s. Elle(il) aura accès aux moyens de calcul nécessaires pour mener à bien son projet de recherche, sur les centres de calcul intensif locaux et nationaux.