HAL
open science

Synthèse de nanocristaux de type Chalcopyrite en vue d'applications en cellules solaires

Aurélie Lefrançois

To cite this version:

Aurélie Lefrançois. Synthèse de nanocristaux de type Chalcopyrite en vue d'applications en cellules solaires. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENV067 . tel-01062176

HAL Id: tel-01062176

https://theses.hal.science/tel-01062176v1

Submitted on 9 Sep 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Aurélie LEFRANÇOIS

Thèse dirigée par **Peter REISS**
et codirigée par **Saïd Sadki**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride - INAC/SPrAM/LEMOH (UMR5819)**
et de **Ecole Doctorale de Chimie et Science du vivant**

Synthèse de nanocristaux de type Chalcopyrite en vue d'applications en cellules solaires

Thèse soutenue publiquement le **28/10/2013**,
devant le jury composé de :

Fabienne Testard
Chercheur au CEA Saclay, Rapporteur
Zeger Hens
Professeur à l'Université de Gent, Rapporteur
Stéphanie Pouget
Chercheur au CEA Grenoble, Examinateur
Thierry Toupance
Professeur à l'Université de Bordeaux, Examinateur
Peter Reiss
Chercheur au CEA Grenoble, Directeur de thèse
Saïd Sadki
Professeur à l'Université de Grenoble, Co-Encadrant de thèse

Remerciements

Tout d'abord je souhaiterais remercier Fabienne Testard et Hens Zeger d'avoir accepté d'être rapporteurs pour cette thèse et de leur intérêt pour ce travail. Mes remerciements vont également aux autres membres de mon jury Stéphanie Pouget et Thierry Toupance qui ont eu la gentillesse de faire parti de mon comité de thèse durant ces trois années, et qui m'ont apporté de précieux conseils dans les directions à prendre sur ce sujet.

Je remercie Peter Reiss et Said Sadki d'avoir encadré ma thèse. Ils ont su me laisser prendre des initiatives dans mon travail expérimental tout en étant présents pour répondre à mes questions. Ils m'ont permis de m'améliorer dans des domaines différents. Ainsi grâce à Said, j'ai eu l'opportunité de donner mes premiers cours de cinétique chimique et Peter m'a aidé à prendre du recul sur le sujet de la synthèse de nanocristaux ternaires, en me confiant une partie de revue à co-écrire.

De nombreuses autres personnes au laboratoire ont contribué au bon déroulement de cette thèse de par leurs qualités scientifiques et humaines : Jean-Pierre Travers a dirigé le SPRAM pendant les deux tiers de ma thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de ce service et incité à faire parti des représentants des non-permanents au conseil d'UMR. Cela m'a permis d'en apprendre un peu plus administrativement parlant sur le fonctionnement de la recherche publique française. Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont corrigé une partie de ma thèse d'un point de vue scientifique ou d'un point de vue purement orthographique et grammatical, ainsi que toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de ma thèse : Au LEMOH : Brigitte et Christian qui m'ont permis de découvrir une partie des possibilités offertes par la RPE, en s'arrêtant toujours avant la manip' de trop ! Merci pour vos corrections sur ce beau chapitre et sur votre bonne humeur au labo de RPE ! Et à Jérome pour m'avoir initiée au CELIV et la salle blanche. Au synchrotron : pour la préparation de la manip', les discussions pendant les longues nuits d'hiver à ID01 et le support pour traiter la multitude de données ! Merci encore à David, Stéphanie, Tobias, Axel et Peter. Au SGX : Pour m'avoir permis de mieux comprendre ce qui

c'était passé au synchrotron pendant les manips petits angles et pour avoir répondu à beaucoup de mes interrogations merci Arnaud. Au LITEN : Jean-Marie, Benjamin et Beata sans qui la réalisation de cellules solaires ternaires hybrides en salle blanche n'aurait pas été possibles.

I spent one month in Hong Kong at the City University and the Chinese University. I would like to thank Andrey Rogach and Ni Zhao for opening their lab to me and taking interest in my research. Andrey Susha, Frederik Hetsch, Teng teng Li helped me in the lab during my stay, for your help and advises many thanks ! Furthermore I would like to thank people I enjoyed the company during my stay in HK : Mark and Inge and the adorable Fiorentina, Ainha, Madeleine and Patrick.

Mes remerciements vont également à la fondation d'entreprise l'Oréal. Grâce à la bourse L'Oréal pour les femmes et la Science, j'ai eu l'occasion d'aller à Hong Kong, de faire connaitre mes travaux scientifiques lors de conférences et d'aborder cette dernière année de thèse plus sereinement d'un point de vu matériel (Louis le vaut bien). Merci également à toutes les autres boursières de l'année 2012, discuter avec vous est toujours un plaisir !

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du LEMOH avec lesquels je n'ai pas forcément eu l'occasion de collaborer plus avant. Chacun à votre façon, vous m'avez permis d'avancer tant scientifiquement qu'humainement. Ainsi, merci à Frédéric pour sa motivation pour la RMN et ses histoires du midi, qui rappellent que le monde existe même pendant la rédaction ; à Marina pour les manips RMN de dernière minute ; à Benjamin pour les discussions dans le couloir des physiciens et les encouragements ; à Renaud pour les conseils en RMN ; à Yann pour les conseils pratiques en chimie et en aikido et pour avoir été une oreille attentive quand je râlais beaucoup.

De plus je n'aurais pas eu le même plaisir à effectuer cette thèse sans la bonne ambiance qui règne au labo. Pour cela mes remerciements vont à tous les non-permanents qui ont su animer les pauses cafés et les sorties extra-laboratoires entre autres à Angela (la mama du laboratoire pendant mes premières années), Chiara, Lucia H , Elsa , Antoine (pour les figures Blender), Axel et Fleur (pour le soutien entre co-rédactionnaires), Franz (pour le Feuerzangenbowle) , Sudu (pour les belles photos et l'impression de ne pas être la seule à être dans la lune), Dmitry ("et pourquoi ?"), Cécile (pour les pauses thé, les tartes au citron et pour avoir été la nouvelle maman des thésards après Angela !), Olga (pour son sens de l'organisation pour les cadeaux de thèse et ses belles kickers), Onintza , Lucia M. (pour me soutenir face à mon addicton au caffè), Lukas, Annaig, Louis (non !je ne partirais plus du callaghan sans prévenir), Clément n°1 (même s'il il n'est pas vraiment non-permanent..).

Enfin, il me faut remercier tous ceux qui ont fait que me vie ne s'est

pas arrêtée aux portes du CEA. Un grand merci donc à Claritus et Héloïse B., malgré nos différences vous m'êtes toujours aussi proches et votre bienveillance m'aide à relativiser bien des déboires. Merci aux apprentis chercheurs (maintenant docteurs !) : Hélène, Vincent, Héloïse V. pour avoir partagé les angoisses du thésard avec moi ; à Flo et Elo qui malgré la distance m'ont fait rire et réfléchir sur ce que je voulais vraiment ; aux lyonnais pour les pendaisons de crémaillère et autres week-end chateau (ah quand le prochain ?) ; à mes Ukes et Sensei qui m'ont permis de me défouler et de rester relativement calme tout au long de la rédaction ; à mes presques colocs de Corenc (Dimi, Manu, Cécile, et Tatiana) pour les barbecs d'été et les discussions à refaire le monde autour d'un verre ; à Arthur super G.O depuis qu'il n'habite plus Grenoble ! (back soon ?) ; à Romain et Elsa pour m'avoir permis de rencontrer tout un tas de gens sympas lors de mon arrivée à Grenoble, pour les nombreuses soirées chez vous et au Hazard !

Je tiens également à exprimer ma gratitude à mes parents et Alain et Véronique de s'être déplacés pour assister à ma soutenance, cela m'a fait très plaisir. Mes parents et mes grands-parents m'ont toujours soutenue et encouragée au long de cette thèse et au cours de mes études, je leur dois beaucoup et je les remercie profondément.

Enfin, je tiens à remercier Clément qui m'a soutenu tout au long de cette thèse, qui a eu la patience et la gentillesse de devenir mon éditeur (en LaTex) le temps d'un manuscrit. Ce manuscrit est un peu le tien puisque c'est ta présence à mes côtés qui me pousse à avancer toujours plus loin dans mes projets. Merci pour tout les moments passés ensemble, sans toi ma vie n'aurait pas cette même intensité de joie et de bonheur.

Table des matières

Remerciements **v**

Introduction et motivations de la thèse **1**

1 Etude bibliographique **7**
1.1 Nanocristaux ternaires 7
1.1.1 Introduction 7
1.1.2 Propriétés structurales, optiques et électroniques 8
1.1.3 Synthèse par voie chimique 14
1.1.4 Modèles de nucléation/croissance de nanocristaux . . . 19
1.1.5 Fonctionnalisation de surface des nanocristaux 22
1.2 Cellules solaires à base de nanocristaux 26
1.2.1 Introduction 26
1.2.2 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque 26
1.2.3 Cellules solaires à base de nanocristaux de type Schottky 28
1.2.4 Cellules solaires hybrides organique/inorganique 30

2 Synthèses, caractérisations et fonctionnalisation de nanocristaux **39**
2.1 Synthèse chimique et caractérisations de nanocristaux de $CuInS_2$ 39
2.1.1 Synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ 39
2.1.2 Caractérisations optiques (UV-Vis, PL) 40
2.1.3 Caractérisations structurales (MET, XRD, EDX) . . . 43
2.1.4 Caractérisation des niveaux d'énergies par électrochimie 49
2.1.5 Synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ avec le ligand tert-butylthiol 51
2.1.6 Conclusion 53
2.2 Etude de la croissance de nanocristaux de $CuInS_2$ par mesures *in situ* de diffraction des rayons X à l'ESRF 54
2.2.1 Configuration de l'expérience réalisée au synchrotron et des mesures petits angles réalisées à l'INAC 54

2.2.2 Croissance de $CuInS_2$, influence du temps de dissolution des précurseurs 56
2.2.3 Conclusion 70
2.3 Fonctionnalisation de surfaces 72
2.3.1 Echange de ligand de surface 72
2.3.2 Caractérisation de l'échange de ligands par spectroscopie FTIR et RMN et analyses thermogravimétriques (ATG) 74
2.3.3 Modification des niveaux d'énergie liés à l'échange de ligands 78
2.3.4 Mesures de conductivité dans le noir et sous éclairement 84
2.3.5 Conclusion 86
2.4 Protocoles expérimentaux 87
2.4.1 Protocole de synthèse de $CuInS_2$ avec dodécanethiol . . 87
2.4.2 Protocole de synthèse de $CuInS_2$ avec 2-méthyl-2-propanethiol (dit tertbutylthiol) 87
2.4.3 Protocole de sythèse de Cu_2ZnSnS_4 88
2.4.4 Protocole de l'échange de ligand 88
2.5 Techniques de caractérisation 90
2.5.1 Diffraction des rayons X mesures aux grands angles : WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) 90
2.5.2 Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS (*Small Angle X-ray Scattering)* 93
2.5.3 Techniques d'électrochimie 96

3 Cellules solaires à base de nanocristaux 99
3.1 Couches minces hybrides nanocristaux : polymère conjugué (:PCBM) 99
3.1.1 Dépôts de couches minces par *spin-coating* 100
3.1.2 Caractérisations optiques 100
3.1.3 Caractérisations morphologiques 103
3.1.4 Paramètres influençant le dépôt 105
3.1.5 Conclusion 107
3.2 Etude du transfert de charges dans des couches minces hybrides par spectroscopie RPE 108
3.2.1 Principe de la technique RPE sous irradiation 108
3.2.2 Préparation des films hybrides étudiés 109
3.2.3 Transfert de charges dans les mélanges binaires 109
3.2.4 Transfert de charges dans les mélanges ternaires 116
3.2.5 Relaxation des systèmes ternaires après extinction de l'éclairement 122

3.2.6 Conclusion 127
3.3 Cellules solaires hybrides à hétérojonction en volume 129
3.3.1 Fabrication des cellules solaires 129
3.3.2 Mesures I(V) 130
3.3.3 Mesures EQE 134
3.3.4 Mesures de transport avec la technique photo-CELIV . 135
3.3.5 Conclusion 139
3.4 Cellules solaires hybrides à hétérojonction planaire 141
3.5 Partie expérimentale 144
3.5.1 Préparation des substrats pour les mesures RPE 144
3.5.2 Préparation des cellules solaires 144

Conclusions et perspectives 147

A Croissance de $CuInS_2$, influence de la rampe de température 151

B Synthèse de nanocristaux de Cu_2ZnSnS_4 : étude *in situ* 153

C Synthèse de nanocristaux de $CuFeS_2$ 159
C.1 Synthèse de $CuFeS_2$, état de l'art 159
C.2 Résultats préliminaires 160
C.3 Mise en place d'un plan d'expérience 163

D Investigation du transfert de charge/d'énergie avec différents polymères π-conjugués de type *push-pull* 165
D.1 Préparation des solutions pour les mesures de photoluminescence 167
D.2 Influence du ligand sur le *quenching* de photoluminescence . . 168
D.3 Variation du *quenching* de photoluminescence pour différents polymères mélanges avec des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés d'EHT 169
D.4 Etude RPE de mélange hybride 170
D.4.1 Préparation des films pour les mesures RPE 170
D.4.2 Analyses RPE 171

E Mesures I(V) de cellules préparées en boite à gants 173

F Instrumentation 175

G Echange de ligand sur nanocristaux de CdSe 179

Abréviations 189

Bibliographie **191**

Introduction et motivations de la thèse

Le XXème siècle a vu naitre les nanotechnologies et les techniques d'analyses permettant l'exploration de ce nouveau monde. Comme l'avait pressentit Feynmann en 1956 *"there is plenty of room at the bottom"*. En effet, l'intérêt de la communauté scientifique pour l'étude de l'infiniment petit n'a pas cessé depuis l'apparition des premiers systèmes de microscopie permettant celle-ci. Le premier système d'exploration mis au point fût le microscope à effet tunnel (STM en anglais *Scanning Tunneling Microscopy*) inventé par Gerd Binning et Heinrich Roher (laboratoire IBM Zurich) en 1981.

Les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés uniques comparées au matériau massif. Par exemple, les nanocristaux semiconducteurs présentent un élargissement de la bande interdite lorsque leur taille décroit à l'échelle du nanomètre, ce qui leur confère de nouvelles propriétés optiques et électroniques. Ces propriétés varient pour un même matériau en fonction de la taille et de la forme des particules. C'est pourquoi une compréhension détaillée de la synthèse de ces particules est nécessaire.

De plus, les nanoparticules pourraient conduire à une révolution technologique dans de nombreux domaines : santé, énergie, environnement, transport... Il est ainsi envisagé d'utiliser des nano-vecteurs de médicaments [1, 2], des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer pour traiter des tumeurs cancéreuses par hyperthermie [3]. Les nanocristaux semi-conducteurs pourraient être utilisés pour les diodes électroluminescentes (*light-emitting diodes* — LEDs) [4, 5] et pour l'imagerie médicale [6, 7], en utilisant leurs propriétés de luminescence (améliorées parfois en faisant croitre une coquille à la surface des nanocristaux pour augmenter le rendement quantique de photoluminescence). En effet, dans le cas des LEDs, les nanocristaux permettent d'obtenir une couleur pure, de par leur bande d'émission étroite, qu'il est possible de modifier de l'ultraviolet au proche infrarouge en jouant sur leur taille et/ou le matériaux les constituant. Dans le cas de l'imagerie *in vivo*, les nanocristaux fluorescents dans le proche infrarouge (dans une gamme de 650

à 900 nm) sont particulièrement intéressants, car leur émission n'est pas ou peu absorbée par les tissus vivants. Les avancées permises par l'utilisation des nanocristaux ont dans certains cas déjà dépassé le stade de recherche et développement puisqu'à ce jour : environ 1000 produits à base de nanocristaux sont déjà commercialisés [1].

Cependant, les solides de taille nanométrique ne sont pas des objets nouveaux. Certains par exemple, comme les fullerènes, sont obtenus lors de la combustion de matériaux organiques. Dans la nature, des éléments nanostructurés sont également observés, comme par exemple dans les pattes de gecko [8, 9] : des poils en kératine de 30 µm de long et d'une largeur comparable à un centième de l'épaisseur d'un cheveu humain sont eux-mêmes recouverts de fils de taille nanométrique. L'augmentation de la densité de surface confère aux pattes du gecko des propriétés d'adhésion exceptionnelles : de l'ordre de 10 N pour une surface de 100 mm^2 (*cf.* Figure 1).

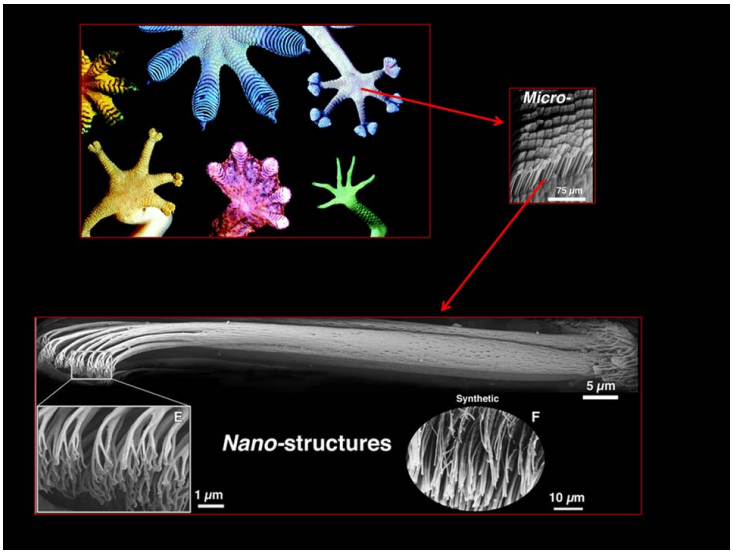


Figure 1 – *Pattes de gecko à l'échelle macroscopique [9], microscopique et nanoscopique* *(Kellar Autumn, Lewis & Clark College, Portland)*

La manipulation des matériaux à l'échelle nanométrique n'est pas non plus un concept moderne. Des matériaux de base mélangés à des nanoparticules étaient déjà utilisés chez les Maya en 800 ap J.-C. pour la fabrication d'encre. Par exemple, la couleur bleu-azur qu'ils utilisaient est un matériau complexe contenant de l'argile nanoporeuse à laquelle était ajoutée de la teinture indigo pour créer un pigment stable. Durant le Moyen-Age, la synthèse de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent était réalisée par diffusion et

1. Source : `www.nanopinion.eu`

nucléation d'atomes dans une matrice vitreuse pour obtenir des verres colorés.

Cependant, la visualisation d'objets de dimensions nanométriques n'est possible que depuis l'apparition de la microscopie à effet tunnel et de la microscopie électronique en transmission à la fin du XXème siècle. Dès lors, de nouvelles méthodes ont vu le jour pour synthétiser des nanoparticules de manière artificielle (par co-précipitation en solution, méthode sol-gel, synthèse en micro-émulsions...). Elles sont synthétisées par voie chimique et se trouvent alors en suspension dans de l'eau ou des solvants organiques sous forme colloïdale.

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons plus particulièrement aux nanocristaux semi-conducteurs. De taille nanométrique, ils présentent par conséquent des propriétés de confinement quantique : l'énergie de la bande interdite est plus importante que celle du matériau massif, et des niveaux d'énergie discrets apparaissent au sein des bandes de valence et de conduction. La variation de la largeur de la bande interdite avec la taille des nanocristaux permet d'ajuster leurs spectres d'absorption et d'émission.

Depuis une dizaine d'années, les nanocristaux semi-conducteurs sont intégrés dans des dispositifs opto-électroniques. Ces nanocristaux sont compatibles avec des techniques de dépôts par voie liquide peu couteuses. Ils ont été utilisés dans les cellules solaires en tant que matériau absorbeur aux propriétés optiques et électroniques ajustables. Les premières cellules contenant des nanocristaux semi-conducteurs sont constituées d'un mélange à base de polymères conjugués et de nanocristaux, réalisées en 1996 à Berkeley par le groupe d'Alivisatos [10]. Dans le cas de ces matériaux hybrides les propriétés filmogènes et électriques du polymère sont exploitées et combinées aux propriétés optiques des nanocristaux. Les performances de tels dispositifs ont augmenté de 0,1 % [10], à 2,6 % [11] en 2006 et à 4,1 % [12] en 2011. L'exploration des phénomènes physiques au sein de ces mélanges hybrides, de l'absorption des photons à l'extraction des charges, a fait de grands progrès et permet aujourd'hui une compréhension plus fine de ces systèmes.

Dans le mélange hybride, le polymère conjugué (par exemple le poly-3-hexylthiophène) joue le rôle de donneur d'électrons tandis que les nanocristaux agissent comme des accepteurs d'électrons. Ce type de cellule s'inspire des cellules solaires organiques, où le fullerène joue le rôle d'accepteur d'électrons. Pour avoir une efficacité maximum, il faut obtenir un réseau interpénétré des deux matériaux (hétérojonction en volume) afin de maximiser l'interface p-n (et donc la dissociation des charges) et d'assurer le transport des charges vers les électrodes de la cellule solaire. Dans les polymères conjugués, la longueur de diffusion de l'exciton est de l'ordre de 10 nm. Dans la cellule organique, la formation de domaine p-n de même ordre de grandeur est

alors nécessaire. Cela requiert un bon contrôle de la morphologie du mélange.

Nous sommes partis du constat que la transposition du concept d'hétérojonction en volume des cellules organiques (dont les rendements atteignent 10 %) à des cellules hybrides en remplaçant l'accepteur fullerène par des nanocristaux ne permet pas d'améliorer significativement les rendements. Les nanocristaux participent certes beaucoup plus efficacement à l'absorption de la lumière que le fullerène, cependant, un bon transport électronique est plus difficile à obtenir. D'une part, il faut ajouter une fraction volumique importante de nanocristaux (au moins 29 % en volume dans le cas d'un mélange P3HT:NCs CdSe de 4nm de diamètre [13]) afin d'obtenir un réseau percolant. Les nanocristaux ont une taille plus importante que les fullerènes (environ 1 nm). Cet ajout a donc tendance à perturber l'auto-organisation des chaines de polymères dans la couche mince hybride, ce qui diminue la conduction des porteurs de charges de type p (trous). D'autre part, les nanocristaux sont recouverts de molécules organiques : les ligands. Ces ligands stabilisent les nanocristaux dans la solution colloïdale, mais forment également une barrière isolante. Ainsi, la conductivité dans la phase inorganique est intrinsèquement faible. C'est pourquoi les meilleurs systèmes hybrides réalisés à ce jour sont à base de nano-bâtonnets d'environ 100 nm de longueur [11, 12]. En effet, cela permet l'amélioration du transport de charges, car le transport des électrons au sein d'un film de nanocristaux a principalement lieu par sauts (*hopping*). Dans le cas de nano-bâtonnets, la longueur de ceux-ci est proche de l'épaisseur du film, le transport des électrons est majoritairement dû à la conduction de bande.

Nous avons utilisé une approche originale des systèmes hybrides dans laquelle les nanoristaux de $CuInS_2$ seraient utilisés uniquement pour photogénérer plus de porteurs de charges, tandis que le transport de charges serait assuré par la phase organique constituée d'un polymère conjugué (le P3HT) et de fullerène (PCBM). De plus, les nanocristaux utilisés ne contiennent pas de métaux lourds ou toxiques, contrairement aux cellules record hybrides à base de nanocristaux de CdS ou PbS. Le $CuInS_2$ est utilisé depuis longtemps sous forme de matériau massif dans les cellules solaires du fait de son coefficient d'absorption élevé (environ $10^5\,cm^{-1}$). Les nanocristaux de $CuInS_2$ sont synthétisés par voie chimique et stabilisés par un ligand (le dodécanethiol). Le ligand régit la vie des nanocristaux : synthèse, assemblage, propriétés optiques et électroniques, et propriétés de transport de charges. Nous avons donc étudié différents ligands à la surface des nanocristaux dans les mélanges ternaires avec le P3HT et le PCBM. Afin de mieux appréhender les mécanismes de transfert de charges à l'œuvre dans ces systèmes, nous avons effectué une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) sous éclairement. Un autre point marquant de cette thèse concerne l'étude

des étapes de croissance et nucléation des nanocristaux de $CuInS_2$. En effet, même si de nombreuses synthèses permettent d'obtenir des nanocristaux de $CuInS_2$ avec des tailles et des stœchiométries différentes, ainsi que des structures cristallines variées, la compréhension des mécanismes à l'œuvre au cours de la formation des nanocristaux reste encore insuffisante. C'est pourquoi une étude *in situ* par diffraction des rayons X au synchrotron ESRF permettant de suivre la synthèse des nanocristaux (utilisés par la suite au sein des cellules solaires) a été effectuée.

Au début de ma thèse les questions posées étaient les suivantes : comment obtenir des nanocristaux de $CuInS_2$ les plus monodisperses possibles avec une synthèse reproductible ? Quel est l'effet de l'échange de ligand : sur la conductivité des films de nanocristaux ? sur le transport des charges au sein du matériau hybride ? sur le transfert de charges ? Quels sont les effets de l'ajout de nanocristaux à des cellules solaires de P3HT:PCBM ?

Ainsi nous tâcherons de répondre à ces questions et le manuscrit de thèse est divisé comme suit :

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation de l'état de l'art des propriétés et des méthodes de synthèses des nanocristaux de type chalcopyrite, ainsi qu'à la présentation des différents systèmes photovoltaïques existants à base de nanocristaux. Ce chapitre situe le sujet de thèse par rapport aux connaissances actuelles et permet également d'aborder des notions propres aux nanocristaux semi-conducteurs et aux cellules solaires qui permettront une meilleur compréhension de la suite du manuscrit.

Le **second chapitre** présente la synthèse et la caractérisation de nanocristaux de $CuInS_2$ utilisés en cellules solaires, ainsi qu'une nouvelle synthèse utilisant le tertbutylthiol comme ligand. Puis une étude *in situ* de la nucléation et croissance des nanocristaux au cours de la synthèse est menée au synchrotron. Différents paramètres sont variés afin de mieux comprendre leur influence sur les mécanismes de nucléation et croissance. Les ligands des surfaces sont ensuite échangés et les nouvelles propriétés des nanocristaux entourés de ligands inorganiques ou de ligands thiols plus courts sont présentées.

Le **troisième chapitre** est consacré à la réalisation et aux tests de dispositifs pour le photovoltaïque. La réalisation des couches minces hybrides est présentée. Puis pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes de transfert de charges au sein de ces mélanges hybrides, une étude RPE est effectuée. Enfin, les cellules solaires sont testées sous éclairement. Des mesures complémentaires de la mobilité des charges (par CELIV) et de rendement quantique externe sont réalisées sur ces cellules. L'intérêt des différents dispositifs est ensuite commenté.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Nanocristaux ternaires

1.1.1 Introduction

Les nanocristaux semi-conducteurs présentent des propriétés physiques particulières. Le nombre d'atomes de surface est très important devant le nombre d'atomes au cœur du cristal. Ainsi la surface joue un rôle crucial dans l'établissement des propriétés des nanocristaux.

La synthèse par voie chimique donne accès à une large gamme de nanocristaux en solution colloïdale. Les nanocristaux sont stabilisés en solution grâce à des molécules organiques (ligands) fixées à leur surface qui leur confèrent leur solubilité dans des solvants variés. Ainsi les nanocristaux colloïdaux sont constitués d'un cœur inorganique entouré d'une couronne organique constituée de ligands, dont la présence à la surface des NCs provoque également une répulsion suffisante pour empêcher leur agrégation. De plus les ligands peuvent être remplacés pour utiliser de nouvelles molécules organiques avec des fonctionnalités différentes.

Les nanocristaux synthétisés et utilisés au cours de cette thèse sont des nanocristaux de $CuInS_2$. Ils appartiennent à la famille des semi-conducteurs I-III-VI_2, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'éléments de trois types : des chalcogènes comportant 6 e^- de valence (colonne 16 de la classification périodique de Mendeleïev), d'éléments comportant 3 e^- de valence (colonne 13 de la classification périodique de Mendeleïev) et d'éléments comportant 1 e^- de valence (colonne 11 de la classification périodique de Mendeleïev). Nous nous focaliserons par la suite sur la description de ce type particulier de nanocristaux.

1.1.2 Propriétés structurales, optiques et électroniques

Pour mieux comprendre les propriétés optiques et électroniques, il est important de connaitre la structure des nanocristaux ainsi que les lacunes possibles au sein de ceux-ci.

Structure des nanocristaux

Le matériau massif $CuInS_2$ à température ambiante est présent uniquement dans la structure chalcopyrite. Les structures zinc blende et wurtzite sont stables à plus hautes températures. Contrairement au matériau massif, pour les nanocristaux semi-conducteurs il est possible d'observer la structure chalcopyrite, zinc blende ou wurtzite à température ambiante.

La maille chalcopyrite nommée d'après le minéral $CuFeS_2$, dérive de la structure zinc blende dans laquelle les atomes de zinc sont remplacés par un cation avec un nombre de valence plus élevé (Fe^{3+} ou In^{3+} par exemple) et un cation de valence moins élevée (Cu^{+}) de manière ordonnée. Ces changements conduisent à une maille de type centrée tétragonale dans la classification de Bravais (groupe d'espace I2d, $a = 5{,}28$ Å et $c = 10{,}41$ Å).

Si les cations de valences différentes sont répartis de manière aléatoire, la structure zinc blende est obtenue (groupe d'espace F43m, $a = 5{,}41$ Å) ; dans la Figure 1.1 b), les atomes verts correspondent indifféremment au cuivre ou à l'indium.

Différencier la structure chalcopyrite de la structure zinc blende est loin d'être trivial. A cause de la petite taille des nanocristaux les pics de Bragg obtenus par mesures de diffraction des rayons X sont larges et la mesure a donc une faible résolution spatiale. La structure chalcopyrite peut être identifiée grâce à une légère distorsion de la maille tétragonale (ratio des paramètres de maille $c/2a \sim 1,004$).

Dans une moindre proportion, la structure wurtzite est également observée (groupe d'espace P6mm, $a = 3{,}811$ Å, $c = 6{,}234$ Å). Dans cette structure, les atomes de cuivre et d'indium sont distribués aléatoirement sur les sites cationiques. Comme pour les semi-conducteurs de type II-VI, la structure hexagonale peut conduire à la croissance de nanocristaux de formes anisotropes (par exemple des nano-bâtonnets).

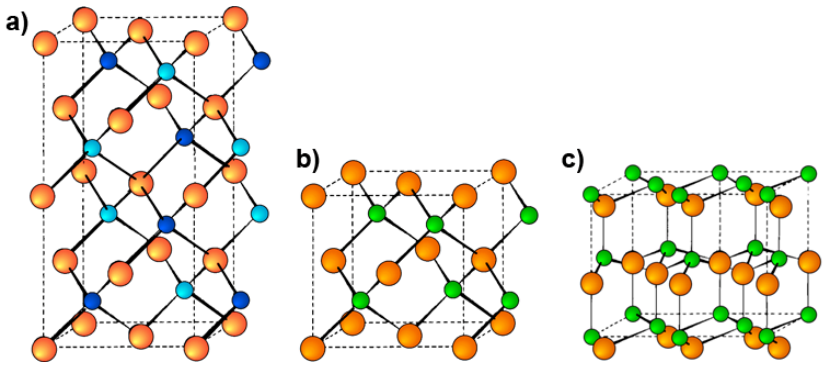


Figure 1.1 – *a) Maille élémentaire pour un cristal de structure chalcopyrite (atomes de cuivre en bleu clair, atomes de fer en bleu foncé, atomes de soufre en orange) ; b) maillage pour un cristal de structure zinc blende ; c) maillage pour un cristal de structure wurtzite (atomes de zinc en vert, atomes de soufre en orange) [14]*

Cependant dans le matériau massif, les cristaux de type chalcopyrite tolèrent un grand nombre de composés non-stœchiométriques. Contrairement à beaucoup de semi-conducteurs binaires, la non-stœchiométrie n'implique pas la création d'états pièges profonds [15], qui compromettraient l'utilisation de ces matériaux en opto-électronique. De plus la tendance à avoir des lacunes en cuivre serait aussi à l'origine d'un dopage efficace. Il est ainsi possible d'obtenir des nanocristaux semi-conducteurs de type n- ou p- selon leur stœchiométrie [16, 17], qui ont été utilisés pour la réalisation de cellules à homojonction [18, 19].

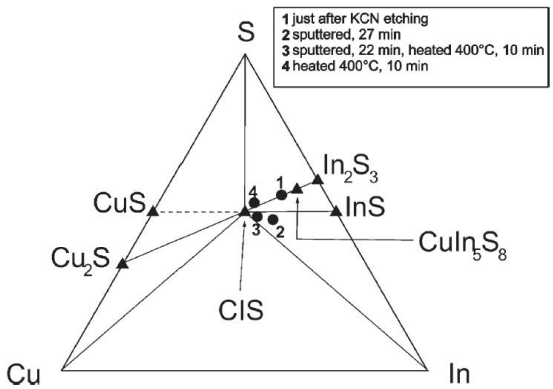


Figure 1.2 – *Diagramme de phase ternaire de Cu–In–S [20]*

Effet du confinement quantique

Une des propriétés les plus remarquables des nanocristaux semi-conducteurs est la variation de la largeur de la bande d'énergie électronique interdite (la bande interdite sera nommée par la suite *gap*) en fonction de leur taille, lorsque le rayon des nanocristaux est inférieur à un certain rayon (rayon de Bohr de l'exciton).

A l'état massif, les semi-conducteurs possèdent une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC) séparées par un *gap* d'énergie E_g. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à E_g, va conduire au passage d'un électron e^- de la bande de valence à la bande de conduction et à la création d'un trou h^+ dans la bande de valence. L'électron et le trou ressentent la charge l'un de l'autre de par les interactions coulombiennes. La paire liée e^--h^+ constitue un état excité électronique qui est appelé exciton, son énergie est légèrement inférieure à E_g (elle correspond à E_g moins l'énergie des interactions Coulombiennes entre l'électron et le trou). En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une large région, c'est-à-dire que son rayon est très grand car les masses effectives des porteurs de charges sont petites et la constante diélectrique est grande.

Ainsi lorsque la taille de la particule est de quelques nanomètres, le rayon de l'exciton peut devenir supérieur à la taille du cristal. Pour rester à l'intérieur du cristal, les porteurs de charges doivent avoir une énergie cinétique plus élevée, cela conduit à une augmentation du *gap* et à une discrétisation des niveaux d'énergie. Ce phénomène est appelé confinement quantique. Ainsi, dans le cas de NCs, les termes (correspondant à la théorie des orbitales moléculaires) : HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, *Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) sont employés au lieu de BV et BC. L'ambiguïté de ces termes reflète bien le fait que les propriétés des NCs sont intermédiaires entre celles du matériau massif et celles des composés moléculaires. Nous présentons dans la Figure 1.3 un diagramme d'évolution de la bande interdite en fonction du diamètre des nanocristaux pour différentes espèces ternaires, calculé avec l'approximation de la masse effective (EMA).

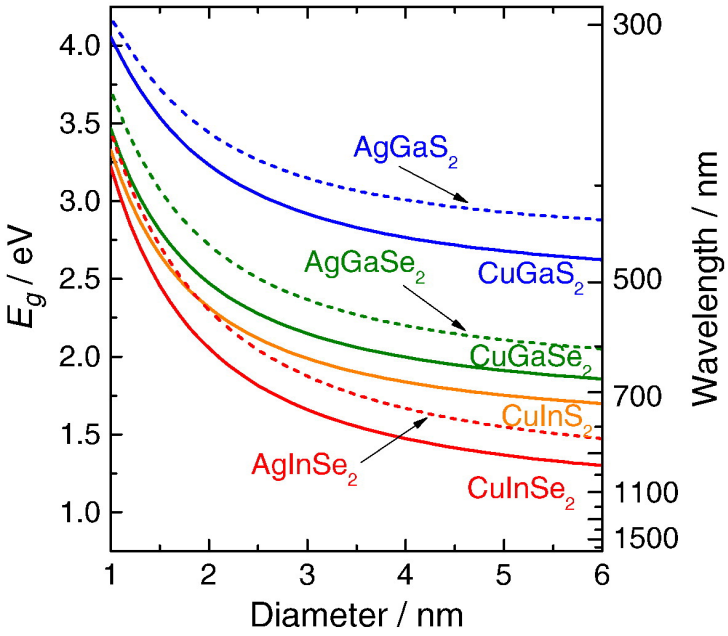


Figure 1.3 – *Evolution théorique du* gap *avec la taille des nanocristaux pour différents nanocristaux semi-conducteurs I-III-VI$_2$ de structure chalcopyrite [21]*

En première approximation et dans l'hypothèse de NCs sphériques, le *gap* E_g d'un nanocristal de rayon r est donné par l'équation selon l'approximation de la masse effective (1.1) [22, 23] :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2r^2}(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}) - \frac{1,786e^2}{\epsilon_r\epsilon_0}\frac{1}{r} \tag{1.1}$$

Où :

- E_g^{massif} correspond à la bande interdite du cristal massif vers lequel tend E_g quand r croit indéfiniment ;
- le terme en $1/r^2$ est le terme de confinement quantique, calculé dans l'hypothèse d'un puit de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives m_e^* et m_h^* et $\hbar$ est la constante de Planck réduite.
- le troisième terme de cette fonction est le terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. Il peut être calculé dans le cadre du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal selon l'équation (1.2).

$$r_B = 0,053\epsilon_r \times m_e(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}) \tag{1.2}$$

L'introduction de ce rayon de Bohr de l'exciton dans l'équation (1.1) permet d'exprimer la largeur de la bande interdite en fonction du rayon de Bohr selon l'équation (1.3)

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{2,6}{\epsilon_r \times r}(2,74\frac{r_B}{r} - 1) \tag{1.3}$$

Cette formule permet de calculer la bande interdite des nanocristaux de rayon r de différents matériaux à partir des paramètres du matériau massif.

Propriétés optiques et électroniques

Des informations sur le *gap* et les niveaux d'énergie *intra-gap* peuvent être obtenues à partir d'études photo-physiques. Les nanocristaux ternaires ont des propriétés de photoluminescence (PL) caractéristiques qui les distinguent des systèmes binaires. Dans le cas des nanocristaux semi-conducteurs de type II-VI ou III-V, les excitons photo-générés peuvent donner lieu à une recombinaison radiative sur une échelle de temps de quelques dizaines de nanosecondes. Dans le cas des nanocristaux ternaires, de nombreux paramètres entrent en jeu tels que la stœchiométrie et la structure cristalline qui sont plus complexes que dans le cas des binaires. Tout cela conduit à des mécanismes de PL différents.

Dans le cas des nanocristaux semi-conducteurs ayant un *gap* direct, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du *gap* permet l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou (exciton). L'état de l'exciton de plus faible énergie apparaît comme un pic distinct dans le spectre d'absorption des nanocristaux et ce pic est appelé pic excitonique. Dans le cas de $CuInS_2$, bien que son absorption soit dépendante de la taille des NCs, il n'est pas possible de distinguer clairement un pic excitonique dans les spectres UV-Vis.

Les spectres de PL sont caractérisés par un pic large d'émission (largeur des pics à mi-hauteur : $100 - 150\,\text{nm}$) et un décalage de Stokes significatif ($0,5 - 0{,}6\,\text{eV}$). La PL résolue en temps montre que la durée de vie de l'état excité est bien plus long (de l'ordre de la centaine de ns) que dans les nanocristaux II-VI (de l'ordre de $10 - 20\,\text{ns}$). Pour expliquer les propriétés particulières de la PL, il est nécessaire de considérer les recombinaisons de paires donneur-accepteur (DAP, *Donor-Acceptor Pair*). Les nanocristaux ternaires contiennent une densité importante d'états donneurs et accepteurs situés dans le *gap*. La relaxation des charges photo-générées dans ces états a lieu à une échelle de temps plus rapide que la recombinaison de la bande de conduction à la bande de valence. La désexcitation radiative peut avoir lieu de différentes manières (*cf.* Figure 1.4) et peut être approximée

par plusieurs exponentielles [24]. Comme l'attraction coulombienne est plus forte pour des DAPs proches que pour des DAPs distantes, la recombinaison commence au niveau des paires proches qui ont de fortes interactions. En outre, plus l'énergie d'excitation augmente, plus le pic de PL est décalé vers des énergies élevées [25, 26, 27]. En plus des recombinaisons de DAPs [25, 28, 29, 30, 31, 32] la relaxation radiative a également lieu par des transitions de la bande de conduction à des états accepteurs proche de la bande de valence [27, 29, 31, 33, 34], ou à des défauts de surface [35].

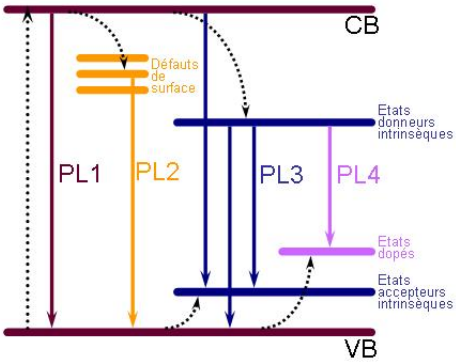


Figure 1.4 – *Schéma des chemins de relaxation possibles après photoexcitation d'un nanocristal ternaire. L'émission de bande (PL1) n'est généralement pas observée à cause de la relaxation rapide dans des défauts de surface ou internes (PL2, PL3, PL4) [14]*

Les états donneurs et accepteurs dans les nanocristaux ternaires ont pour origine d'une part des défauts de structure comme des lacunes, du désordre cationique ou des atomes interstitiels [36]. Dans le cas des nanocristaux de $CuInS_2$, les sites donneurs peuvent être par exemple des lacunes en soufre, des atomes interstitiels de cuivre ou des atomes d'indium substitués à des atomes de cuivre. Les sites accepteurs peuvent être des lacunes de cuivre, des atomes interstitiels d'indium ou des atomes de cuivre substitués à des atomes d'indium [34, 32, 37]. En conséquence, la PL des nanocristaux de $CuInS_2$ dépend fortement de leur structure et de leur stœchiométrie.

D'autre part ces phénomènes sont accompagnés de recombinaisons non-radiatives impliquant des états piège à la surface, qui conduisent à une diminution du rendement de PL. A partir des données de la littérature nous pouvons observer que l'utilisation d'alkylthiols comme le dodécanethiol permet d'améliorer l'émission en PL [32, 29]. Les alkythiols jouent donc probablement un rôle dans la passivation des états pièges.

Le fait que l'émission en PL soit liée aux DAPs permet de modifier les

propriétés de PL en modifiant les niveaux des états donneurs et accepteurs. Cela peut être réalisé en changeant la composition chimique des NCs. Un exemple est l'incorporation de Zn^{2+} dans la structure cristalline et la formation de $CuInS_2$–ZnS [30, 38, 39, 40]. La PL est alors décalée vers le bleu (longueurs d'ondes plus faibles). Ce décalage pourrait provenir de l'*etching* de la surface du nanocristal de cœur [41], de l'interdiffusion d'atomes de Zn dans le nanocristal de $CuInS_2$ [42]. Cela conduit aussi à une augmentation du rendement de PL jusqu'à 65 % [43].

1.1.3 Synthèse par voie chimique

La synthèse de nanocristaux semi-conducteurs I-III-VI_2 reste encore pleine de défis à relever (contrôle de la structure cristalline et de la composition).

Nous présenterons les diverses synthèses (résumées dans le Tableau 1.1) en fonction de la structure cristallographique obtenue. Dans la partie expérimentale de cette thèse, nous utiliserons uniquement des nanocristaux de $CuInS_2$. Ce semi-conducteur a un *gap* dans le massif de 1,53 eV et présente un haut coefficient d'absorption ($\alpha \sim 1 \times 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$) [44].

Nanocristaux de $CuInS_2$ de structure chalcopyrite

Lors de la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ de structure chalcopyrite, la réactivité des deux précurseurs cationiques doit être ajustée. Pour y parvenir il est nécessaire d'utiliser des ligands et des températures de réactions appropriées. Pour contrôler la réactivité du précurseur de cuivre, il faut considérer Cu^+ comme un acide de Lewis mou, un ligand adapté pour la complexation du précurseur devra être cherché dans les bases de Lewis molles comme par exemple le 1-dodécanethiol (DDT). Dans le cas de nanocristaux de $CuInS_2$, le DDT joue le rôle de ligand et de solvant. Il peut aussi jouer le rôle de précurseur en soufre car il forme des complexes métal-thiolate avec la plupart des précurseurs métalliques, qui se décomposent durant le chauffage pour former les sulfures métalliques correspondants. Et finalement le DDT peut également être utilisé comme solvant. La réaction de l'iodure de cuivre et de l'acétate d'indium, éventuellement complexés avec des acides gras, dans du DDT à $180 - 270\,°\mathrm{C}$ conduit à la formation de nanocristaux de $CuInS_2$ de taille inférieure à 10 nm. Cette approche synthétique permet de consommer la quasi-totalité des précurseurs cationiques et conduit ainsi à des rendements de réaction élevés [29, 33, 45, 32, 24, 46, 43, 47, 47, 48].

L'augmentation de la température (à plus de 290 °C) dans le but de préparer des nanocristaux de plus grande taille, conduit à la précipitation des

nanocristaux. La précipitation est probablement causée par la décomposition quasi-totale du DDT.

Le thiocarbamide (CH_4N_2S) est un autre précurseur en soufre, employé dans la synthèse de nanocristaux de type chalcopyrite [49, 50]. En association avec des alcools comme solvant, des particules de plus de 100 nm sont formées.

Le soufre élémentaire est également employé en tant que précurseur anionique. En combinaison avec des halogénures de métal et de l'oleylamine (OLA), de petits nanocristaux (inférieurs à 20 nm) sont formés, [51, 52, 53, 54, 55] en effet l'OLA passive efficacement le germe et diminue la vitesse de croissance des nanocristaux. L'addition de trioctylphosphine (TOP), d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou de trioctylphosphite (TOOP), permet d'obtenir des particules de plus grandes tailles pour les mêmes conditions de synthèse (temps, température).

Nanocristaux de $CuInS_2$ de structure wurtzite

Pan *et al.* ont été les premiers à faire état de la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ de structure wurtzite, et à faire la démonstration de l'importance des ligands dans le contrôle de la structure cristalline [56]. Dans des articles plus récents, l'influence de la nature et de la concentration du ligand sur la vitesse de croissance des nanocristaux a été mise en évidence [37, 57, 58]. Dans notre cas, les amines jouent un rôle en faveur de la formation de la structure wurtzite dans de nombreuses synthèses [57, 58, 59, 60].

La structure wurtzite se prête particulièrement bien à la croissance de nano-bâtonnets. En choisissant le ligand approprié, la vitesse de croissance de certaines facettes du cristal peut être diminuée drastiquement. Ainsi la synthèse de nanocristaux de forme allongée de structure wurtzite a été effectuée par Kruszynska *et al.* à partir d'acétates de métaux en tant que précurseurs cationiques, d'OLA, de DDT et de TOPO en tant que surfactants et de tert-dodécanethiol comme précurseur anionique [61]. Des nanocristaux de Cu_2S apparaissent au début de la réaction et sont à l'origine du contrôle de la forme et de la structure des nanocristaux. Des résultats similaires ont été obtenus par Connor *et al.* [62], qui ont montré que la croissance de nanocristaux de $CuInS_2$ passait par une étape intermédiaire (formation de nano-disques de Cu_2S). Dans les deux cas, les germes de Cu_2S disparaissent des nanocristaux de $CuInS_2$ après un certain temps de réaction. Un mécanisme de croissance similaire a été postulé par Lu *et al.* qui ont réalisés des nano-bâtonnets de petites tailles en utilisant des précurseurs métalliques de nitrates (nitrate de cuivre (II) et nitrate d'indium (III)) dans du DDT et en ajoutant des quantités contrôlées d'OLA ou OA (*cf.* Figure 1.5) [63].

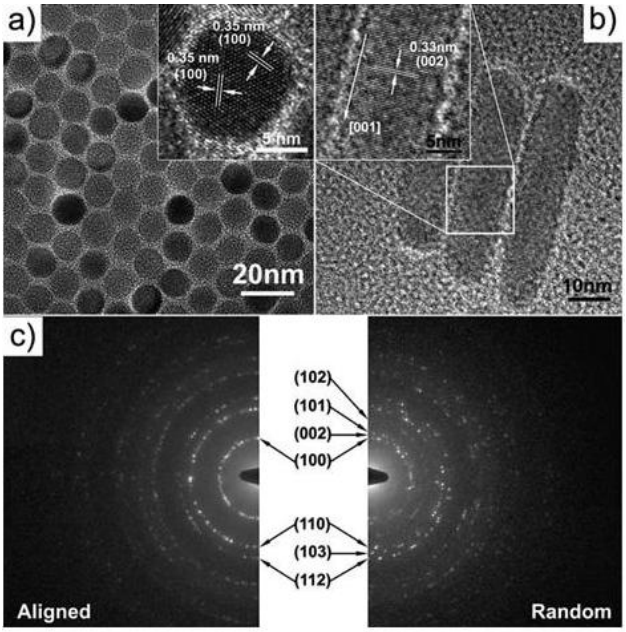


Figure 1.5 – *10 × 30 nm nano-bâtonnets de $CuInS_2$ obtenus par réaction de nitrate de métaux dans un mélange de DDT et d'OA. a) MET image des nano-bâtonnets auto-assemblés verticalement sur le substrat ; b) HR-TEM image des nano-bâtonnets à plat sur le substrat ; c) diagrammes SAED de nano-bâtonnets alignés ou arrangés de façon aléatoire [63]*

Dans le cas d'un précurseur mono-source $(Ph_3P)CuIn(SC\{O\}Ph)_4$, la formation de nanocristaux de structure wurtzite a été réalisée en présence de DDT et de TOPO [64]. Pour un ratio équimolaire de DDT et TOPO, la structure wurtzite est obtenue pour des températures comprises entre 150 °C et 250 °C. A plus hautes températures, une augmentation de la quantité de TOPO est nécessaire pour éviter la formation de nanocristaux de structure zinc blende.

Nanocristaux de $CuInS_2$ de structure zinc blende

Comme il l'a été dit précédemment (*cf.* 1.1.2), la différentiation entre la structure chalcopyrite et zinc blende pour les nanocristaux n'est pas évidente. Et un nombre restreint d'articles font état de l'observation de la structure zinc blende, tous conduisent à de petites particules (maximum 8 nm) [39, 31, 65, 66, 67, 68, 42, 69].

En résumé la plupart des approches synthétiques mènent à la formation de nanocristaux de structure chalcopyrite. La synthèse de nanocristaux de structure wurtzite passe par un état intermédiaire de formation de nanocris-

taux de faible dispersion de Cu_2S en présence d'amines. Des nanocristaux de formes anisotropes ont été obtenus uniquement pour la structure wurtzite. Par la suite, je me focaliserai sur l'étude de nanocristaux de $CuInS_2$ de structure chalcopyrite. Cependant les diverses synthèses évoquées dans cette partie sont répertoriées dans le tableau ci-dessous et des informations plus exhaustives sur la synthèse des nanocristaux de type I-III-VI_2, sont disponibles dans une revue [14].

Tableau 1.1 – *Revue des synthèses par voie chimique de nanocristaux ternaires I-III-VI_2 de $CuInS_2$*

Structure	Précurseurs, ligands et solvants	Méthode	Diamètre (nm), forme (si indiqué)	Ref.
CH	CuI, $In(ac)_3$, DDT	HU	3-8 triangulaires	[29]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT	HU/A	2	[45]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT, ODE	HU	3, sphériques	[33]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT, OA, ODE	HU	3.5-7.5 triangulaires	[24]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT, OA, ODE	HU	5	[32]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT, MA, ODE	HI	3	[46]
	CuI, $In(ac)_3$, DDT, MA, ODE	HI	3	[43]
	$Cu(ac)_2$, $In(ac)_3$, DDT, $Sn(ac)_2Cl_2$	HU	Polygonales	[47]
	Cu(ac), $In(ac)_3$, DDT, ODE	HU	2-5, sphériques ou bâtonnets	[70]
	Cu(ac), $In(ac)_3$, DDT, OA, TOP, ODE	HU	9-11.5, cubiques	[48]
	CuI, $InCl_2$, S, OLA	HI	2-4 nm + 5-10 nm, agrégés	[51]
	CuI, InI_3, S, OLA, TOP, ODE	HU	3-6	[30]
	CuI, InI_3, S, DDT, OLA, ODE	HU	4, sphériques	[52]
	$Cu(acac)_2$, $In(acac)_3$, S, OLA, DCB	HU	20 x 200, nanotubes	[71]
	CuCl, $InCl_2$, S, OLA	HU	15-17, sphériques	[53]
	CuCl, $InCl_2$, S, OLA, hexane	HU/A	3-5	[54]
	CuCl, In, S, eau ou B	HU/A	15	[72]
	$Cu(acac)_2$, $In(acac)_3$, S, OLA, DCB	HI	8-12, sphériques	[55]
	Cu, In, S, EDA	HU/A	20x 800, bâtonnets	[73]
	$CuCl_2$, $In(NO_3)_3$, thiourea, benzyl alcool	HU/A	100-200, cubes	[49]
	CuCl, $InCl_2$, thiourea, éthanol	HU/A	1800-2400	[50]
	Cu(ac), $In(NO_3)_3$, TAA, CTAB, EG	HI	80-100, hollow spheres	[74]
	$CuCl_2$, $InCl_2$, TAA, MPA, eau	HU/A	2	[75]
	Cu(ac), $InCl_2$, CS_2, HDA, anisole	HI	13-17, polyèdres	[76]
	$Cu(SON(CNPr_2)_2)_2$, $In(SON(CNPr_2)_2)_2$, OLA / DDT, ODE	HU	10, trigonales, sphériques, hexagonales	[77]
	$(Ph_3)_2CuIn(Set)_4$, dioctylphtalate	HU	500, clusters	[78]
	$(Ph_3P)_2Cu(\mu SEt)_2In(SEt)_2$, EDT, benzyl acetate	HU	2-4	[79]
	$Cu(S_2CNEt_2)$,$In(S_2CNEt_2)_2$, EDA	HU/A	3-20 x 80-450, bâtonnets	[80]
	CuSe NCs, $InCl_2$, TEG	HU/A	200-400 x 10-15, fils	[81]
	$Cu(ac)_2$, In_2Se_3 dandelions, DDT, dodécanediol, ODE	HI	300-1500, dandelions	[82]
	$CuCl_2$, In_2Se_3 NCs, EG	HU	5-21	[83]
	$(Ph_3)_2CuIn(Set)_4$, hexanethiol, dioctylphtalate	HU	2-4	[34]
WZ	$Cu(NO_3)_2$, $In(NO_3)_3$, DDT, (OLA et/ou OA)	HU	Sphères/ bâtonnets, tailles variées	[63]

Tableau 1.1 – *Revue des synthèses par voie chimique de nanocristaux ternaires I-III-VI$_2$ de CuInS$_2$ (suite)*

Structure	Précurseurs, ligands et solvants	Méthode	Diamètre (nm), forme (si indiqué)	Ref.
	Cu(ol), In(ol)$_3$, DDT, OLA	HU	bâtonnets	[62]
	CuCl$_2$, InCl$_2$, DDT, OLA, (ODE ou OA)	HI	Pyramides, cônes, en forme de cartouche, tailles variées	[84]
	Cu(ac), In(ac)$_3$, tert-DDT, DDT, OLA, TOPO	HI	Allongées, en forme de P, hexagonales, tailles variées	[85] [61]
WZ	Cu(acac), In(acac)$_3$, tert-DDT, DDT, OLA, TOPO, ODE	HI	35, en forme de cartouche	[86]
	CuCl, In(acac)$_3$, ditertbutyldisulfide, DDT, OLA	HI	7, sphériques	[87]
	CuCl$_2$, InCl$_2$, thiourea, ethanolamine	HU/A	Pétales ou plaques	[57]
	CuCl, InCl$_2$, thiourea, DEG	HI	80-100, plaquettes hexagonales	[59]
	Cu(NO$_3$)$_2$, In(ac)$_3$, S, OLA, DDT, OA, ODE	HI	3-4	[88]
	CuI, InCl$_2$, TOOP, TPOP, HDA ou OLA, ODE	HU	5	[37]
	(Ph$_3$P)CuIn(SC{O}Ph)$_4$, DDT, TOPO	HU	Plaques	[64]
ZB	Cu(ac), In(ac)$_3$, S, OLA, DDT, OA, ODE	HI	3-7	[39]
	Cu(ac), In(ac)$_3$, S, TOP, DDT, OA, SA, ODE	HI	2-20, sphériques	[68]
	Cu(st), In(st)$_3$, S, DDT, ODE	HU	3, sphériques	[65]
	CuCl$_2$, InCl$_2$, Na$_2$S, 4-bromothiophenol, ethanol	HU/A	2-4	[66]
	CuI, InCl$_2$, TOOP, TPOP, HDA ou OLA, ODE	HU	5	[37]
	CuCl$_2$, InCl$_2$, S, bis(N-hexyldithiocarbamate) zinc, OLA, TOP, ODE	HI	3	[42]
	(Ph$_3$P)CuIn(SC{O}Ph)$_4$, DDT, TOPO	HU	5-10, sphériques	[64]
diverses	Cu(ol), In(ol)$_3$, DDT, OLA	HU	Biphasique Cu2S-CuInS2	[89]
	Cu(ac), In(ac)$_3$, tert-DDT, S, OLA, ODE, TOPO, 1-DDT	HU	Polygonale, WZ/ZB	[90]
	(Ph$_3$P)CuIn(SC{O}Ph)$_4$, DDT, TOPO	HU	Sphériques et plaques	[64]

Avec :

CH :	chalcopyrite	WZ :	wurtzite
ZB :	zinc blende	DDT :	dodécanethiol
OA :	acide oléique	OLA :	oleylamine
EG :	éthylène glycol	DEG :	di éthylène glycol
DCB :	dichlorobenzène	B :	benzène
EDA :	éthylènediamine	ODE :	octadecène
MA :	acide myristique	TOP :	trioctylphosphine

CTAB :	cetyltriméthyl-ammoniumbromide	TAA :	thioacetamide
MPA :	acide mercaptopropionic	acac :	acetylacetonate
ac :	acétate	ol :	oléate
st :	stéarate	HDA :	hexadecylamine
TOPO :	trioctylphosphine oxide	TPOP :	triphenylphosphite
TOOP :	trioctylphosphite	SA :	acide stéarique
EDT :	ethanedithiol	DOPO :	dioctylphosphine oxide
HI :	*hot-injection*	HU :	*heating-up*
A :	autoclave		

1.1.4 Modèles de nucléation/croissance de nanocristaux

Pour élaborer des nanocristaux avec une faible dispersion en taille, il est nécessaire de séparer l'étape de nucléation de celle de croissance des nanocristaux. Si ces deux étapes ont lieu simultanément, il peut y avoir création de nouveaux germes alors que d'autres sont en train de croître, ce qui implique que les nanocristaux seront polydisperses. LaMer et Dinegar ont été les premiers à mettre en avant ce phénomène pour expliquer les résultats obtenus lors de la synthèse de particules de soufre [91].

Nucléation : Modèle de LaMer

Ce modèle permet d'expliquer la formation de particules monodisperses à partir d'une solution sursaturée (*cf.* 1.6). Celle-ci est alors décomposée en trois étapes : la pré-nucléation, la nucléation et la croissance. Durant la pré-nucléation, la concentration des espèces réactives dans la solution augmente et atteint les limites de solubilité puis la concentration critique de sursaturation. Quand cette concentration est atteinte la nucléation commence spontanément (nucléation homogène). Si la vitesse de nucléation est très rapide, la concentration en espèce réactive peut baisser en dessous du seuil de nucléation, la nucléation s'arrête. Dans ces conditions la nucléation est brève et suivie par une étape de croissance uniforme des germes. Cette étape de croissance uniforme peut avoir lieu tant que la concentration en espèce réactive reste suffisamment élevée. Dans le modèle de LaMer, la croissance est contrôlée par diffusion du soluté vers la surface de la particule.

Une stratégie couramment utilisée pour obtenir des nanocristaux uniformes, en passant par une nucléation très rapide et séparée de la croissance des nanocristaux est l'injection à chaud (*hot-injection method*). Cette méthode, exposée en 1993 par Murray *et al.* [92], permet d'atteindre la concen-

tration critique très rapidement par injection d'un des réactifs dans une solution déjà chauffée. Il a été également démontré par le groupe de Hyeon [93] que la théorie de LaMer est également applicable dans le cas de synthèse dite *heating-up* où tous les précurseurs sont mélangés à froid et chauffés simultanément dans le même ballon.

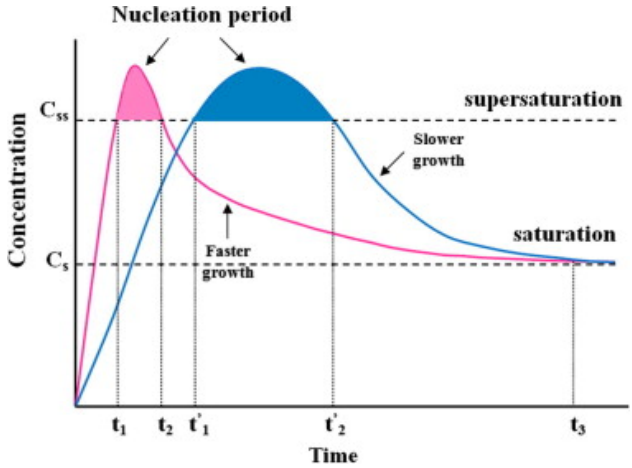


Figure 1.6 – *Diagramme schématique illustrant les conditions de LaMer pour la nucléation dans le cas de la courbe rose, la concentration critique est rapidement dépassée (à partir de t_1) et la nucléation commence à partir de ce temps, elle est comprise entre t_1 et t_2. La nucléation est rapide. Dans le cas de la courbe bleue, la nucléation a lieu entre t'_1 et t'_2, elle est plus lente [94]*

Croissance des nanocristaux

Le processus de croissance est gouverné par deux facteurs :

- la diffusion, car les monomères doivent arriver à la surface des nanocristaux ;
- la cinétique de réaction des monomères avec les nanocristaux.

Il a été montré par H. Reiss [95] pour des particules colloïdales de taille micrométrique que si la croissance des nanocristaux était limité par le phénomène de diffusion, il était possible d'observer un phénomène de diminution de la distribution en taille (*size-focusing*) au cours du temps de réaction. Le même phénomène a été démontré pour des nanocristaux par Peng *et al.* [96].

Cependant la croissance cristalline est aussi fortement influencée par la variation de l'énergie de surface avec la taille. Pour une concentration constante de monomère, dans le cas où la diffusion est le facteur limitant la croissance,

la dépendance en taille de la vitesse de croissance peut être expliquée en considérant l'équation de Gibbs-Thomson (1.4).

$$S_r = S_b \exp(\frac{2\sigma V_m}{rRT}) \tag{1.4}$$

Avec Sr : solubilité du nanocristal ; Sb : solubilité du matériau massif ; σ : énergie de surface spécifique ; r : rayon du nanocristal ; V_m : volume molaire du matériau ; R constante des gaz parfaits ; T : température.

Si

$$\frac{2\sigma V_m}{rRT} <<< 1$$

alors la vitesse de croissance dépend de la taille du nanocristal de la manière suivante :

$$\frac{dr}{dt} = K(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta})(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r}) \tag{1.5}$$

Avec K : une constante proportionnelle à la constante de diffusion du monomère ; δ : épaisseur de la couche de diffusion ; r^* : rayon critique pour lequel la croissance est nulle.

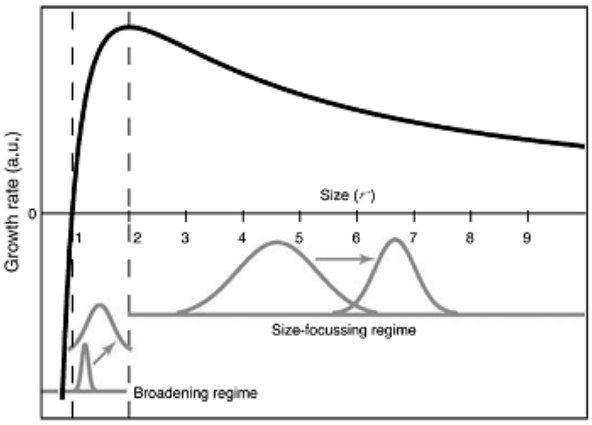


Figure 1.7 – *Schéma de la vitesse de croissance en fonction de la taille du rayon critique r^*. Deux exemples d'évolution de la taille des NCs sont présentés. Au cours de la synthèse, la concentration en monomère diminue et la taille critique augmente. Si celle-ci est suffisamment faible le système peut être dans un régime de*size-focusing *c'est à dire que sa distribution en taille diminue [97]*

.

Pour n'importe quelle concentration en monomère, il existe une taille critique r^* qui est à l'équilibre. Les nanocristaux plus petits que cette taille

se dissolvent et ceux qui ont une taille plus importante que la taille critique ont une vitesse de croissance positive dépendant fortement de leur taille. La diminution de la distribution en taille (*size-focusing*) a lieu quand les nanocristaux sont de taille légèrement supérieure à la taille critique. Dans ces conditions, les plus petits nanocristaux ont une croissance plus rapide que les plus gros (*cf.* Figure 1.7).

Quand la concentration en monomère diminue du fait de la croissance, la taille critique devient plus élevée que la taille moyenne des nanocristaux et la distribution en taille s'élargit car les nanocristaux les plus petits diminuent voire disparaissent au profit des plus gros. C'est le mûrissement d'Ostwald. Idéalement la synthèse sera stoppée avant cette phase.

1.1.5 Fonctionnalisation de surface des nanocristaux

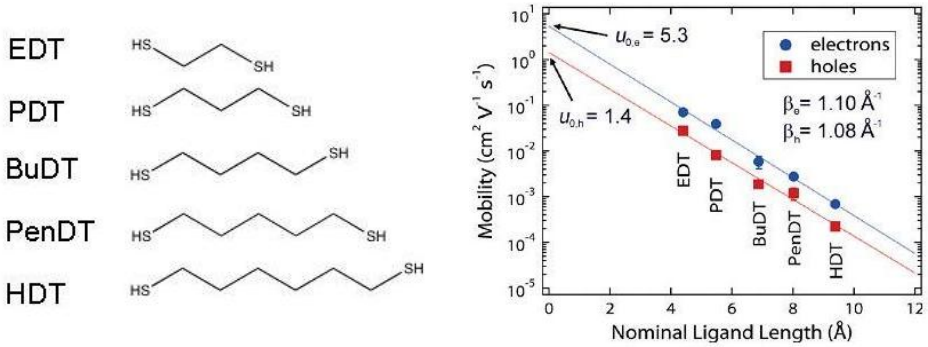
En fin de synthèse les nanocristaux sont entourés de ligands organiques dont la chaine carbonée est longue. La couche de ligands, le plus souvent des acides gras, alkylamines primaires ou phosphines tertiaires, prévient leur agrégation et leur confère leur solubilité. La nature de l'interaction entre le ligand (base de Lewis) et les atomes de la surface du nanocristal (acide de Lewis) est de type liaison de coordination. Les ligands ne sont pas liés de manière covalente aux nanocristaux et peuvent être échangés.

La fonctionnalisation de surface est un des grands enjeux pour l'utilisation des nanocristaux dans des domaines variés. En effet l'échange de ligand aura une influence sur :

- la solubilité des nanocristaux en solution (après échange de ligands il est possible de disperser des nanocristaux dans l'eau en vue d'applications biomédicales),
- l'auto-assemblage : les ligands peuvent exercer un contrôle sur la densité de l'assemblage de NCs en phase liquide et en phase solide,
- les propriétés optiques et électroniques : les ligands jouent un rôle important dans la passivation des états pièges à la surface et peuvent pour cela avoir une influence sur la PL,
- les propriétés de transport de charges : les ligands permettent de moduler le couplage électronique entre les nanocristaux.

En vue de l'utilisation en cellules solaires, il parait approprié de remplacer les ligands possédant de longues chaines carbonées par des petites molécules, ce qui permettrait de diminuer l'espacement entre les différents nanocristaux et d'améliorer la conductivité du film. Cette approche a été largement utilisée avec des NCs de PbSe. Dans beaucoup de publications des ligands bidentates sont utilisés (benzènedithiol [98, 99], éthanedithiol [100, 101]). L'échange de ligand dans le cas des bidentates a lieu après dépot du film de NCs. Une

corrélation entre la longueur des ligands utilisés et la conductivité du film de nanocristaux a été établie par Liu *et al.* [102] *cf.* Figure 1.8.



(a) **(b)**

Figure 1.8 – *a) Différentes molécules ayant pour groupement fonctionnel un thiol; b) mobilité des porteurs de charges en fonction de la longueur du ligand étendu, pour les molécules thiols présentées en a) entourant des NCs de PbSe les FET ont les dimensions suivantes : longueur 10 µm; largeur 1000 µm; épaisseur du film* 20 − 35 nm *[102]*

En effet la mobilité des charges décroit exponentiellement avec la longueur de la chaine alkyle des ligands thiols. La mobilité des charges est calculée grâce à des mesures effectuées sur des transistors à effet de champ (*field effect transistor* – FET) par l'équation suivante :

$$\left.\frac{\partial I_D}{\partial V_G}\right|_{V_{SD}=\text{constant}} = \frac{W \cdot C_{OX} \cdot V_{SD}}{L}\mu_{lin} \tag{1.6}$$

Avec I_D le courant de drain, V_G le courant de grille, V_{SD} la tension source-drain, W la largeur du tunnel, L la longueur, C_{OX} la capacitance par unité de surface de la grille et μ_{lin} la mobilité en régime linéaire.

Les mobilités les plus élevées pour les électrons et les trous sont mesurées pour le ligand le plus court (EDT), elles sont de $0,07$ et $0{,}03\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$ respectivement. Les mobilités les plus faibles sont mesurées pour le ligand le plus long (HDT) et sont deux ordres de grandeur inférieures à celles mesurées pour les films traités par de l'EDT.

Des ligands monodentates sont également employés afin d'augmenter l'efficacité de conversion des cellules solaires (éthanethiol [103], hydrazine [104], méthylamine, pyridine). Ces échanges de ligands sont effectués après dépôt ou bien au cours du dépôt (technique du dépôt couche par couche). Dans le cas des nanocristaux de CdSe des publications font état d'un échange de

ligand en solution avec de la pyridine [105, 106] ou des oligothiophènes [107]. Plus récemment, il a été montré que les ligands organiques pouvaient être remplacés par des ligands inorganiques comme des ions chalcogènes (S^{2-}, Se^{2-}, et Te^{2-}) [108], des complexes moléculaires de chalcogénure ($Sn_2S_6^{4-}$) [109, 110, 111] et de petits anions tel que SCN^- [112]. Ces diverses approches permettent d'augmenter la conductivité du film de nanocristaux.

Cependant, dans le cas de l'échange effectué après dépôt, les films de nanocristaux sont détériorés par l'échange de ligand (apparition de fissure à la surface du film). C'est pourquoi cette étape de dépôt puis d'échange de ligand est répétée de manière successive afin d'obtenir un film recouvert entièrement de nanocristaux.

Dans le cas de ligands monodentates, l'échange de ligand peut être effectué en solution comme par exemple pour la pyridine ce qui permet de s'affranchir de ces problèmes de fissuration des films. Néanmoins, il a été démontré que l'échange effectué avec la pyridine reste très partiel [113].

Les ligands inorganiques sont eux fréquemment préparés à partir de précurseurs métalliques dissous dans de l'hydrazine anhydre. L'hydrazine anhydre(utilisé comme combustible dans les fusées) est un solvant présentant des risques dûs à son caractère exothermique et à sa toxicité.

Les ligands ont une influence très importante sur la mobilité des charges, comme nous l'avons observé (*cf.* Figure 1.8). Nous présentons ici un tableau récapitulant les mesures de la mobilité effectuées pour différents ligands et nanocristaux. Plusieurs techniques existent pour mesurer la mobilité des films de nanocristaux comme les transistors à effet de champ, la photoconductance, l'effet Hall ou le temps de vol (ToF), cependant nous présenterons uniquement celles effectuées en transistors à effet de champ pour pouvoir comparer ces différentes mesures.

NCs	Ligands	Epaisseur du film	Mobilité	Réf.
CdSe	Phénylènediamine	20	0,01	[114]
PbSe	hydrazine	20	2,5	[115]
CdSe	$Sn_2S_6^{4-}$	20-200	0,03	[110]
CdSe	SCN^-	25-130	27 (trous)	[116]
PbS	SCN^-	60	0,33 et 0,13 (trous)	[117]
CdSe	$(NH_2)_2S$	20-40	0,4	[108]
PbSe	1,2-éthanedithiol	20- 35	0,07 et 0,03 (trous)	[102]
PbSe	1,6-hexanedithiol	20- 35	0,0007 et 0,0002 (trous)	[102]
PbSe	hydrazine	80	0,5-1,12	[104]
InP	$Sn_2S_6^{4-}$	24	0,09	[109]
InP	$Sn_2Se_6^{4-}$	24	0,07	[109]

Tableau 1.3 – *Mobilité des charges pour différents ligands et nanocristaux en configuration FET*

Comme les ligands ont un rôle crucial sur le couplage électronique entre NCs et l'assemblage de ceux-ci, ils seront un facteur déterminant de l'efficacité des cellules solaires. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les applications en cellules solaires plus en détail tout en précisant toujours le type de ligand utilisé.

1.2 Cellules solaires à base de nanocristaux

1.2.1 Introduction

L'énergie solaire potentiellement récupérable sur Terre est plus que suffisante pour assurer la consommation en énergie actuelle mondiale. C'est pourquoi cette énergie renouvelable semble des plus prometteuses. Cependant l'utilisation des cellules photovoltaïques est freinée par leur rapport coût/efficacité encore trop faible aujourd'hui. La plupart des cellules photovoltaïques commercialisées sont à base de silicium. Ce matériau est utilisé uniquement lorsqu'il est très pur et nécessite un traitement complexe et coûteux. L'introduction de nanocristaux semi-conducteurs dans la filière photovoltaïque permettrait de dépasser un certain nombre de verrous technologiques et de diminuer les coûts de fabrication des cellules photovoltaïques grâce au dépôt par voie liquide. Dans cette partie nous discuterons des diverses approches pour réaliser des cellules solaires à base de nanocristaux, de leur principe de base et de l'état de l'art sur le sujet.

1.2.2 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Quel que soit le type de cellule solaire étudié certaines caractéristiques déduites du tracé du courant recueilli aux bornes de la cellule en fonction de la tension permettent de connaître son efficacité. Nous allons les présenter dans la sous-partie suivante.

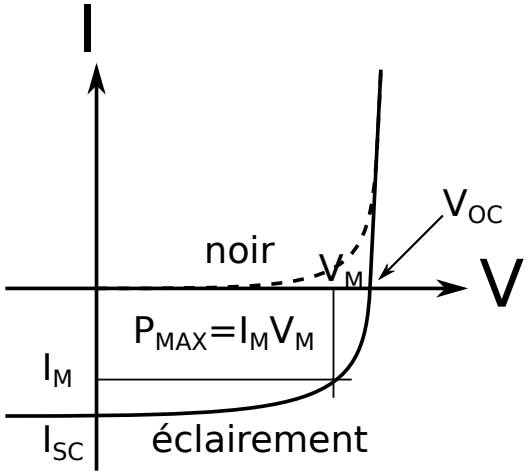


Figure 1.9 – *Spectre $I(V)$ d'une cellule solaire dans le noir et sous éclairement*

Dans le noir, la cellule photovoltaïque n'est traversée par aucun courant,

jusqu'à ce que le potentiel excède une valeur seuil correspondant au potentiel de circuit ouvert (V_{OC}), la caractéristique de la cellule dans le noir correspond à celle d'une diode. Lorsque la cellule est éclairée, elle est traversée par un courant, ce qui se traduit sur la courbe $I(V)$ par un déplacement vers le bas d'une valeur correspondant au courant de court-circuit (I_{SC}).

Le courant de court-circuit I_{SC} est le courant maximum que l'on peut obtenir avec la cellule, il augmente généralement avec l'intensité d'illumination, dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs de charge.

Le potentiel en circuit ouvert V_{OC} correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes quand le circuit est ouvert, c'est le potentiel maximum que peut générer la cellule solaire. Le V_{OC} dans les cellules organiques est dépendant de la position des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur. Le V_{OC} est affecté par les pertes de porteurs de charge aux électrodes, mais aussi par la morphologie de la couche active et par la qualité des interfaces couche active – électrode.

I_{max} et V_{max}, représentent le point de fonctionnement qui permet d'extraire la puissance maximale de la cellule P_{max}. A partir de ces valeurs, on peut calculer le facteur de forme (FF – *Fill Factor*).

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} \tag{1.7}$$

Plus la valeur du facteur de forme est élevée, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant I_{SC} tant que $V < V_{OC}$ et de celle d'une source idéale de tension pour $I > I_{SC}$. Dans le cas limite ou FF tend vers 1, la puissance extraite de la cellule est maximale.

Le rendement de conversion en puissance η est défini comme le rapport entre la puissance maximale de la cellule sur la puissance incidente, c'est-à-dire la puissance de la source de lumière (P_{ill}).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ill}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{ill}} \tag{1.8}$$

L'efficacité d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard utilisée pour les tests en cellules solaires : AM 1.5 simule le spectre solaire. Cette source a une densité de puissance de $1000\,\mathrm{W/m^2}$ et correspond à une élévation du soleil de 48,2° au dessus de l'horizon.

Le rendement quantique externe (EQE – *External Quantum Efficiency*) est le rapport entre le nombre d'électrons récupérés par le circuit externe et le nombre de photons incidents.

1.2.3 Cellules solaires à base de nanocristaux de type Schottky

Les cellules solaires de type Schottky à base de nanocristaux sont probablement celle de conception la plus simple (du point de vue de la mise en œuvre et de l'architecture de la cellule) [118]. Ces cellules sont composées d'une couche active à base de nanocristaux de type p déposée sur une électrode transparente, par exemple un substrat de verre recouvert d'ITO (*Indium Tin Oxide*), et recouverte d'une électrode métallique évaporée à sa surface. Il y a une courbure de bande à l'interface entre le métal et le semiconducteur de type p, les électrons du métal sont transférés dans cette zone de courbure de bande. La migration des porteurs a lieu jusqu'à ce que les niveaux de Fermi s'égalisent. Dans la couche active, une zone de déplétion est crée (zone appauvrie en trous). Lorsqu'on éclaire une cellule solaire de type de Schottky :

1. la lumière peut être absorbée par le métal. Il y a génération de trous dans le métal : c'est la photoémission. Cette contribution est faible par rapport aux deux suivantes ;
2. les photons sont absorbés dans la zone de déplétion. Il y a génération d'un exciton, puis séparation de celui-ci dans cette même zone ;
3. les photons sont absorbés au cœur de la couche active. Il y a génération d'exciton, puis ceux-ci diffusent vers la zone de dépélétion pour que la paire électron-trou soit dissociée.

Pour ces trois contributions, la dernière étape est la diffusion des porteurs de charges jusqu'aux électrodes pour y être collectés. Pour que les charges soient extraites dans ce type de cellule, la mobilité de chaque charge doit être supérieure à $\phi_{\text{built-in}}/d^2$ où d est l'épaisseur de la couche active, $\phi_{\text{built-in}}$ *cf.* Figure 1.10-d.

Les cellules de type Schottky présentent plusieurs avantages : un dépôt direct à partir de la solution, le courant de court-circuit peut atteindre des valeurs élevées si des nanocristaux couvrant une large part du spectre solaire sont utilisés. Ce type de structure comporte aussi certains inconvénients : l'absorption de la lumière a lieu majoritairement du coté de l'électrode d'ITO, les charges doivent diffuser à travers une grande partie du film avant d'atteindre la jonction [118, 119]. Pour extraire efficacement les charges le film de nanocristaux doit posséder une large zone de déplétion. Mais il y a également le problème de la V_{oc} limitée par la barrière de potentiel, ce qui fait que celle-ci reste faible.

Les premières cellules de type Schottky à base de nanocristaux ont été reportées dans la littérature quasi-simultanément par le groupe de Nozik [101]

et par celui de Sargent [98]. Ces deux groupes ont réalisés des cellules à base de nanocristaux de PbSe, fabriquées en boite à gants sous atmosphère inerte. Pour réaliser une couche active suffisamment conductrice, un échange des ligands de surface des nanocristaux a été effectué. Les ligands d'origine sont remplacés par de petites molécules beaucoup plus conductrices (par exemple l'éthanedithiol). Pour réaliser cet échange tout en conservant une couche de nanocristaux dense, la méthode du dépôt couche par couche est utilisée. Un cycle de cette méthode comporte les étapes suivantes : trempage du substrat dans une solution de nanocristaux puis rinçage, suivi d'un trempage dans une solution de nouveaux ligands encore suivi d'une étape de rinçage. Ce cycle est répété le nombre de fois nécessaire pour obtenir l'épaisseur de couche active souhaitée (dans le cas du *dip-coating*), il est également possible d'effectuer des *spin-coatings* successifs dans le même ordre. Le groupe de Sargent a obtenu un rendement de 1,1 % sous éclairement AM 1.5 pour une couche active d'épaisseur de 200 à 250 nm et pour une électrode de 0,1 cm^2. Le groupe de Nozik *et al.* fait état d'un rendement de 2,1 % sous éclairement AM 1.5 pour une couche active d'épaisseur de 200 à 280 nm et pour une électrode de 0,1 cm^2 (*cf.* 1.10).

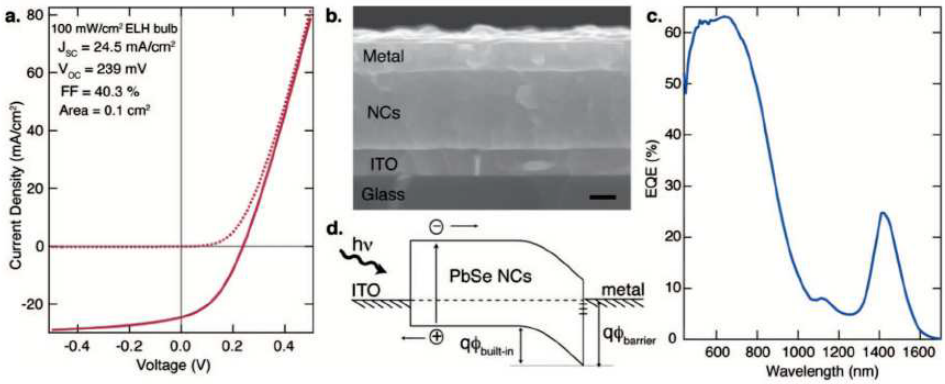


Figure 1.10 – *a) Courbe I(V) de la cellule dans le noir et sous illumination ; b) image MEB en coupe de la cellule ; c) courbe EQE ; d) schéma de la structure de bande du dispositif [101]*

La meilleure efficacité obtenue est de 4,57 % sous éclairement AM 1.5 pour une électrode de 4 mm^2 par le groupe de Alivisatos [120]. Cette cellule est à base de nanocristaux de PbSe avec le benzènedithiol comme ligand d'échange.

Un élément important dans les travaux sur les cellules de type Schottky est l'étude de l'ingénierie de bandes. En effet selon le travail de sortie du

métal et les niveaux énergétiques des nanocristaux, l'extraction des charges sera induite par l'écart énergétique des bandes et sera favorisée ou inhibée selon le métal d'électrode choisi.

1.2.4 Cellules solaires hybrides organique/inorganique

Principe

Dans les cellules hybrides organiques/inorganiques, les nanocristaux sont en contact avec un polymère π-conjugué. Cette hétérojonction provoque une séparation des charges photo-générées [121]. Ainsi l'électron va être transféré vers le composant de plus grande affinité électronique tandis que le trou va être transféré sur le composant de plus bas potentiel d'ionisation. Ces cellules peuvent également être entièrement organiques cependant les nanocristaux présentent l'avantage d'absorber le rayonnement solaire sur un large spectre. Et cette gamme d'absorption peut facilement être modifiée en variant la taille ou la stœchiométrie des nanocristaux utilisés.

Les différentes étapes de la conversion lumière-électricité dans une cellule à hétérojonction (en volume ou planaire) sont les suivantes (Figure 1.11) :

- absorption des photons par la couche active ;
- diffusion des excitons jusqu'à une interface entre le composant accepteur et donneur d'électrons ;
- dissociation des excitons à l'interface des deux composants
- transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes ;
- collecte des porteurs de charges aux électrodes.

A chacune de ces étapes correspondent des pertes et limitations d'origine diverses qui tendent à diminuer les rendements de conversion.

Absorption des photons Dans les dispositifs à base de polymères conjugués, seule une petite fraction de la lumière est absorbée (du fait du large *gap* des polymères d'environ 2 eV). Avec l'ajout de nanocristaux, il est possible d'adapter le *gap* de ceux-ci (du fait de leur propriété de confinement quantique) pour absorber le maximum de radiation solaire.

Diffusion de l'exciton Le cas idéal est lorsque 100 % des excitons photogénérés atteignent une interface entre un composant donneur d'électrons et accepteur d'électrons pour se dissocier. Si la taille des domaines donneurs ou accepteurs excède la distance que peut parcourir l'exciton (dont la longueur de diffusion est de l'ordre de 10 à 20 nm selon le matériau dans le cas des polymères conjugués), l'exciton se désexcitera via des processus radiatifs ou

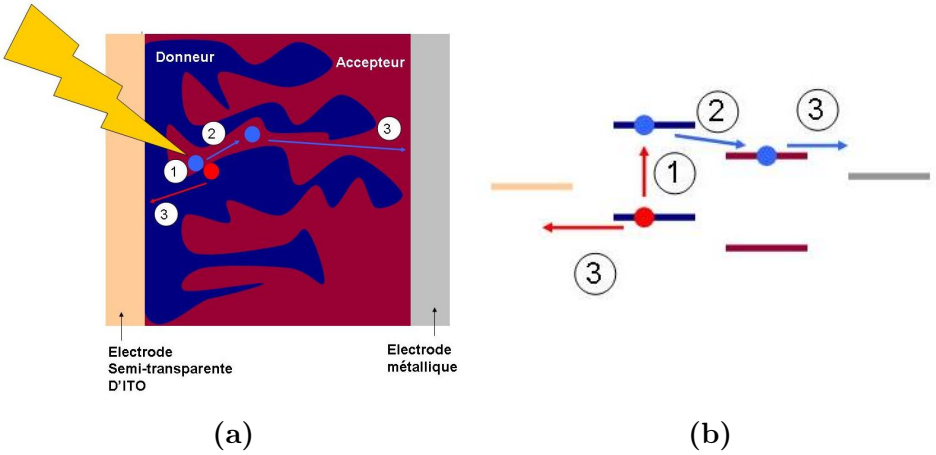


Figure 1.11 – *a) Représentation schématique d'une cellule à jonction p-n en volume ; b) diagramme d'énergie illustrant les étapes de conversion de la lumière en électricité : (1) génération d'un exciton (ici dans le matériau donneur), (2) dissociation de l'exciton en un électron (en bleu) et un trou (en rouge) par transfert d'un électron sur le composé accepteur, (3) transport des charges*

non-radiatifs. C'est pourquoi par la suite nous effectuerons des tests en cellules hybrides à hétérojonction en volume. La morphologie idéale d'une telle hétérojonction est un réseau interpénétré des différents composés donneur et accepteur conduisant à des tailles de domaines donneur ou accepteur de l'ordre de la longueur de diffusion. Donc la probabilité qu'un exciton crée soit dissocié est plus importante que dans le cas des cellules à hétérojonction planaire.

Dissociation de l'exciton La dissociation de l'exciton en porteurs de charges libres à lieu à l'interface des composés donneur et accepteur, mais également à l'interface semi-conducteurs organiques/électrodes métallique. Ce processus est en compétition avec la désexcitation radiative ou non radiative de l'exciton.

Transport des porteurs de charges L'efficacité du transport de charges est affectée par la mobilité des charges au sein du matériau (donneur ou accepteur) et par des phénomènes de recombinaisons durant l'intervalle de temps nécessaire au transport de charges vers les électrodes. Dans le cas des films de nanocristaux le transport a lieu par saut (*hopping*), c'est un phénomène activé thermiquement et qui donne lieu à des mobilités d'électrons de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-6}\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$ dans des films de CdSe entourés de

TOPO [122]. Comme indiqué dans le paragraphe 1.1.5, l'échange de ligand permet d'améliorer ces valeurs de mobilité. Dans le cas de films de polymères, le transport des trous est également activé thermiquement et les mobilités des trous pour le P3HT sont de l'ordre de 10^{-1} à $10^{-4}\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$. Ces valeurs de mobilité sont fortement influencées par la masse molaire du polymère et par la morphologie du film déposé [121].

Dans le cas des cellules à hétérojonction en volume, le transport de charges dépend fortement du couplage entre les deux phases constituant le matériau hybride, il est donc influencé par l'organisation supra-moléculaire de ces deux composés et par leurs morphologie.

Au sein de la cellule hybride, le transport de charge est limité par la présence d'impasses (*dead ends*). En effet dans l'hétérojonction en volume, l'interpénétration des domaines donneur et accepteur n'est pas suffisante. Il faut également un chemin de percolation des domaines pour que les charges puissent parvenir aux électrodes. Or dans des systèmes réels, la percolation n'est pas idéale. Il existe toujours des chemins dans chacun des domaines (donneur ou accepteur) qui ne permettent pas le transport des charges jusqu'aux électrodes. Ce sont des impasses dans lesquelles les charges sont piégées et finissent par se recombiner.

Collecte des porteurs de charges aux électrodes Les porteurs de charges sont extraits à la jonction entre la couche active et les électrodes. Les deux électrodes doivent présenter des travaux de sortie adaptés aux matériaux donneur et accepteur. Des limitations peuvent apparaître au niveau de la cathode dont l'oxydation impose une barrière à l'extraction des électrons [123].

Dans les cas d'hétérojonction hybride l'intérêt de l'introduction des nanocristaux est lié à la possibilité d'ajuster les niveaux d'énergie HOMO et LUMO facilement en modifiant leur taille ou leur composition. Cependant nous voyons que de nombreux facteurs peuvent limiter l'efficacité de la cellule. Nous présenterons par la suite les cellules solaires présentant des rendements intéressants déjà parues dans la littérature et essayerons de nous inspirer de ces exemples.

Cellules solaires hybrides organique/inorganique à hétérojonction planaire

L'efficacité record a été obtenue par Klem *et al.* [124] en 2012 pour une cellule à base de PbS ou le ligand d'origine est échangé par la butylamine et le matériau accepteur utilisé est le PCBM (*cf.* Figure 1.12). Le rendement record de 5,2% a été obtenu sous éclairement AM 1.5 avec une électrode de

3,1 mm^2. Les cellules présentant le meilleur rendement ont de plus été traitées avec de l'acide formique. Une couche de BCP (bathocuproine) a également été déposée à l'interface entre la couche active et l'électrode métallique d'aluminium afin de bloquer les trous [125].

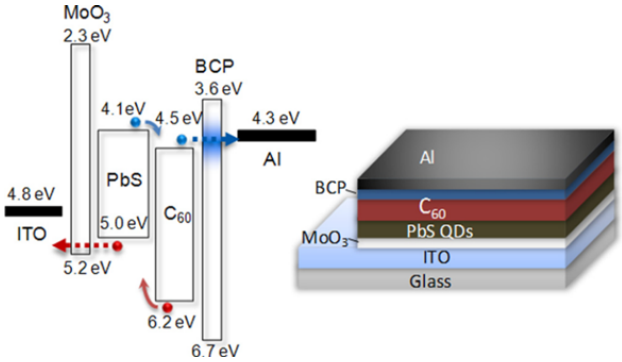


Figure 1.12 – *A gauche diagramme d'énergie pour des nanocristaux de PbS ayant un* gap *de 0,9 eV, à droite schéma de la cellule solaire [124]*

Récemment des cellules hybrides à hétérojonctions planaires à base de nanocristaux non toxiques (ici CZTS et $CuInS_2$) ont été réalisées [126, 127]. Le groupe de Meissner [126] a réalisé des cellules à partir de nanocristaux de $CuInS_2$ ayant un rendement de 0,07 % sous éclairement de 80 mW/cm^2. Et dans le cas de Saha *et al.* [127], ces cellules consistent en un film de CZTS déposés par *spin-coating* suivi du *spin-coating* d'une solution de pyridine dans l'acétonitrile. Ces étapes sont répétées jusqu'à l'obtention d'un film de nanocristaux d'une épaisseur suffisante. Puis le PCBM est également déposé par *spin-coating*. Cette cellule a conduit à des rendements maximum de 0,9 %.

Cellules solaires hybrides organique/inorganique à hétérojonction en volume

Les premières cellules hybrides à base de nanocristaux (NCs) de CdSe et de polymères conjugués sont les résultats de travaux de Greenham, Peng et Alivisatos [10] qui en 1996 testent des mélanges de nanocristaux sphériques de CdSe et de CdS avec du MEH-PPV afin d'étudier les propriétés de photoluminescence et de photoconductivité. Leurs résultats montrent qu'en présence de nanocristaux de CdSe la fluorescence du polymère peut être partiellement inhibée du fait d'un transfert de charge à l'interface des deux matériaux. Le taux de nanocristaux dans ces composites doit être élevé puisque la plus forte extinction de la photoluminescence et le meilleur rendement de conversion photovoltaïque (de l'ordre de 0,1 %) sont obtenus pour une fraction massique

en nanocristaux de 90 %. A ce taux, les nanocristaux forment une phase continue (réseau de percolation)dans la couche active et assurent le transport des électrons jusqu'à la cathode. Les auteurs démontrent également que les ligands de synthèse ont un effet isolant et qu'ils doivent être échangés par un ligand plus court (ici pyridine) pour améliorer les propriétés de la cellule.

En 2002 le groupe d'Alivisatos [128] fabrique les premières cellules solaires à base de P3HT régio-régulier et de nano-bâtonnets de CdSe (7 nm × 60 nm) de rendement 1,7 % sous AM 1.5 pour une couche active d'épaisseur 200 nm et de surface active 3 mm^2. L'intérêt de l'utilisation de nanocristaux de forme allongée repose sur l'amélioration du transport de charges. En effet le transport des électrons au sein de film de nanocristaux à majoritairement lieu par saut (*hopping*). Dans le cas de nano-bâtonnets, la longueur de ceux-ci (60 nm dans ce cas) est proche de l'épaisseur du film, alors le transport des électrons est majoritairement dû à la conduction de bande. D'autres types de structures anisotropiques, comme des tétrapodes de CdSe, ont également été utilisés dans des cellules solaires à hétérojonction en volume. Avec des tétrapodes de CdSe mélangés à du poly(p-phénylène vinylène), des rendements de 2,8 % ont été atteints sous éclairement AM 1.5 pour une surface active de 0,045 cm^2 [129]. Les performances de ces cellules sont également améliorées en augmentant l'ordre dans la couche active. Une des méthodes employées est l'utilisation de composite polymère-nanocristaux en greffant le polymère à la surface du nanocristal [107, 130, 131]. Cette méthode a été utilisée par Ren *et al.* [12] pour atteindre des rendements moyens de 3,2 % sous éclairement AM 1.5 pour des hybrides à base de P3HT et de CdS. L'intéret principal de ces travaux est d'utiliser des nanocristaux de CdS a la place de nanocristaux de CdSe, ce qui permet d'augmenter sensiblement la tension de court-circuit.

Ce même rendement record de 3,2 % a également été atteint en utilisant un copolymère à faible *gap* de thiophène-benzothiadiazole et des nanocristaux tétrapodes de CdSe. Un rendement certifié de 3,13 % a été obtenu sous éclairement AM 1.5 pour une surface active de 0,11 cm^2 (*cf.* Figure 1.13).

Des cellules hybrides à hétérojonctions en volume à base de matériaux de type chalcopyrite ont également été réalisées. Dans le cas de Yue *et al.* [66], un mélange de nanocristaux de $CuInS_2$ et de MEH-PPV est utilisé. Ces cellules conduisent à des rendements de 0,0068 % sous éclairement AM 1.5 (lorsqu'elles sont traitées avec du 4-tert-butylpyridine). Plus récemment (au cours de cette thèse) des efficacités plus importantes (de l'ordre de 0,3 % sous éclairement AM 1.5 ont été obtenues par Yang *et al.* [133] pour des systèmes à base de $CuInSe_2$:P3HT.

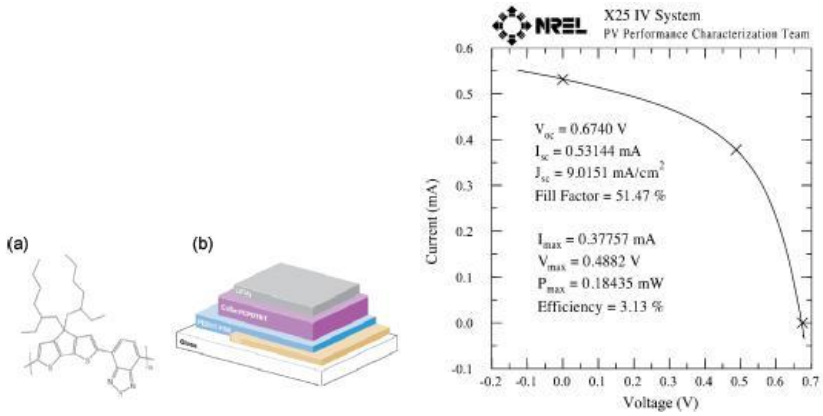


Figure 1.13 – *a) Structure moléculaire du PCPDTBT ; b) schéma de la cellule photovoltaïque [132] ; et à droite caractéristique de la cellule solaire certifiée par l'institut NREL*

Cellules solaires hybrides ternaire Les principaux avantages de l'utilisation des nanocristaux pour la fabrication des cellules solaires sont : une mobilité plus importante des électrons dans les nanocristaux que dans les matériaux polymères, la possibilité d'adapter facilement (en variant la taille ou la stœchiométrie des nanocristaux) le *gap* des NCs au spectre solaire afin d'absorber le plus de rayonnement possible. Cependant, le transport des électrons jusqu'à l'électrode peut être inhibé à cause de pièges à la surface des NCs. Une solution envisageable est donc d'utiliser des composés ternaires, dans lesquels les nanocristaux absorberaient le rayonnement du spectre, participeraient à la dissociation des excitons, mais n'assureraient pas forcément le transport des charges. Une telle approche a été présentée par Rauch *et al.* [134] pour une utilisation en photo-détecteur. Le groupe de Nogueira [135] a employé des systèmes ternaire à base de poly(9,9-n-dihexyl-2,7-fluorenilenevinylene-2,5-thienylenevinylene(PFT)/CdSe/PCBM et constaté une augmentation du photo-courant et un changement de la morphologie de la couche active. L'efficacité record de 3,05 % a été obtenue par Fu *et al.* [136] pour un système à base de CdSe:P3HT:PCBM pour une hétérojonction en volume sous éclairement AM 1.5 pour une surface active de 0,1 cm^2. Pour ce type de système il est cependant plus cohérent de regarder l'amélioration obtenue par l'ajout de NCs que la seule efficacité de la cellule solaire. L'ajout de nanocristaux a permis dans ce cas d'augmenter la densité de courant récupérée et la tension de circuit ouvert. D'autres groupes ont également étudié des systèmes ternaires du point de vue des changements morphologiques et de l'amélioration des performances de la cellule solaire après ajout de nanocristaux [46, 137, 138].

Un tableau résumant les différentes cellules hybrides étudiées dans la lit-

térature est présenté ci-dessous (Tableau 1.4). Comme les niveau HOMO et LUMO des différents composés de la cellule hybride sont également d'une importance cruciale (la dissociation des excitons a lieu à l'interface entre des composés de la cellule hybride et cette dissociation dépend de l'alignement des niveaux d'énergie des différents composés), nous présenterons également un schéma récapitulant les différents niveaux d'énergie des composés fréquemment utilisés dans les cellules solaires hybrides *cf.* Figure 1.14.

Couche active	Surface active (cm^2)	Efficacité sous éclairement AM 1.5 (%)	Ref.
P3HT:PCBM	0,19	4,9	[139]
P3HT:NCs de CdSe (sphériques)	0,08	2,0	[140]
P3HT:nanobatonnets de CdSe	0,045	2,6	[11]
P3HT:nanobatonnets de CdS	0,1	2,9	[141]
MDMO-PPV:tétrapodes de CdSe	0,045	2,8	[129]
PCPDTBT:tétrapodes de CdSe	0,11	3,1	[132]
MEH-PPV:NCs de $CuInS_2$	-	0,007	[142]
PEDOT:PCBM:NCs de $CuInS_2$	0,05-0,06	0,07	[126]
P3HT:NCs de CdSe:PCBM	0,1	3,05	[136]

MDMO-PPV : poly(2-méthyloxy-5-(3',7'-diméthyloctyloxy)-p-phenylenevinylène)
P3HT : poly(3-hexylthiophène)
PCPDTBT : poly(2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta(2,1-b ;3,4b)dithiophène)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))

Tableau 1.4 – *Séléction de cellules hybrides et leurs efficacités*

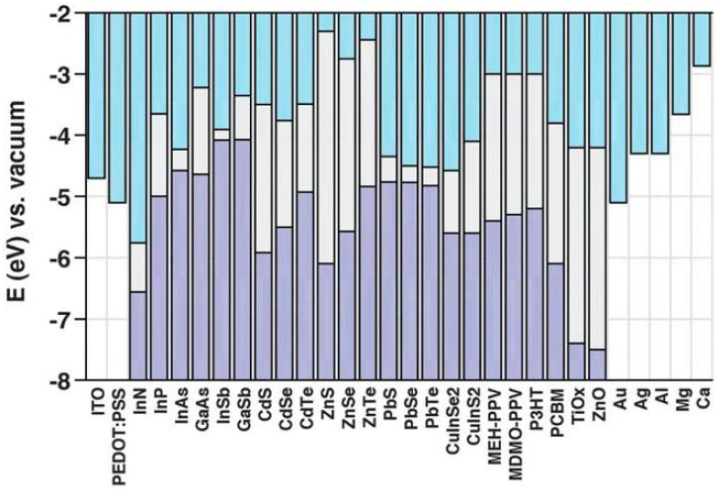


Figure 1.14 – *Niveau d'énergie de différents matériaux fréquemment utilisés dans les cellules solaires hybrides et les photodétecteurs [121]*

Dans notre cas nous utiliserons par la suite du P3HT et du PCBM. Les niveaux d'énergie du P3HT dépendent de sa régio-régularité et de sa masse moléculaire. Les valeurs des niveaux d'énergie peuvent ainsi varier de quelques centaines de meV, comme nous le présentons dans le schéma ci-dessous. Les valeurs des niveaux d'énergies considérés seront de $-3{,}2\,\text{eV}$ et de $-5{,}1\,\text{eV}$ pour la LUMO et la HOMO du P3HT respectivement [143, 136, 144]. Pour le PCBM, les niveaux d'énergie considérés seront $-4{,}2\,\text{eV}$ et $-6{,}4\,\text{eV}$ pour la LUMO et la HOMO respectivement [136, 126].

Toutes ces études montrent l'avantage d'utiliser des nanocristaux et l'intérêt d'avoir un bon contrôle de la morphologie de la couche active pour l'amélioration des performances, ainsi que le bénéfice retiré de l'échange de ligand.

Chapitre 2

Synthèses, caractérisations et fonctionnalisation de nanocristaux

2.1 Synthèse chimique et caractérisations de nanocristaux de $CuInS_2$

2.1.1 Synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$

En vue d'applications en cellules solaires, nous avons besoin de quantités importantes de nanocristaux. De plus comme un batch ne saurait suffire aux divers tests en cellules solaires, il est nécessaire d'avoir une synthèse robuste et reproductible. Nous avons porté notre choix sur une synthèse par *heating-up*, ce qui élimine des facteurs de non-reproductibilité liés à des changements subtils dans les paramètres d'injection. Nous utiliserons une synthèse avec du dodécanethiol comme ligand, solvant et précurseur en soufre, qui nous permet d'avoir un rendement de synthèse élevé (*cf.* Chapitre 1). Des caractérisations optiques, structurales et électrochimiques seront par la suite effectuées pour chaque synthèse.

La synthèse utilisée a été reportée par Li *et al.* [29], les précurseurs cationiques sont l'iodure de cuivre et l'acétate d'indium et hormis le DDT il n'y a pas d'autre ligand utilisé. La synthèse se fait sous atmosphère inerte (flux d'argon), les réactifs sont dégazés sous vide primaire et portés à 100 °C afin de dissoudre les précurseurs cationiques dans le DDT (sous forte agitation). Enfin lorsque le milieu est homogène, on le porte à la température de réaction (230 °C). La rampe de montée en température est contrôlée précisément par un régulateur PID (proportionnel intégral dérivé). A la fin de la synthèse, les

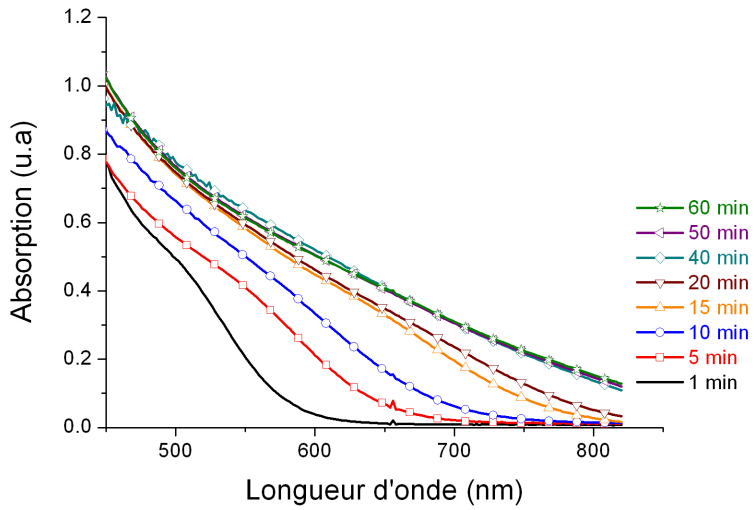
nanocristaux sont purifiés par précipitation des particules, puis re-dispersés dans le chloroforme, le toluène ou l'ortho-dichlorobenzène. Cette réaction a également été effectuée à plus grande échelle puisque les quantités des divers précurseurs ont été multipliées par 4. Les détails expérimentaux sont donnés plus loin dans ce chapitre (*cf.* § 2.4).

2.1.2 Caractérisations optiques (UV-Vis, PL)

Des études en absorption UV-Vis ont été effectuées sur les nanocristaux en solution pour suivre leur croissance et le décalage de la bande interdite associée.

Un large épaulement ainsi qu'une plus faible absorption vers les grandes longueurs d'onde sont observés (*cf.* Figure 2.1). L'absence de pic excitonique, qui a été reportée précédemment dans la littérature [68], peut provenir de différentes origines ou d'une combinaison de celles-ci. Elles sont les suivantes : large distribution en taille, présence de nombreux états *intra-gap*, distribution de la stœchiométrie des NCs [65]. Cependant, même si en spectroscopie d'absorption UV-Vis il n'est pas possible d'observer clairement un pic excitonique, un décalage du spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes est bien observé au cours de la réaction.

Des informations sur le *gap* et les niveaux d'énergie *intra-gap* peuvent être obtenues à partir d'études de photoluminescence. Un même volume de solution est prélevé pour chaque aliquot et est dilué dans le même volume de solvant (ici chloroforme), la concentration est donc identique à 10 % près, nous pouvons donc observer les variations d'intensité de PL (*cf.* Figure 2.2). Ici dès les premières minutes de chauffage à 230 °C, un pic de photoluminescence apparait. Le signal atteint un maximum d'intensité au bout de 15-20 min de chauffage. Au départ le spectre de PL (*cf.* Figure 2.2) est composé de trois pics, un à haute énergie à 680 nm (le pic le plus marqué), un à 720 nm et un pic de plus faible intensité à 810 nm. Après 5 min de chauffage, l'intensité de fluorescence augmente, et le spectre ne présente plus que les deux pics vers 720 nm et 810 nm. L'intensité de ce dernier pic continue d'augmenter avec le temps de chauffage (10 min). Enfin au bout de 15 min, seul le pic de plus basse énergie persiste et il se décale vers des énergies encore plus basses. De plus lorsque le chauffage continue au-delà de 20 minutes, l'intensité de photoluminescence diminue sans que le pic ne soit décalé en énergie. Des résultats similaires ont été observés pour des synthèses utilisant les mêmes précurseurs mais dans un mélange DDT-octadécène comme solvant [33]. De plus il a été démontré dans ces travaux et des travaux antérieurs [55, 78, 34] que la largeur des pics de PL ainsi que le fait d'observer plusieurs pics ne peut être relié à une large distribution en taille.



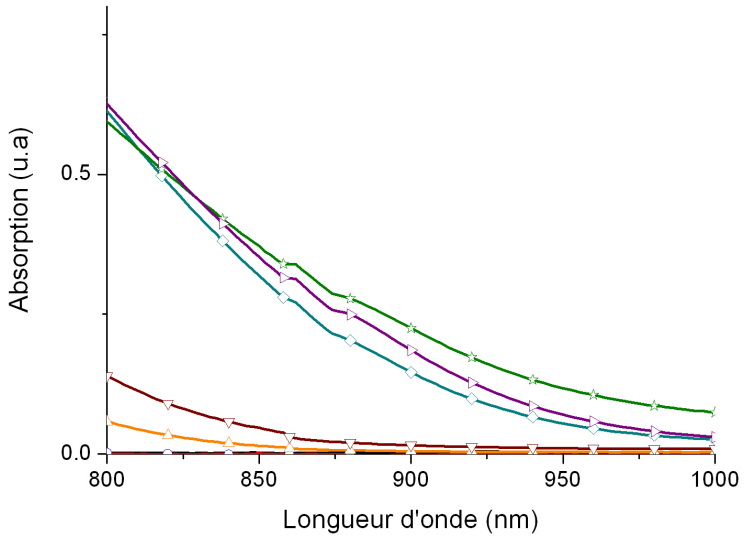


Figure 2.1 – *Spectre d'absorption UV-Vis d'aliquots prélevés au cours de la synthèse* ×4

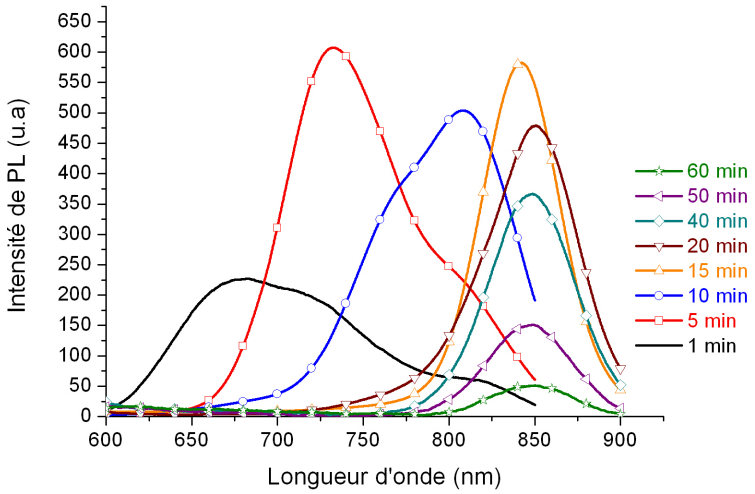


Figure 2.2 – *Spectres de photoluminescence d'aliquots prélevés au cours de la synthèse x4 ; longueur d'onde d'excitation : 450 nm*

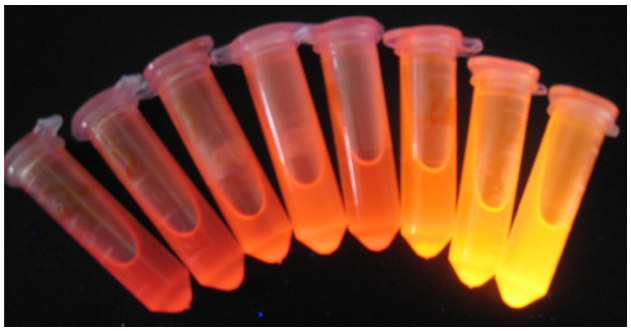


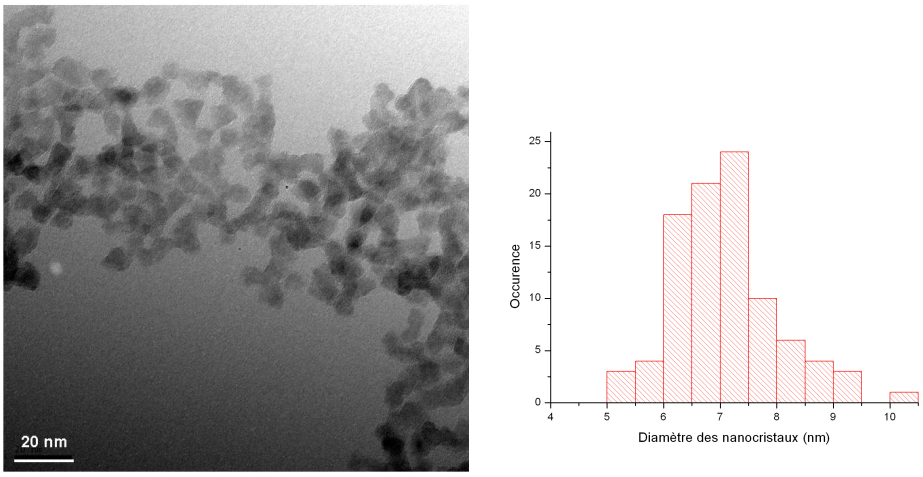
Figure 2.3 – *Nanocristaux de $CuInS_2$ de différentes tailles éclairés sous lampe UV*

2.1.3 Caractérisations structurales (MET, XRD, EDX)

Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'avoir accès à la taille, à la forme et à la polydispersité des nanocristaux de manière directe.

Pour les nanocristaux de taille comprise entre 5 et 10 nm (*cf.* Figure 2.4), les nanocristaux tendent à s'agréger (structure de type collier de perles, qui a été reportée pour d'autres synthèses utilisant des alkylthiols en tant que précurseur en soufre [133]). Au bout de 60 minutes de synthèse les nanocristaux sont trop gros pour que le ligand DDT (qui comporte une chaine alkyle de seulement 12 carbones) puisse jouer pleinement son rôle de stabilisation des NCs. Le diamètre des nanocristaux pour ce batch est de $7,4 \pm 1$ nm.



(a) **(b)**

Figure 2.4 – *a) Image MET de nanocristaux de $CuInS_2$ de 7,4 nm obtenus après 60 min de chauffage à 230°C ; b) histogramme de dispersion en taille des nanocristaux (mesure effectuée sur 85 particules*

Pour les nanocristaux de plus petites tailles, nous n'observons pas d'agrégation (*cf.* Figure 2.5). La taille moyenne des nanocristaux ayant un spectre de PL à 822 nm est de 2,5 nm. Il est cependant difficile de déterminer la taille des NCs avec précision car les NCs sont observés avec un faible contraste.

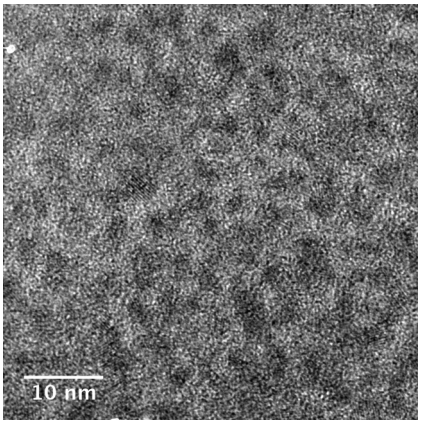


Figure 2.5 – *Image MET de nanocristaux de $CuInS_2$ après 30 min de chauffage à 230°C et une heure de chauffage à 100°C*

Mesures par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous permet d'avoir accès à la structure cristalline des nanocristaux formés, de connaitre la taille des cristallites et le paramètre de maille de la structure cristalline observée.

Les mesures présentées ici ont été réalisées au Service Général des rayons X du CEA Grenoble sur un diffractomètre PHILIPS X'PERT. Les paramètres du diffractomètre ainsi que la préparation de l'échantillon sont spécifiés par la suite *cf.* § 2.5.1. Les différentes mesures de diffraction des rayons X sont réalisées pour des longueurs d'ondes différentes (au service des SGX : $\lambda = 1{,}789\,01$ Å ou $\lambda = 1{,}541\,78$ Å et à l'ESRF : $\lambda = 0{,}774$ Å). C'est pourquoi, par la suite, nous présenterons tous les spectres de rayons X avec une unité indépendante de l'énergie q (en Å^{-1}) où q est défini par l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda} \tag{2.1}$$

Avec 2θ : angle de diffusion, λ longueur d'onde de la source utilisée

Pour plus de confort de lecture, nous préciserons toutefois la source utilisée et afficherons une seconde échelle en unités d'angle de diffusion.

Etude de la structure cristallographique Comme il l'a été expliqué auparavant (*cf.* § 1.1.2), il n'est pas évident de différencier la structure tétragonale de la structure cubique. En effet seul un pic de Bragg centré à 1,27 Å^{-1} (soit $2\theta = 17{,}9°$ pour une source de cuivre), d'une intensité de 12,5 % différencie la structure tétragonale ordonnée de la structure zinc blende cubique

désordonnée.

Mais si nous calculons le facteur de structure pour une structure tétragonale dans laquelle existe un désordre positionnel (à partir de 10 % d'atomes d'indium sur des sites de l'atome de cuivre et 20 % d'atomes de cuivre sur des sites de l'atome d'indium), nous nous rendons compte que l'intensité de pic caractéristique tend vers zéro. De même une déficience en cuivre ou en indium contribue également à atténuer fortement ce pic caractéristique de la phase tétragonale.

Taille des cristallites En plus d'informations sur la structure cristallographique, la diffraction des rayons X donne également accès à la taille moyenne des cristallites. L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en fonction de l'angle 2θ est liée à la fois à la taille des cristallites et au gradient de paramètres de maille. Ici, nous faisons l'hypothèse que l'effet du gradient de paramètres de maille est négligeable devant celui de la taille. Pour confirmer cette hypothèse nous calculerons la taille des cristallites pour des pics ayant des valeurs de q très différentes : si cette taille ne varie pas ou peu en fonction de q alors notre hypothèse sera justifiée.

La taille des cristallites est calculée pour chaque pic de diffraction à partir de la formule de Scherrer (*cf.* équation (2.2)).

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{2.2}$$

Avec K : constante de Scherrer, B largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians), θ : angle de Bragg (en radians).

Par la suite nous utiliserons $K = 1$ comme valeur de constante. Cette constante dépend de la forme des cristaux obtenus mais également de la mesure de la largeur à mi-hauteur et de la distribution en taille des cristallites [145]. La valeur de K choisie introduit des erreurs sur la taille mesurée des cristallites qui seront prise en compte dans notre barre d'erreur par la suite.

Résultats Nos échantillons présentent une large bosse de diffusion vers $q = 1{,}4\,\text{Å}^{-1}$. Ce pic est probablement du à la présence d'une phase organique désordonnée. Pour éliminer cette phase, l'échantillon est recuit à 300 °C pendant 3 heures sous vide (*cf.* Figure 2.6).

La taille des nanocristaux a été mesurée par la méthode de Scherrer pour des spectres ajustés par la méthode de Rietveld, *cf.* § 2.5.1 (en considérant les deux structures possibles cubique et tétragonale). La taille obtenue est $6,9 \pm 1$ nm dans tous les cas. Il n'y a donc pas coalescence des nanocristaux à 300 °C. Nous pouvons donc étudier le diffractogramme après recuit à 300 °C.

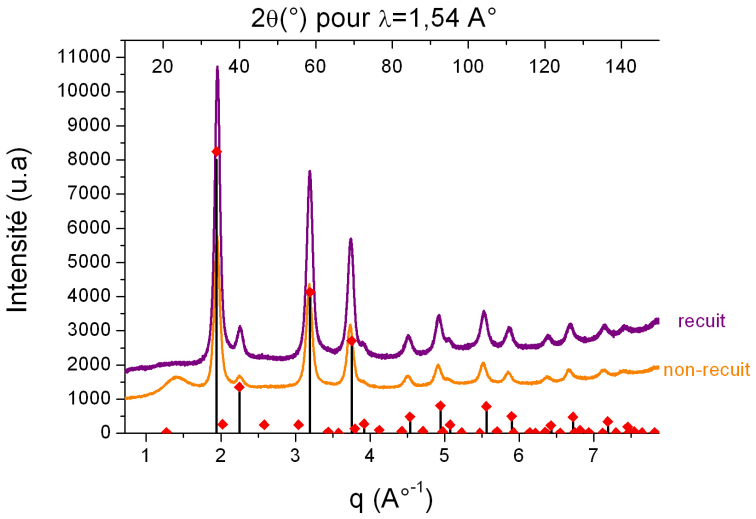


Figure 2.6 – *Spectre de diffraction de nanoparticules avant et après recuit pour enlever le pic lié à l'organique, les traits noirs sont relatifs à la structure cubique de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-001-8517) et les losanges rouges sont relatifs à la structure tétragonale de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-002-6388)*

Dans le cas du spectre après recuit, la bosse de diffusion à $q = 1{,}4\,\text{Å}^{-1}$ a disparu, cela confirme notre hypothèse concernant son origine (phase organique). Nous pouvons à présent observer que le spectre ne présente pas le pic caractéristique de la phase tétragonale ordonnée. La structure des nanocristaux est donc cubique ou tétragonale désordonnée. Elle peut également présenter, comme le montre le calcul du facteur de structure *cf.* équation (2.10), une déficience en cuivre ou en indium.

De plus, après un ajustement par la méthode de Rietveld, nous avons mesuré la taille donnée par la largeur à mi-hauteur de chaque pic présent dans le spectre : cette taille ne varie pas en fonction de la valeur de q (*cf.* Tableau 2.1). L'hypothèse que l'effet du gradient de paramètre de maille est négligeable devant l'effet de la taille est bien vérifiée.

Position du pic en 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille des cristallites (nm)
27,625	1,321	6,9
32,013	1,335	6,9
45,929	1,394	6,9
54,463	1,443	6,9
57,104	1,461	6,9
67,005	1,539	6,9
73,960	1,607	6,9
76,223	1,632	6,9
85,087	1,743	6,9
91,649	1,843	6,9
102,678	2,056	6,9
109,506	2,226	6,9
111,842	2,293	6,9
121,646	2,636	6,9
129,728	3,026	6,9
132,634	3,200	6,9
146,1	4,411	6,9

Tableau 2.1 – *Taille des cristallites déterminées pour chaque pic en fonction de la formule de Scherrer*

Détermination de la stœchiométrie : analyse dispersive en énergie (EDX : *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*) et par analyse thermogravimétrique (ATG)

La composition élémentaire des nanocristaux joue un rôle important sur les propriétés structurales et électroniques obtenues. En effet le semi-conducteur peut être dopé p ou n selon le rapport Cu/In, ce qui changerait grandement son comportement au sein de la cellule photovoltaïque. La connaissance de la composition du nanocristal est donc primordiale et peut être connue par mesure en analyse dispersive en énergie. Cependant l'analyse EDX ne nous permet pas d'avoir accès à la stœchiométrie complète des nanocristaux car le soufre est également présent dans le ligand à la surface des nanocristaux. La teneur en soufre dans les nanocristaux est donc surévaluée lors des mesures EDX (*cf.* Figure 2.7). Mais une information plus complète sur la composition peut être obtenue en complétant ces données par des mesures ATG qui permettent de déterminer la quantité de ligand présente à la surface des nanocristaux et donc par conséquent de distinguer la quantité de soufre présente en surface de celle présente dans les nanocristaux.

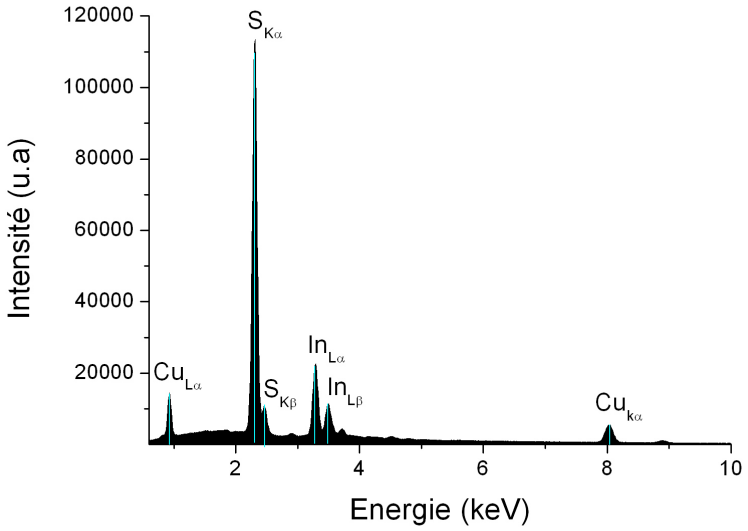


Figure 2.7 – *Analyses EDX de particules riches en indium*

Pour une même synthèse, nous observons une évolution de la stœchiométrie des nanocristaux en fonction du temps. En début de synthèse les NCs sont riches en cuivre, et s'enrichissent en indium tout au long de la réaction (*cf.* Tableau 2.2).

Ce phénomène a été observé pour une synthèse très similaire par Zhong *et al.* [24]. Une explication possible de celui-ci est que le cuivre ayant une plus forte réactivité avec le DDT comparé à l'indium, les premières particules formées seront effectivement plus riches en cuivre. Puis au cours de la réaction comme l'indium est ensuite en excès par rapport au cuivre, il continue d'intervenir dans la croissance des particules et celles-ci s'enrichissent en indium.

Temps de chauffage à 230 °C (min)	Ratio Cu/In
15	2,05
30	1,60
60	0,78

Tableau 2.2 – *Rapport moyen de Cu/In en fonction du temps de chauffage à 230°C*

2.1.4 Caractérisation des niveaux d'énergies par électrochimie

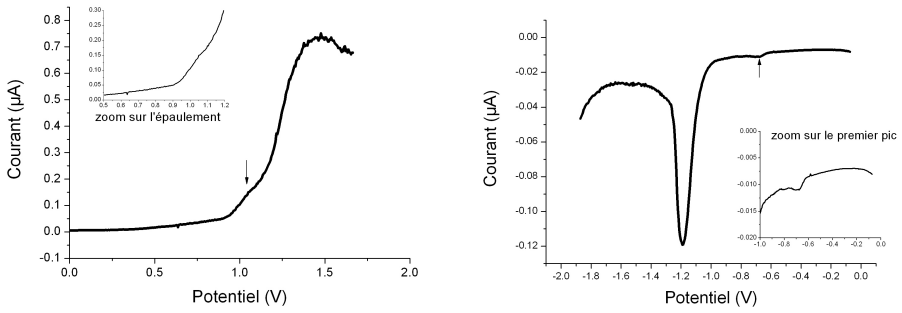
Les valeurs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO peuvent être déterminées par des méthodes électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique (CV) et la voltammétrie différentielle pulsée (DPV) [146, 147]. Jusqu'à présent le problème rencontré lors de mesures électrochimiques de systèmes ternaires est la faible intensité du courant mesuré, qui est parfois comparable en intensité au bruit du solvant. Nous présenterons uniquement les courbes effectuées en DPV acquises à une vitesse de $10\,\mathrm{mV{\cdot}s^{-1}}$, bien que les espèces étudiées aient également été mesurées en CV (un bon accord est obtenu sur les mesures avec les différentes méthodes en prenant la valeur du potentiel d'oxydation et de réduction au niveau du point d'inflexion de la courbe en CV et du maximum du pic en DPV), *cf.* § 2.5.3.

La littérature fait état d'études indiquant un effet de confinement quantique [133, 24, 142, 66], bien que les valeurs absolues des niveaux d'énergie mesurées ne soient pas toutes en accord selon les différents groupes.

Pour obtenir la valeur des niveaux HOMO et LUMO à partir des potentiels redox mesurés, nous utiliserons la formule suivante :

$$\begin{aligned} E_{HOMO} &= -(4,8 + E_{\text{ox pic}})\ \text{eV} \\ E_{LUMO} &= -(4,8 + E_{\text{red pic}})\ \text{eV} \end{aligned} \tag{2.3}$$

Avec −4,8 eV comme valeur redox du couple ferrocène/ferricenium par rapport au niveau du vide [148].



(a) **(b)**

Figure 2.8 – *Spectres DPV pour des nanocristaux de 7 nm entourés de DDT, électrolyte : EMI, électrode de travail en platine de diamètre 1,9 mm a) en oxydation ; b) en réduction*

Les niveaux d'énergie sont mesurés pour le même échantillon qu'auparavant c'est à dire des nanocristaux de 7 nm de diamètre et de stœchiométrie $Cu_{0,8}In_{1,1}S_2$. L'intensité des pics observés en réduction est plus faible qu'en oxydation (cela sera également le cas après échange de ligand et ce phénomène est aussi observé dans la littérature). Les niveaux HOMO et LUMO mesurés sont −5,89 eV et −4,11 eV respectivement, ce qui correspond à un *gap* de 1,78 eV (*cf.* Figure 2.8). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature par Zhong *et al.* [24]. La différence observée avec les résultats de Radychev *et al.* [142] pourrait provenir du fait que les nanocristaux mesurés dans ce cas ont une structure cristalline différente (de type wurtzite) ou une stœchiométrie différente (comparaison des niveaux d'énergies *cf.* Figure 2.9). Cependant ces résultats sont à considérer avec précaution, car comme le ligand DDT à caractère isolant, nous récupérons un courant très faible. De plus il est à noter que la stœchiométrie des nanocristaux doit probablement avoir une influence sur les niveaux d'énergie comme cela a été démontré par Antony *et al.* dans le cas de couche mince de $CuInS_2$ [149]

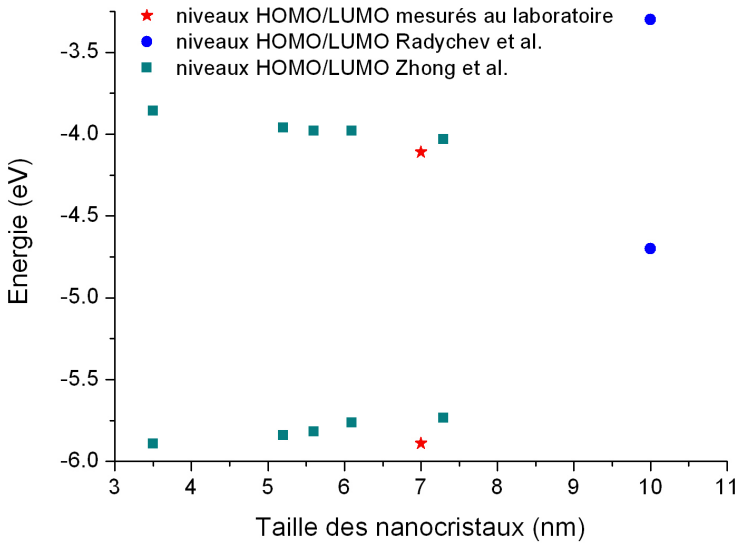


Figure 2.9 – *Niveaux HOMO et LUMO des nanocristaux en fonction de leurs tailles (étoiles rouges : mesures effectuées au laboratoire ; ronds bleus foncés : mesures de Radychev* et al.*; carrés bleus-verts : mesures de Zhong* et al.*)*

2.1.5 Synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ avec le ligand tert-butylthiol

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 1.1.5, les ligands avec une longue chaine alkyle sont isolants et ne permettent pas d'obtenir une bonne mobilité des porteurs de charges au sein du film de nanocristaux. Les propriétés des films de nanocristaux entourés de ce type de ligands seront donc détériorées. Nous avons donc souhaité utiliser un ligand plus court en remplacement du DDT. Le ligand utilisé est le 2-méthyl-2-propanethiol, plus communément appelé tert-butylthiol. Il présente une structure branchée (trois chaines de 2 carbones) qui permet une bonne stabilisation des nanocristaux en solution colloïdale. Le point d'ébullition de ce ligand est de 65 °C. Il est très odorant et est utilisé dans les gaz. Ce composé est donc à utiliser avec précaution et tout le matériel contaminé avec du tert-butylthiol sera traité avec du brome-méthanol afin de neutraliser l'odeur qui pourrait s'en dégager.

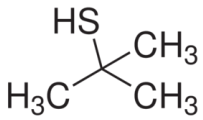
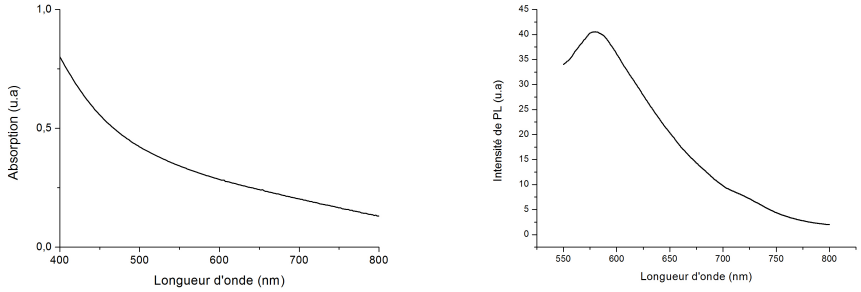


Figure 2.10 – *Schéma du ligand tert-butylthiol*

La synthèse utilisée est une modification de la synthèse précédente *cf.* § 2.4. Les mêmes quantités de précuseurs cationiques sont utilisées. Le tert-butylthiol est utilisé comme ligand et précurseur en soufre, il est en excès (5 mL) et de l'octadécène est utilisé comme solvant (10 mL). Cette synthèse a lieu sous atmosphère inerte (argon) par *heating-up*. Les conditions de cette synthèse sont détaillées plus loin (*cf.* § 2.4).

Le spectre d'absorption est similaire à celui observé pour les nanocristaux de $CuInS_2$ précédents, il ne présente pas de pic excitonique clairement défini. Le spectre de PL présente un pic à une longueur d'onde de 578 nm (décalé vers les plus faibles longueurs d'ondes par rapport aux NCs synthétisés dans du DDT) (*cf.* Figure 2.11)

Le spectre de diffraction des rayons X (*cf.* Figure 2.12) présente les pics relatifs aux phases $CuInS_2$ cubique ou tétragonale. La taille des nanocristaux a été mesurée par la méthode de Scherrer après ajustement de Rietveld. La taille obtenue est de $4,6 \pm 0{,}7$ nm.



(a) **(b)**

Figure 2.11 – *Spectre d'absorption UV-Vis (a) et spectre de PL (b) des nanocristaux synthétisés avec du tertbutylthiol*

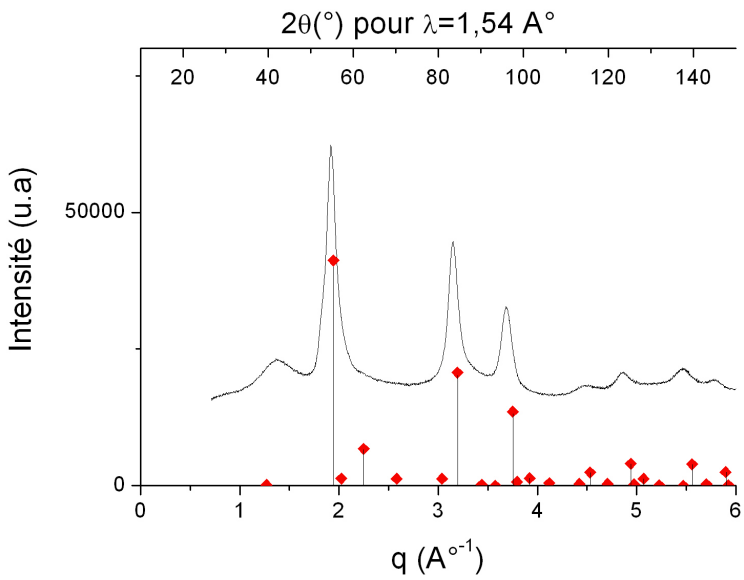


Figure 2.12 – *Spectre de diffraction de nanocristaux entourés de tert-butylthiol, les traits noirs sont relatifs à la structure cubique de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-001-8517) et les losanges rouges sont relatifs à la structure tétragonale de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-002-6388)*

Cete nouvelle synthèse nous permet bien d'obtenir des NCs de $CuInS_2$ de structure cubique ou tétragonale de $4,6 \pm 0{,}7$ nm. Par la suite une étude *in situ* sera effectuée pendant la croissance de ces NCs pour voir en quoi elle diffère de la synthèse classique que nous utilisons.

2.1.6 Conclusion

Dans ce sous-chapitre, nous avons détaillé la synthèse de briques de base nécessaires à la réalisation des cellules solaires : les nanocristaux. Nous avons essayé de les caractériser de la manière la plus complète possible car la taille et la stœchiométrie des nanocristaux influent de manière importante sur leurs propriétés optoélectroniques. Nous avons de plus constaté qu'il est difficile d'exercer un contrôle simultané sur la taille et la stœchiométrie car les nanocristaux au début de leur croissance sont riches en cuivre et au cours de leur croissance tendent à s'enrichir en indium.

2.2 Etude de la croissance de nanocristaux de $CuInS_2$ par mesures *in situ* de diffraction des rayons X à l'ESRF

Dans le domaine des nanoparticules, de nombreuses synthèses ont été réalisées permettant un contrôle précis de la taille, de la structure et de la forme. Dans le cas des nanocristaux de type II-VI, plusieurs groupes décrivent des mécanismes de croissance en se basant sur des études *ex situ* [150], qui peuvent conduire à des artefacts et réduisent le temps de résolution qu'il est possible d'obtenir puisqu'il faut effectuer des prélèvements, d'autres utilisent la spectrométrie d'absorption UV-Vis [92, 96], en se basant sur le pic d'absorption. Dans notre cas, il n'est pas possible d'utiliser la spectrométrie UV-Vis en l'absence de pic excitonique clairement défini. Une technique peu utilisée pour suivre la synthèse *in situ*, et intéressante dans notre cas, est la diffraction des rayons X [151]. Nous nous sommes donc focalisés sur l'étude *in situ* de la croissance des nanocristaux de $CuInS_2$ par diffraction des rayons X. Nous présenterons d'abord des généralités sur la configuration de l'expérience et le traitement des données, puis nous étudierons plus en détails certains paramètres susceptibles d'influencer la nucléation et la croissance.

2.2.1 Configuration de l'expérience réalisée au synchrotron et des mesures petits angles réalisées à l'INAC

Configuration de l'expérience au synchrotron

Les mesures ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne ID01. Une énergie incidente de 16 keV ($\lambda = 0{,}774$ Å) a été utilisée tout au long des diverses expériences. Le détecteur utilisé est un Maxipix 512×512 pixels (où un pixel correspond environ à 0,006° en 2θ). La solution étudiée est placée dans un capillaire en verre borosilicate (tube de Lindemann) de 1 mm de diamètre intérieur et de 1/100 mm d'épaisseur de parois. La mesure est effectuée par transmission dans une géométrie dite de Scherrer. Nous avons eu la possibilité d'enregistrer des spectres aux grands q (0-7 Å) et aux petits q (0-0,4 Å)permettant des analyses WAXS et SAXS. Au cours de la mesure, la température de l'échantillon pouvait varier grâce à un four (*Linkham Heating Stage*) dans lequel l'échantillon est placé (*cf.* Figure 2.13). La précision du four est de ±1 °C et la température maximale est de 600 °C.

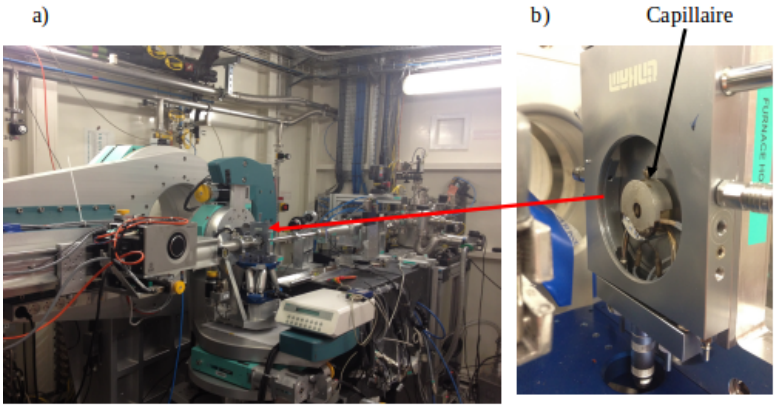


Figure 2.13 – *a) Photo de l'ensemble du dispositif de mesures avec indiqué par la flèche rouge le four à l'intérieur duquel est situé l'échantillon ; b) four avec indiqué la position du capillaire à l'intérieur de celui-ci*

Configuration de l'expérience SAXS au service général des rayons X

Des mesures complémentaires de celles réalisées à l'ESRF aux petits angles ont été réalisées au service général des rayons X de l'INAC avec l'aide de A. Degeyer.

Une longueur d'onde de $\lambda = 1{,}5418$ Å (correspondant à une source de cuivre) a été utilisée tout au long des expériences aux petits angles effectuées en laboratoire. Le détecteur utilisé est placé à une distance de 1,80 m et est un détecteur à gaz bidimensionnel de 150 mm × 150 mm. Au cours de la mesure, la température de l'échantillon a pu être variée grâce à un porte-échantillon chauffant pour capillaire (gamme de température : 25 - 80 °C ; précision de chauffage : ±0,2 °C).

Soustraction du solvant

L'intensité totale détectée au cours des mesures effectuées (SAXS et WAXS) est en réalité composée de plusieurs termes. Il est nécessaire d'en soustraire certains pour obtenir l'information pertinente sur les nanocristaux. Dans notre cas l'intensité diffusée peut se décomposer en trois termes :

$$\Delta N = \Delta N_{cap} + \Delta N_{sol} + \Delta N_{NCs}$$

Avec ΔN_{cap} : intensité diffusée par le capillaire, ΔN_{sol} : intensité diffusée par la solution, ΔN_{NCs} : le signal issu des nanocristaux (celui qui nous intéresse principalement).

Une mesure du solvant est donc effectuée pour différentes températures (température ambiante, 100 °C et 230 °C) en mode SAXS et WAXS. Ces mesures de solvant sont déjà soustraites de tous les spectres présentés par la suite.

2.2.2 Croissance de $CuInS_2$, influence du temps de dissolution des précurseurs

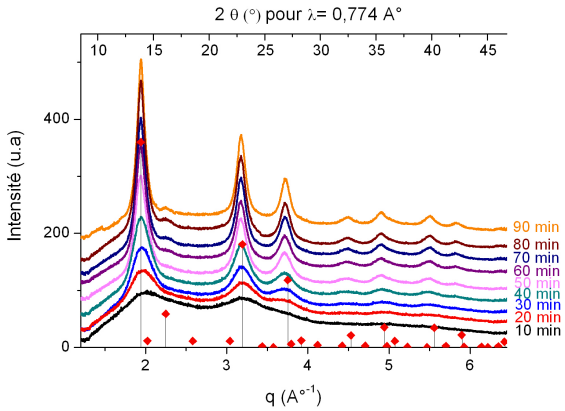
Lors de la synthèse des nanocristaux, nous avons remarqué que le temps de dissolution des précurseurs (chauffage à 100 °C), sans induire la formation de cristallites (en WAXS aucun signal n'est observable), était un facteur déterminant pour la taille des nanocristaux. Nous allons suivre la synthèse de nanocristaux dans les mêmes conditions de préparation excepté pour le temps de dissolution des précurseurs qui sera de 30 minutes dans un cas (temps minimum pour que les précurseurs soient correctement dissous et qu'une solution translucide soit obtenue) et d'une heure dans l'autre cas. Il est à noter que la configuration de l'expérience diffère de la synthèse usuelle. En effet dans le cas des études menées au synchrotron : la géométrie du réceptacle contenant la solution est un capillaire de 1 mm de diamètre tandis que la synthèse de routine a lieu dans un ballon de 100 mL ; l'agitation de la solution n'est pas possible dans le capillaire tandis que la synthèse de routine a lieu sous une forte agitation ; et de plus, le système de chauffage n'est pas rigoureusement identique. En fin de synthèse la taille des nanocristaux diffère pour les deux types de synthèses. Cette étude synchrotron nous permet donc d'observer l'influence des paramètres dans des conditions données. Cependant les tendances dégagées ne devraient pas varier selon la configuration de l'expérience.

Etude WAXS

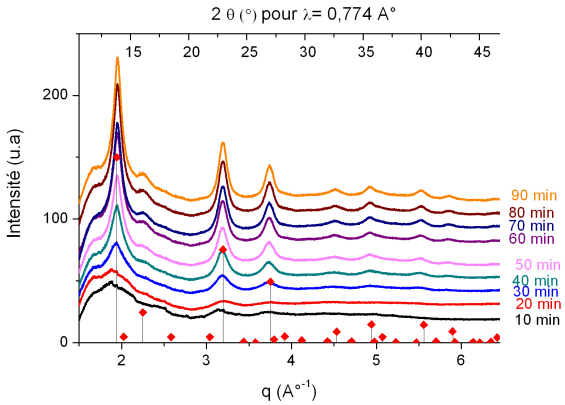
Les spectres de diffraction des rayons X sont enregistrés toutes les 10 minutes, lorsque la température de croissance des nanocristaux est atteinte (230 °C). La taille des cristallites est mesurée pour chaque pic de diffraction de la Figure 2.14 à partir de la formule de Scherrer et la valeur moyenne pour les différents pics est reportée dans le Tableau 2.3. De plus le paramètre de maille dans le cas de la structure cubique a été déterminé par un ajustement de Le Bail.

Le batch synthétisé à partir de précurseurs préchauffés seulement 30 minutes conduit à la formation de nanocristaux de tailles légèrement supérieures. Cette différence en taille est observable dès 30 minutes de chauffage à 230 °C (pour des temps plus court il est difficile de déterminer précisément

la largeur à mi-hauteur du pic, car celui-ci n'est pas encore suffisamment bien défini en terme d'intensité. Ici la résolution de l'appareil limitera la taille mesurable des cristallites à une taille maximum, le minimum mesurable est défini par l'intensité jusqu'à laquelle il est possible d'effectuer une



(a)



(b)

Figure 2.14 – *Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles à 230°C, les traits noirs sont relatifs à la structure cubique de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-001-8517) et les losanges rouges sont relatifs à la structure tétragonale de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-002-6388) : a) solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure (synthèse A) ; b) solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant 30 minutes (synthèse B)*

Temps de chauffage à 230 °C (min)	Taille des cristallites synthèse A (nm)	Tailles des cristallites synthèse B (nm)
30	$2,2 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,5$
40	$2,4 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,6$
50	$4,3 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,6$
60	$4,3 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,7$
70	$4,2 \pm 0,6$	$5 \pm 0,7$

Tableau 2.3 – *Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de chauffage*

pseudo-Voigt fiable sur un pic fortement aplati.).

Un ajustement de Le Bail a été effectué pour la structure cubique. Les valeurs du paramètre de maille ainsi que la cohérence de l'ajustement (ou *fit*) sont précisées dans le Tableau 2.4. La vitesse de croissance n'influe pas sur le paramètre de maille des nanocristaux.

Temps de chauffage à 230 °C (min)	Préchauffage 60 min		Préchauffage 30 min	
	Paramètre de maille a (Å)	Cohérence du *fit*	Paramètre de maille a (Å)	Cohérence du *fit*
30	5,5875	0,0575	5,5986	0,0261
40	5,5953	0,0998	5,5921	0,0238
50	5,6075	0,0910	5,5839	0,0550
60	5,6079	0,0860	5,5874	0,0166

Tableau 2.4 – *Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de chauffage pour un système cubique*

Etude SAXS

Peu d'informations liées aux mesures SAXS pendant la croissance des nanocristaux ont pu être extraites des données synchrotron, en effet les mesures étaient effectuées sur un trop petit intervalle en q pour pouvoir observer des oscillations pour les spectres en $\log(I) = f(\log(q))$. La configuration de la manipulation était faite pour favoriser un suivi aux grands angles permettant toutefois d'effectuer des mesures SAXS mais pas de manière optimale. Nous avons effectué des mesures complémentaires au service général des rayons X de l'INAC avec l'aide d'A. De Geyer.

La Figure 2.15 nous permet de déterminer la forme des nanocristaux. La droite en q^4 montre que les nanocristaux sont de forme sphérique. Cependant leur taille déterminée (*cf.* Figure 2.16) à partir d'un diagramme de Porod ($Iq^4 = f(q)$) et celui de Guinier ($\ln(I) = f(q^2)$), non seulement diffèrent notablement entre elles (respectivement 1,32 nm et 0,85 nm), mais sont aussi bien en dessous des tailles évaluées en WAXS par l'analyse de Scherrer (3,5 nm de rayon). Il est probable qu'avant purification de la solution d'autres objets soient présents en solution (de petites tailles – de l'ordre du nanomètre ou inférieur – et non cristallins) et influent sur les courbes observées.

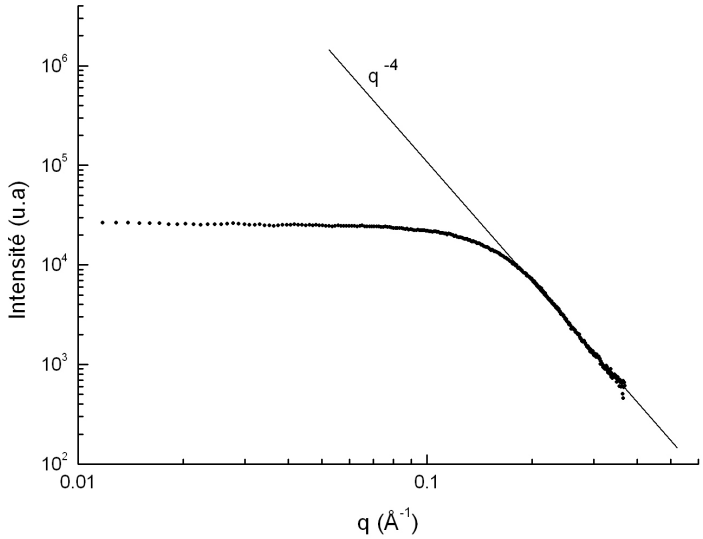
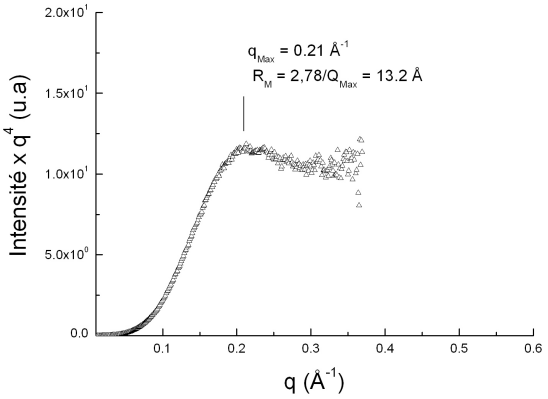
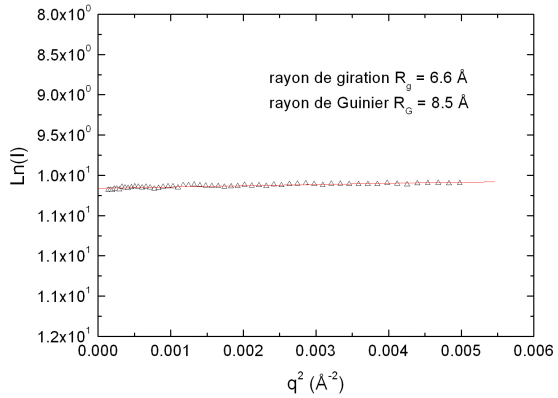


Figure 2.15 – *Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles* $\log(I) = f(\log(q))$ *à 230°C d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure, puis chauffé pendant une heure à 230°C et non purifiés.*



(a)



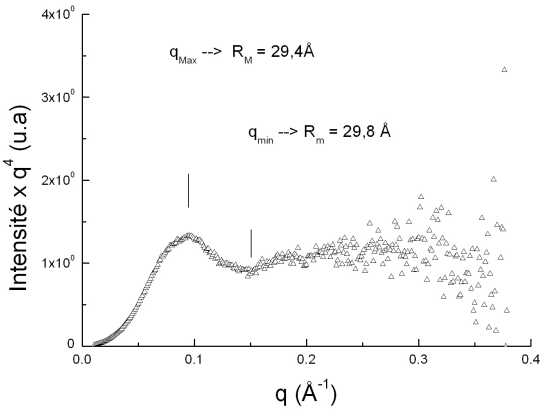
(b)

Figure 2.16 – *Spectre de diffraction des rayons X aux petits angles à 230°C : d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure, puis chauffé pendant 60 minutes à 230°C sans purification après synthèse : a) spectre de Porod (R_M est le rayon maximum* cf. *§2.5.2) ; b) spectre de Guinier*

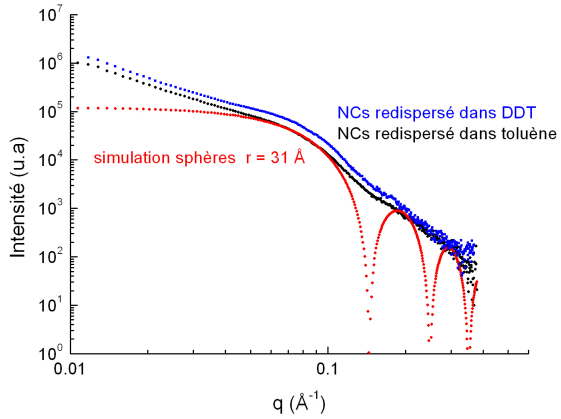
Après précipitation des nanocristaux puis redispersion de ceux-ci dans un solvant approprié (ici dodécanethiol ou toluène) les mêmes mesures SAXS sont effectuées (*cf.* Figure 2.17).Le spectre en log log est moins idéal en ce qui concerne la forme des nanocristaux. De plus, nous notons que par rapport à la simulation de sphères de 3,1 nm il y a une large divergence aux petits angles, ce qui pourrait indiquer la présence d'objets très gros (supérieurs à 10 nm et non cristallins). Cependant l'estimation de la taille grâce aux méthodes de Guinier et Porod donne des valeurs cohérentes avec ce qui a été mesuré en WAXS (mesures effectuées : Porod : 2,94 nm et Guinier : 3,01 nm). Nous avons donc bien la confirmation qu'avant purification la solution contient des nanocristaux mais également un mélange de précurseurs non consommés ou partiellement dégradés qui diffusent.

Ainsi la taille des nanocristaux peut être déterminée par SAXS et est cohérente avec celle mesurée en WAXS mais uniquement après précipitation et redispersion des nanocristaux. Ce qui permet d'enlever les résidus organiques issus de la synthèse.

Afin d'éliminer la divergence aux petits angles, nous avons mesurés en SAXS des nanocristaux ayant subit un échange avec des ligands inorganiques ici le ligand DDT est remplacé par S^{2-} *cf.* § 2.3. Dans ce cas, les nanocristaux ne sont plus solubles dans le même type de solvant et par conséquent nous pouvons supposer que les objets de tailles supérieures que nous observions restent insolubles dans ce nouveau solvant qu'est le formamide.

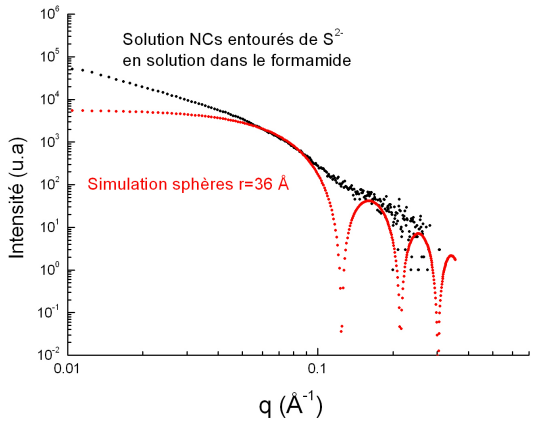


(a)

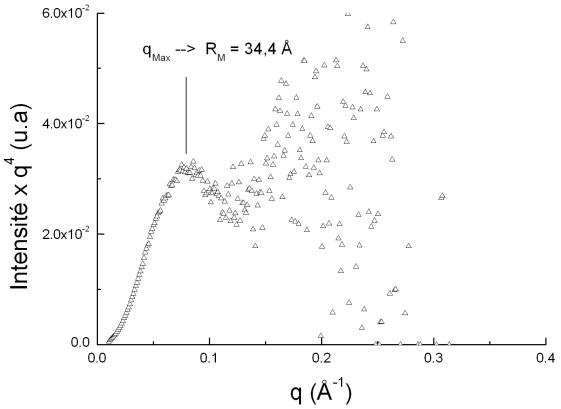


(b)

Figure 2.17 – *Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles à 230°C : d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure, puis chauffé pendant 60 minutes à 230°C, puis purification de la solution (précipitation des NCs par ajout d'un non solvant au mélange, puis redispersion des NCs dans un solvant choisi) : a) spectre en représentation de Porod-Krattky (R_M est le rayon maximum* cf. *§2.5.2) ; b) spectre $I = f(q)$ en échelle logarithmique*



(a)



(b)

Figure 2.18 – *Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles à 230°C : d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure, puis chauffé pendant 60 minutes à 230°C, puis les ligands d'origine ont été échangés par des ligands inorganiques : a) spectre $I = f(q)$ en échelle logarithmique, b) spectre en représentation de Porod-Krattky (R_M est le rayon maximum* cf. *§2.5.2)*

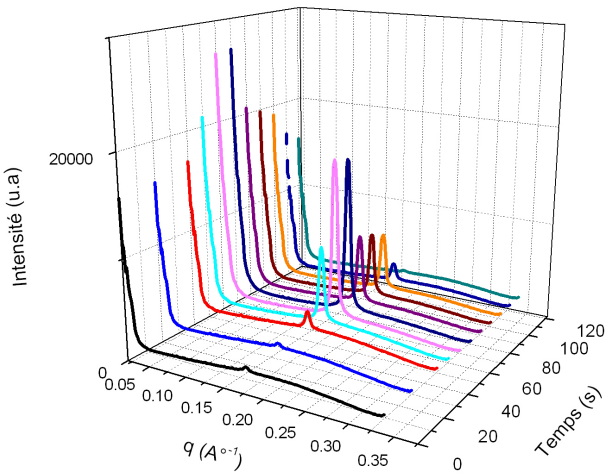
Après ces nouvelles mesures SAXS (*cf.* Figure 2.18), la taille mesurée des NCs augmente pour un même batch par rapport à ceux mesurés auparavant (*cf.* Figure 2.17). Ce phénomène s'explique par le fait que les ligands d'origine inorganique participent à la diffusion, contrairement aux ligands organiques. L'augmentation de taille observée de 5-6 Å en diamètre peut correspondre à l'ajout d'une couche d'ions S^{2-} ou d'une double couche S^{2-}/Na^{+} à la surface des NCs. De plus nous constatons toujours une large divergence aux petits angles. Lors des étapes de purification il y a peut être agglomération d'une partie des NCs.

Les spectres SAXS enregistrés au synchrotron nous permettent également de mettre en exergue des différences au niveau des solutions avant chauffage à 230 °C, qui sont liées au temps de dissolution des précurseurs. Lors de la préparation des échantillons pour le synchrotron, les précurseurs sont chauffés à 100 °C pendant un temps déterminé (ici 30 minutes ou une heure), puis ils sont placés dans un capillaire. Lorsque la solution passe de 100 °C à la température ambiante, il y a gélification de la solution (dans les deux cas). Un phénomène similaire a été observé par Tang *et al.* [152]. Les capillaires sont de nouveau chauffés à 100 °C au synchrotron avant de commencer la réaction à proprement parler avec la montée en température à 230 °C.

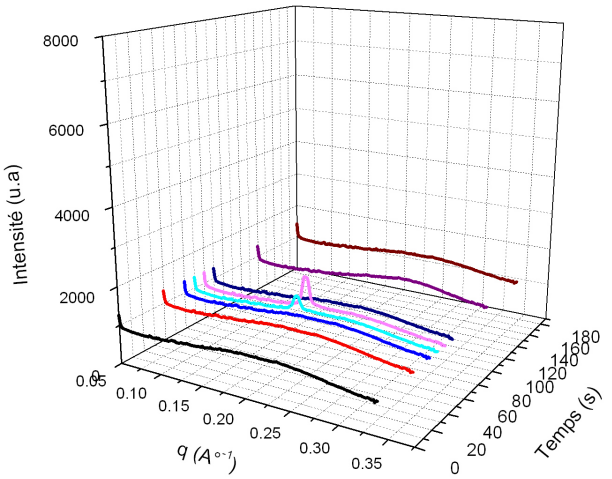
Les données SAXS présentées Figure 2.19 concernent la phase de montée en température à 100 °C, qui a lieu avec une rampe de température de 10 °C/min. Un pic est observable à $q = 0{,}18\,\text{Å}^{-1}$, comme $d = 2\pi/q$, $d = 34{,}91$ Å, ce qui correspondrait à environ 2 longueurs de DDT étendu. Le complexe cuivre-thiolate a été observé sous forme de couches, composées d'atomes de cuivre et de soufre et séparées entre elles par les chaines thiolates [153]. Les chaines sont distribuées aléatoirement de part et d'autres de la couche et la distance observée entre les différentes couches est de 36,05 Å. D'autres publications font état de la formation de couche de Pb-S ou d'Ag-S séparées par une longueur de deux chaines thiolates étendues [154, 155]. Dans notre cas, nous supposons la présence de couches de Cu-S et In-S séparées par des chaines alkyles de 12 carbones. Dans le cas des précurseurs chauffés à 100 °C pendant une heure ce pic est observable dès le début du chauffage et disparait au bout de 2 minutes (soit à une température de 40-50 °C). Dans le cas des précurseurs chauffés pendant 30 minutes, le pic apparaît à 90 s et disparait à 100 s.

Pour confirmer l'hypothèse de la formation de plans de cuivre et/ou d'indium séparés par deux longueurs de DDT étendu, nous avons effectué des mesures SAXS complémentaires sur un plus large domaine de q afin d'observer les pics correspondant à une organisation lamellaire sur plusieurs ordres. Les précurseurs sont chauffés à 100 °C pendant une heure puis introduits dans un

capillaire. Comme pour les mesures synchrotron nous observons la gélification de cette solution à température ambiante. Dans la Figure 2.20, les spectres



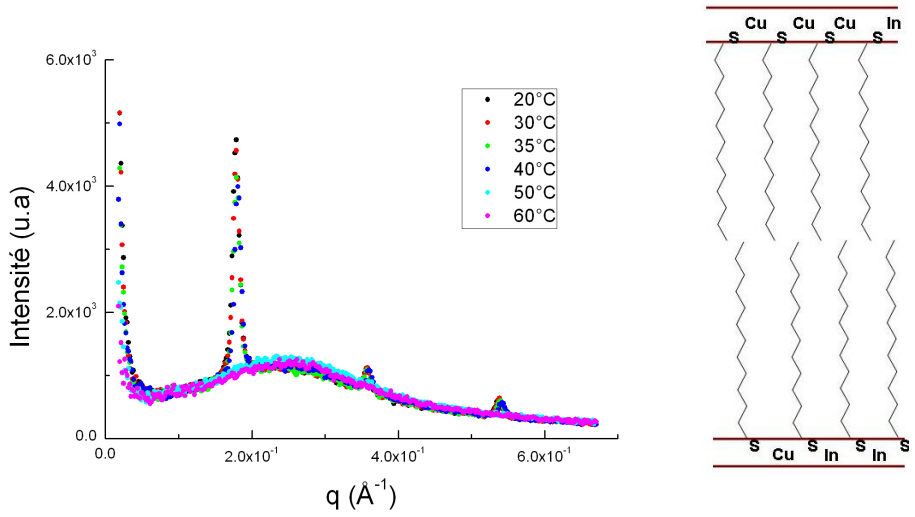
(a)



(b)

Figure 2.19 – *Spectres de diffusion des rayons X aux petits angles : a) d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100 °C pendant une heure ; b) d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100 °C pendant 30 minutes. Au temps 0 s la solution est à température ambiante, à 120 s elle est chauffée à 50 °C*

SAXS de cette solution de précurseurs sont présentés pour des mesures effectuées à différentes températures. Trois pics sont observables dès 20 °C et ils disparaissent simultanément entre 40 °C et 50 °C. Les pics sont présents à des valeurs de q de 0,18 Å^{-1}, 0,36 Å^{-1} et 0,54 Å^{-1}. Ces pics correspondent au premier ordre (q = 0,18 Å^{-1}), au second ordre ($q_2 = q\sqrt{4}$ = 0,36 Å^{-1}) et au troisième ordre ($q_3 = q\sqrt{9}$ = 0,54 Å^{-1}). C'est la caractéristique d'une structure lamellaire. Nous pouvons donc bien confirmer que les précurseurs s'organisent sous forme de plans d'In et/ou de Cu séparés de chaines DDT étendues.



(a) **(b)**

Figure 2.20 – *a) Spectres de diffusion des rayons X à différentes températures, pour des précurseurs chauffés auparavant pendant une heure à 100°C ; b) schéma des plans de Cu et/ou In séparés par 2 longueurs de DDT*

Le temps de dissolution des précurseurs joue un rôle sur le contrôle en taille des NCs. En effet, lors de la dissolution des précurseurs, il y a formation d'une structure organisée. Des couches de Cu et/ou In séparés par deux longueurs de thiols étendus sont formées. Plus la solution des précurseurs est organisée, plus la taille finale des NCs sera petite. Un effet notable est également observable sur la vitesse de croissance (qui stagne au bout de 50 min dans le cas où les précurseurs ont été chauffés pendant une heure à 100 °C).

Croissance de $CuInS_2$, étude d'un nouveau ligand thiol

En vue d'application en cellule solaire, les ligands de surface seront échangés par des ligands ayant des chaines alkyles plus courtes. Nous avons essayé de supprimer cette étape de l'échange de ligand après synthèse en utilisant directement des ligands avec une courte chaine alkyle lors de la synthèse le tert-butylthiol.

En SAXS, contrairement aux synthèses utilisant le DDT comme solvant, nous n'observons pas de pic lors de la montée à 100 °C bien qu'il y ait formation d'un gel à température ambiante lorsque la solution de précurseurs est injectée dans un capillaire après chauffage de cette même solution à 100 °C pendant une heure.

En WAXS, *cf.* Figure 2.21, nous observons que la croissance des nanocristaux est plus rapide puisque au bout de 10 min de chauffage à 230 °C des pics de diffraction bien définis apparaissent (*cf.* Tableau 2.5). Cela peut être expliqué par le fait que :

- le ligand 2-méthyl-2-propanethiol a une plus faible température d'activation. Beaucoup de monomères sont activés très rapidement, lors de l'étape de nucléation un grand nombre de germes sont formés simultanément puis des monomères sont disponibles rapidement pour l'étape de croissance ce qui conduit à la formation de NCs de 3 nm dès 10 minutes de réaction, mais la croissance est très vite ralentie faute d'une concentration suffisante de monomères en solution ; en effet, la taille finale ne dépasse pas celle des nanocristaux obtenus pour une synthèse plus conventionnelle avec le DDT ;
- le ligand 2-méthyl-2-propanethiol complexé aux précurseurs n'a pas la même solubilité dans le mélange ODE – 2-méthyl-2-propanethiol, que le complexe précurseurs-dodécanethiol. Il a été montré par le groupe de Mulvaney [150, 156], que des ligands solubilisant bien les précurseurs étaient des promoteurs de croissance des cristaux mais pouvaient avoir un effet délétère sur la nucléation car ils re-solubilisent des atomes des cristaux tout juste formés et conduisent à la dissolution des nucleis. Cela correspondrait plutôt au cas du dodécanethiol qui possède une longue chaine alkyle. Tandis que le ligand 2-méthyl-2-propanethiol, ayant une solubilité moindre, conduirait à une formation plus rapide de cristaux.

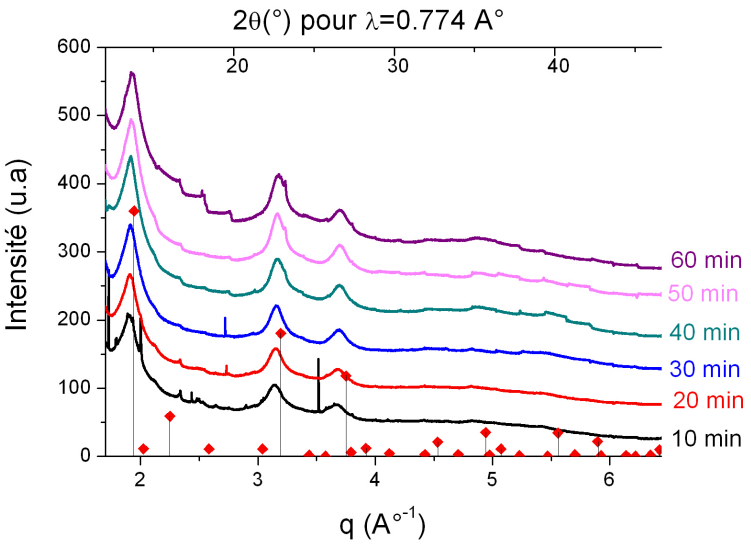


Figure 2.21 – *Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles à 230°C d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure (rampe de montée en température à 230°C : 100°C/min les traits noirs sont relatifs à la structure cubique de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-001-8517) et les losanges rouges sont relatifs à la structure tétragonale de $CuInS_2$ (fiche jpcds 04-002-6388))*

Temps de chauffage à 230 °C (min)	Taille des cristallites (nm)
10	$3,6 \pm 0,5$
20	$4,4 \pm 0,6$
30	$4,7 \pm 0,7$
40	$4,3 \pm 0,6$
50	$4,4 \pm 0,6$
60	$4,5 \pm 0,6$

Tableau 2.5 – *Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de chauffage*

Cependant, les pics de diffraction ne sont pas aussi clairement attribuables à une phase cristalline cubique ou tétragonale de $CuInS_2$; en terme de position ils pourraient aussi bien correspondre à une phase cubique de $Cu_{1,8}S$.

Mais en l'absence d'indium, même si les pics de $CuInS_2$ sont proches de ceux de $Cu_{1,8}S$, ils ont une intensité très différente. Ainsi le rapport entre les deux pics les plus marqués (premier et deuxième pic observables dans les spectres de diffraction) correspond à 2 dans le cas de $CuInS_2$ de structure zinc blende et à 0,7 dans le cas de $Cu_{1,8}S$. Nous calculons ce rapport pour nos spectres en ajustant le pic par pseudo-Voigt (*cf.* Tableau 2.6). Le rapport des intensités correspond mieux à une phase cristalline de $CuInS_2$ de type zinc blende avec une évolution du paramètre de maille observée au cours de la mesure. De plus un ajustement de Rietveld a été effectué pour une synthèse de tert-butylthiol effectuée en laboratoire et le paramètre de l'ajustement est de 19 pour CIS et de 294 pour CuS.

Temps de chauffage à 230 °C (min)	Rapport d'intensité des pics
10	2,2
20	2,3
30	2,4
40	2,4
50	2,1
60	2,3

Tableau 2.6 – *Rapport d'intensité des deux pics les plus marqués*

2.2.3 Conclusion

La croissance des nanocristaux est probablement influencée par la rampe de température utilisée lors de la synthèse (*cf.* Annexe A), mais des problèmes lors de la mesure à l'ESRF ne nous permettent pas de confirmer pleinement ce point. De plus, un des paramètres mis en exergue au cours de ces expériences est l'importance du temps de dissolution des précurseurs sur la suite de la synthèse. En effet, il y a une organisation des précurseurs dissous qui conduit à une activation différente des monomères et donc à des étapes de croissance et nucléation plus ou moins rapides. De plus, le ligand exerce une influence non négligeable sur la croissance et la nucléation. Cela a été démontré par la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$, avec un ligand plus court (2-méthyl-2-propanethiol de longueur 4,5 Å). Le nouveau ligand permet de modifier l'activité des monomères en solution. En se complexant aux précurseurs cationiques, le précurseur anionique et ligand agit sur le taux

de sursaturation durant la synthèse et par ce biais influence grandement les étapes de nucléation et croissance des nanocristaux (*cf.* Figure 2.22).

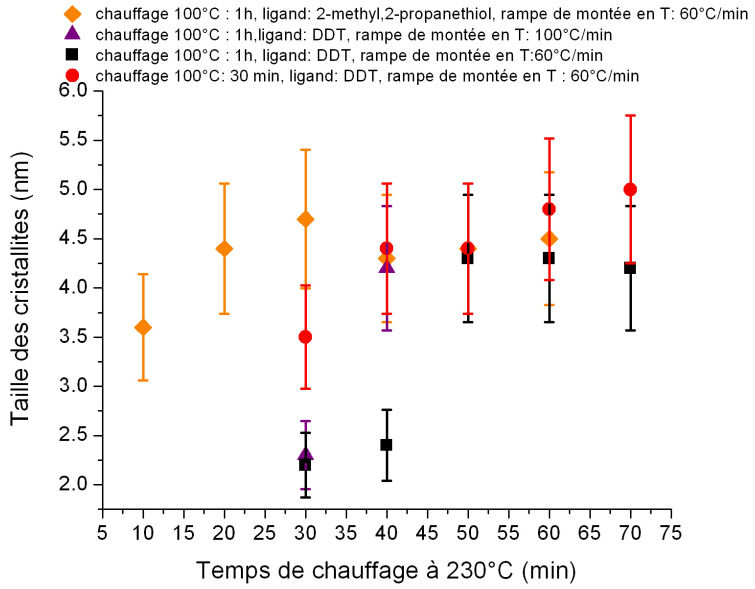


Figure 2.22 – *Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de chauffage à 230°C pour différents paramètres de synthèse*

2.3 Fonctionnalisation de surfaces

2.3.1 Echange de ligand de surface

Les ligands jouent un rôle important lors de la synthèse : contrôle de la taille, dispersion en taille, forme et structure cristalline des NCs (*cf.* § 1.1.5). Mais ils ont également un rôle primordial dans l'assemblage des nanocristaux au sein de la couche active. En effet dans le cas des couches minces de NCs, les ligands contribuent à l'interaction entre nanocristaux et imposent un espace inter-particulaire qui influe sur la conduction électrique [157, 102]. Dans le cas des films d'hybrides NCs-polymères, les ligands doivent assurer la solubilité des NCs dans un solvant commun avec le polymère et ont une influence sur la morphologie du film obtenu. L'échange de ligand reste un réel défi car il est souvent partiel ou peut amener à la création de pièges de surface. De plus pour conserver les propriétés intéressantes liées à l'utilisation de solutions colloïdales de nanocristaux pour la réalisation de cellules solaires, il est nécessaire de conserver une bonne stabilité en solution après échange de ligand. Dans le chapitre qui suit nous traiterons de l'échange de ligand par des alkylthiols plus courts que le dodécanethiol, et par des ligands inorganiques.

Echange de ligand par un autre ligand organique

Il a été montré que l'échange par un ligand de même groupe fonctionnel, mais avec une chaine alkyle plus courte permettait d'améliorer grandement la mobilité des électrons et des trous au sein du film de nanocristaux [102].

La procédure courante d'échange de ligands passe par le mélange des nanocristaux avec un excès du nouveau ligand. La réaction d'échange de ligand est un équilibre dont la position dépend de la nature du nouveau ligand et de son affinité vis-à-vis de la surface des nanocristaux, et de paramètres réactionnels tels que la température, le temps de réaction et le solvant utilisés. Et selon le principe de Le Chatelier, l'échange de ligand est favorisé par l'emploi en large excès du nouveau ligand.

Le ligand que nous utiliserons est l'éthylhexanethiol (EHT). L'EHT présente l'intérêt d'avoir une chaine carbonée plus courte que le DDT (EHT : 6 carbones). Ce qui devrait améliorer la conductivité des films de NCs. Il permet également de conserver une bonne solubilité des nanocristaux en la solution colloïdale grâce à sa chaine ramifiée. La réaction d'échange avec l'EHT est réalisée en solution dans le chloroforme sous atmosphère d'argon et en utilisant un excès d'EHT.

Echange de ligand organique pour un ligand inorganique

L'utilisation de ligands inorganiques augmente les capacités de transport de charges dans l'ensemble du film de nanocristaux. Cet échange de ligand inorganique a permis d'augmenter drastiquement la conductivité des films de 10^{-9} S·cm^{-1} avant échange de ligand à des conductivités de l'ordre du S·cm^{-1} [158, 108, 111].

Dans notre cas, nous utiliserons l'ion S^{2-} qui permet d'avoir des nanocristaux quasi-nus et de ne pas utiliser d'hydrazine qui est un solvant impossible à acheter pur en Europe et complexe d'utilisation. L'échange par ces ligands peut être considéré comme une substitution nucléophile sur un site métallique. En effet, la surface des nanocristaux comporte de nombreux sites électrophiles (par exemple dans le cas de nanocristaux de $CuInS_2$, des sites de Cu^+ et In^{3+}). Ces sites favorisent l'adsorption d'ions S^{2-}, qui sont nucléophiles, plutôt que l'adsorption des contre-ions. Ces ligands permettent une bonne stabilisation électrostatique en solution colloïdale dans un solvant polaire. Cependant la réaction directe des NCs de $CuInS_2$ couverts de DDT avec Na_2S ne donnait pas lieu à l'échange de ligand. Pour cette raison une étape intermédiaire est employée (*cf.* Figure 2.23) [159]. Cette étape consiste à utiliser des molécules non oxydantes et non acidifiantes mais ayant un pouvoir alkylant. Un exemple est Et_3OBF_4, appelé aussi sel de Meerwein [159]. Ce sel permet d'enlever les molécules avec une longue chaîne alkyle de la surface du nanocristal et de laisser à la surface des ligands tels que BF^{4-}, faiblement coordonnés à la surface par des interactions électrostatiques.

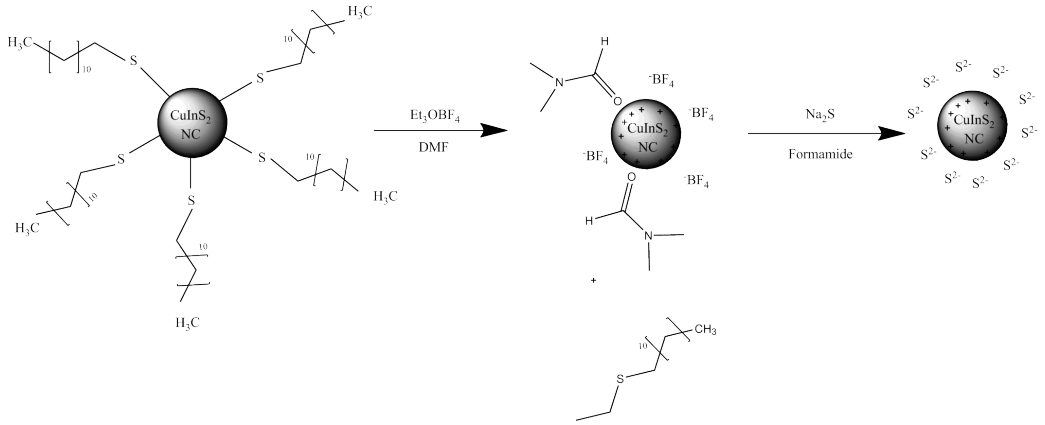


Figure 2.23 – *Schéma de l'échange de ligand par des ions inorganiques*

2.3.2 Caractérisation de l'échange de ligands par spectroscopie FTIR et RMN et analyses thermogravimétriques (ATG)

L'échange de ligand est vérifié après échange au moyen d'analyses FTIR et RMN. L'analyse FTIR permet d'identifier la présence des ligands organiques dodécanethiol et éthylhexanethiol par les pics relatifs à la liaison C-H présente dans leurs chaines alkyles et dans le cas des ligands inorganiques de vérifier leurs absences. Dans la Figure 2.24, nous constatons la disparition des éléments organiques dans le cas de l'échange avec le sel de Meerwein (NCs nus), et dans le cas des NCs entourés de ligands inorganiques courts tels que S^{2-} et Se^{2-}. Il y a donc bien échange de ligand. Dans le cas de l'échange avec l'éthylhexanethiol nous constatons une diminution des pics relatifs à la liaison ν (C-H), qui correspond à la diminution de la longueur de la chaine alkyle. Cependant les mesures par spectrométrie de FTIR ne nous permettent pas de savoir si cet échange est partiel ou total.

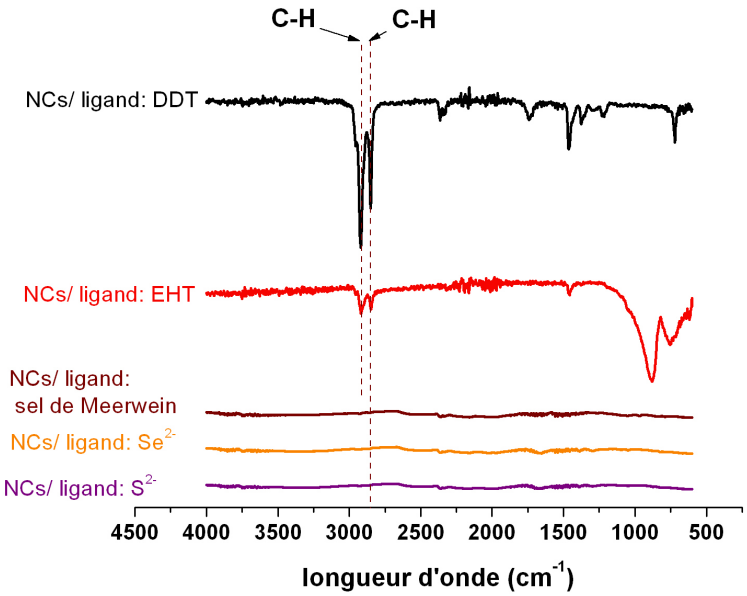


Figure 2.24 – *Spectre FTIR des nanocristaux avant échange de ligand, et après échanges avec EHT ou des ligands inorganiques*

Pour ces raisons nous avons également étudié l'échange de ligand avec le 2-éthylhexanethiol par spectroscopie RMN du proton qui nous donne accès à des informations plus quantitatives sur la présence des molécules organiques.

Dans la Figure 2.25, nous constatons que comparé au ligand seul en solution (spectres en pointillés), les spectres des NCs avant et après échange de ligand présentent des pics élargis. Cet élargissement résulte d'un mouvement réduit du ligand accroché à la surface des NCs [160]. De plus lorsque nous comparons le spectre des NCs avant et après échange de ligands, le ratio des protons repérés 'a' *cf.* Figure 2.25 par rapport à tous les autres protons est différent. En effet, les protons a correspondent aux groupements méthyl CH_3 (terminaison des chaines alkyls), ils sont donc plus nombreux dans le cas du 2-éthylhexanethiol qui présente une chaine branchée. Nous avons calculé ce ratio dans le cas des ligands en solution : il est de 0,14 pour le dodécanethiol et de 0,52 pour l'éthylhexanethiol. Pour les NCs synthétisés, le ratio est de 0,14 ce qui correspond au ratio du dodécanethiol. Cela indique que le dodécanethiol, et non pas un produit de sa décomposition, joue le rôle de ligand. Les nanocristaux sont donc entourés uniquement de DDT dans une quantité que nous ne pouvons pas déterminer par cette étude RMN. Dans le cas des NCs après échange de ligand nous calculons un ratio de 0,25. Ce ratio est plus élevé que celui du DDT mais nettement en dessous de celui de l'EHT et laisse donc penser à un échange de ligand partiel. En effet il est difficile d'échanger totalement le ligand d'origine DDT par un ligand possédant la même fonction d'ancrage. Pour l'éthylhexanethiol, l'échange de ligand est de l'ordre de 29 %. Ainsi environ un tiers des ligands de surface sont de l'EHT. Nous allons voir par la suite que cet échange même partiel conduit quand même à des changements en termes de conductivité et de niveaux d'énergie des films de NCs.

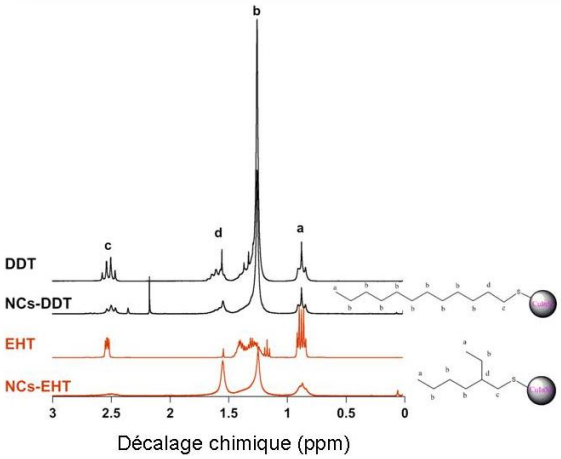


Figure 2.25 – *Spectre RMN des ligands en solution (courbes en pointillés) et des ligands à la surface des nanocristaux (courbes pleines) ; nanocristaux en solution dans du chloroforme deutéré*

La RMN du proton nous a permis de mettre en évidence le fait que l'échange de ligand avec du 2-éthylhexanethiol était seulement partiel, cependant nous n'avons pas accès au nombre de ligand à la surface des nanocristaux. Pour déterminer cela, nous nous sommes donc tournés vers l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui nécessite une faible quantité de matière pour chaque mesure.

Cependant pour un même taux de couverture de la surface des nanocristaux, la différence entre les masses molaires de l'EHT et du DDT est telle que pour un échange total, nous observerions une différence en perte de masse de seulement 28 %. Il est de plus probable (*cf.* Figure 2.25) que l'échange soit incomplet. La différence entre les deux ATG pourra donc être faible.

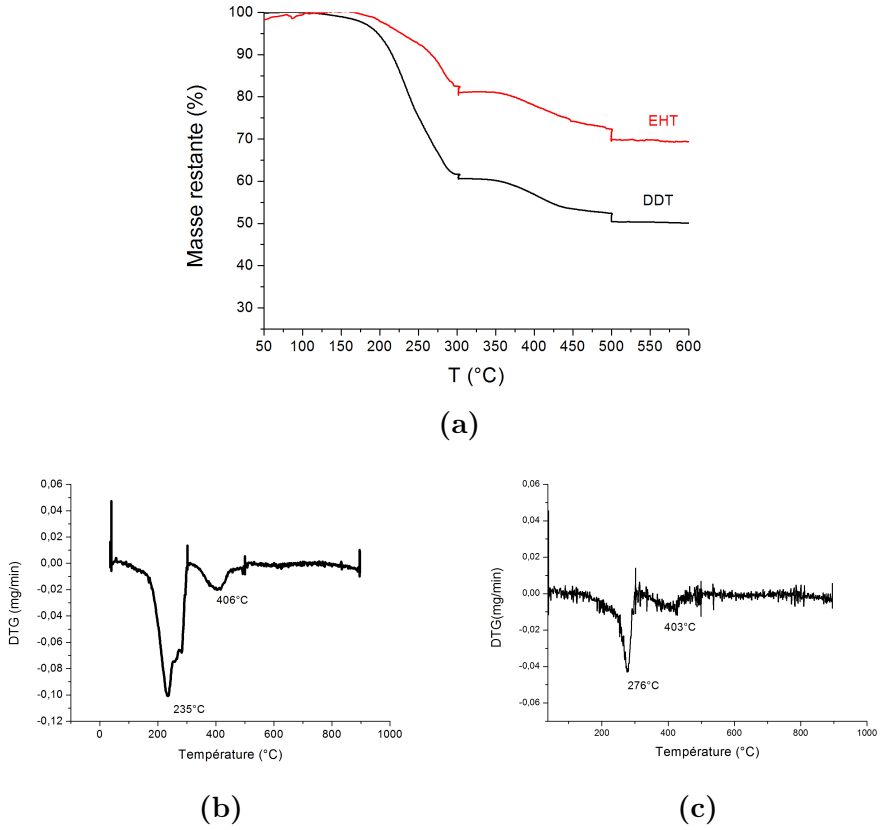


Figure 2.26 – *a) Thermogrammes des nanocristaux entourés de DDT et EHT ; b) dérivée du thermogramme des nanocristaux entourés de DDT ; c) dérivée du thermogramme des nanocristaux entourés de EHT*

La dégradation des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés de dodécanethiol, est un processus en plusieurs étapes (*cf.* Figure 2.26-b). Nous observons

d'abord une importante perte de masse entre 235 °C et 280 °C, puis une seconde perte de masse aux alentours de 400 °C, correspondant à la décomposition du ligand. Nous observons dans ce cas une perte de masse de 51 % (*cf.* Figure 2.26-a). Cette perte de masse est très importante, supérieure à celle attendue théoriquement. Il est possible qu'il reste du dodécanethiol non lié à la surface du nanocristal mais piégé par d'autres chaines alkyles de DDT réellement liées à la surface.

Dans le cas des nanocristaux échangés, les pertes en masse principales ont lieu à des températures similaires (*cf.* Figure 2.26-c). Cependant le pic observé à 276 °C n'a pas la même pente, en effet la dégradation de l'EHT est attendue vers 188 °C et à cet endroit l'inflexion de la courbe change. De plus, la perte en masse observée est beaucoup moins importante (31 %) (*cf.* Figure 2.26-a). Il y aura donc moins de ligands non liés piégés dans des ligands liés.

Si nous voulons avoir des données plus quantitatives, il faut tout d'abord calculer le nombre d'unité de surface pour des nanocristaux de $CuInS_2$ de 3,5 nm de rayon. Le volume du nanocristal est calculé à partir de la densité du $CuInS_2$ pour le matériau massif de structure chalcopyrite 4800 kg/m^3 [161], et le nanocristal sera considéré comme étant sphérique.

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{CuInS_2}} &= \frac{\rho_{\mathrm{CuInS_2}}}{M_{\mathrm{CuInS_2}}} \times V_{\mathrm{CuInS_2}} \\ n_{\mathrm{CuInS_2}} &= \frac{\rho_{\mathrm{CuInS_2}}}{M_{\mathrm{CuInS_2}}} \times \frac{4}{3} r^3_{\mathrm{CuInS_2}} \\ n_{\mathrm{CuInS_2}} &= \frac{4800}{242,496 \times 1,16054 \times 10^{-27}} \times \frac{4}{3} r^3_{\mathrm{CuInS_2}} \\ n_{\mathrm{CuInS_2}} &= 2,27 \times 10^{28} r^3_{\mathrm{CuInS_2}} \end{aligned} \tag{2.4}$$

Avec r_{CuInS_2} en mètres.

Pour obtenir le nombre d'unités qui composent la surface du nanocristal, on calcule d'abord le nombre d'unités de $CuInS_2$ qui composent le cœur en diminuant la valeur du rayon de 0,389 nm qui est la distance entre deux voisins les plus proches (pour le cas d'un nanocristal de structure zinc blende) et qui correspond à la couche extérieure. La différence entre le nombre total et le nombre dans le cœur donne une estimation du nombre d'unités de $CuInS_2$ présentes en surface.

Pour un nanocristal de 3,5 nm de rayon, il y a donc 973 unités de $CuInS_2$ dont 289 unités de surfaces. Si on considère que pour une unité de surface deux ligands thiols sont accrochés à la surface, soit 578 molécules de ligands à la surface d'un nanocristal. Nous comparons le rapport en masse d'un

nanocristal sur de l'ensemble des molécules à sa surface : a, en nous basant pour le ligand sur le pourcentage trouvé en RMN, c'est-à-dire 29 % d'EHT et le reste de DDT. Nous avons donc l'équation suivante pour a :

$$a = \frac{M_{\mathrm{CuInS_2}} \times n_{\mathrm{CuInS_2}}}{(M_{DDT} \times 0,71 + M_{EHT} \times 0,29) \times n_{\mathrm{CuInS_2}surface} \times 2} \tag{2.5}$$

Le ratio est égal à 2,19, ce qui correspond à une perte de masse de 31 %, ce qui correspond exactement à la perte de masse observée en ATG. Les lavages supplémentaires consécutifs à l'échange de ligand ainsi que l'étape de l'échange de ligand permettraient donc d'enlever des ligands faiblement liés ou enchevêtrés dans des ligands liés. La couche isolante de ligand alkyl serait donc réduite de manière importante.

2.3.3 Modification des niveaux d'énergie liés à l'échange de ligands

Il a été montré par Soreni-Harari *et al.* [146] et par notre groupe [147] que les ligands peuvent avoir une influence sur les niveaux d'énergie des nanocristaux. Ces changements peuvent être dus à des interactions spécifiques entre les ligands et la surface des nanocristaux. Ce qui a été traduit par Sargent *et al.* [162] en terme de dopage de type p ou n induit par le ligand.

Cependant les ligands peuvent aussi avoir une influence sur les niveaux d'énergie car ils peuvent avoir leurs niveaux d'oxydation ou de réduction à l'intérieur du *gap* des nanocristaux qu'ils entourent. C'est pourquoi les ligands seront également mesurés seuls en solution pour différencier le signal propre au ligand du signal des nanocristaux modifiés par le nouveau ligand.

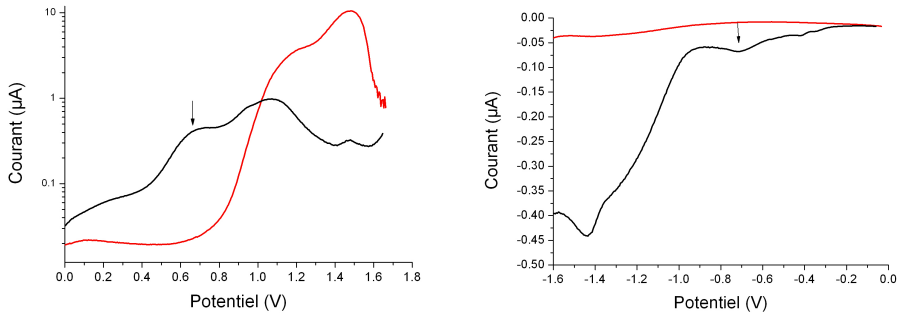
Cas de l'échange par un autre ligand organique

Dans l'exemple ci-dessous nous traiterons le cas de nanocristaux de 7 nm de diamètre, légèrement déficients en cuivre ($Cu_{0,8}In_{1,1}S_2$) mesurés au § 2.1.4.

Dans le cas du DDT nous n'observons pas de signal dans la fenêtre électrochimique étudiée (−2 V à 2 V). Les nanocristaux avant échange ont un niveau HOMO de −5,89 eV et un niveau LUMO de −4,11 eV, ce qui conduit à un *gap* de 1,78 eV, *cf.* § 2.1.4.

Pour le ligand d'échange EHT nous n'observons pas de signal dans le *gap* des nanocristaux. Après échange de ligand (*cf.* Figure 2.27-a et -b), le niveau de la HOMO est décalé et passe de −5,89 eV à −5,56 eV et le niveau de la LUMO reste quasi-inchangé et passe de −4,11 eV à −4,09 eV ce qui conduit à un *gap* de 1,47 eV. Le nouveau ligand est de nature moins isolante que le précédent. Nous observons un signal mieux résolu et plus intense, notamment

en réduction. Le *gap* diminue et le niveau HOMO est décalé vers des valeurs plus positives. Un décalage du signal similaire a été observé pour des nanocristaux de diamètre 4,4 nm et de ratio In/Cu = 0, 64 : le niveau de la HOMO est dans ce cas décalé d'environ 200 meV tandis que le niveau LUMO reste inchangé (*cf.* Figure 2.28). Cet effet peut provenir d'un effet électro-donneur plus marqué qu'avant échange de ligand car la chaine ramifiée dans l'EHT possède un effet inductif positif plus marqué que la chaine linéaire de DDT. Il est également possible que cet effet provienne des traitements différents subis par les nanocristaux après échange (qui conduisent par exemple à la passivation d'états de surface).



(a) **(b)**

Figure 2.27 – *Spectres DPV mesurés dans le liquide ionique EMI avec une électrode de travail en platine de diamètre 1,9 mm : a) en oxydation pour le ligand éthylhexanethiol en solution (courbe rouge) et pour les nanocristaux entourés du ligand éthylhexanethiol (courbe noire) ; b) en réduction pour le ligand éthylhexanethiol en solution (courbe rouge) et pour les nanocristaux entourés du ligand éthylhexanethiol (courbe noire)*

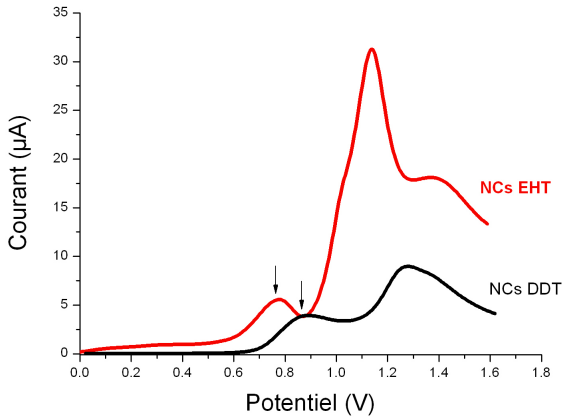


Figure 2.28 – *Spectres DPV en oxydation mesurés dans le liquide ionique EMI pour des nanocristaux de 4,4 nm de diamètre, nanocristaux entourés de DDT (courbe noire), nanocristaux entourés d'EHT (courbe rouge)*

Cas de l'échange par des ligands inorganiques

L'étude électrochimique a été réalisée pour des nanocristaux de taille $5,4 \pm 0{,}9$ nm et de rapport In/Cu $= 0,45$. La courbe d'oxydation en Figure 2.29, présente un pic marqué à 1,16 V, un épaulement à 0,72 V (ici le signal est plus marqué que dans les mesures présentées pour les nanocristaux avant échange, nous avons utilisé une électrode de travail avec une surface deux fois plus importante).

En réduction, le signal récupéré est plus faible. Nous présentons donc ici une courbe avec les valeurs d'intensités de courant en valeur absolue et en échelle logarithmique. La courbe de réduction (*cf.* Figure 2.30), présente deux épaulements vers −0,90 V et −2,21 V. Le *gap* observé pour ces nanocristaux est donc de 1,62 eV. Les niveaux HOMO et LUMO pour ce nanocristal sont respectivement −5,52 eV et −3,82 eV.

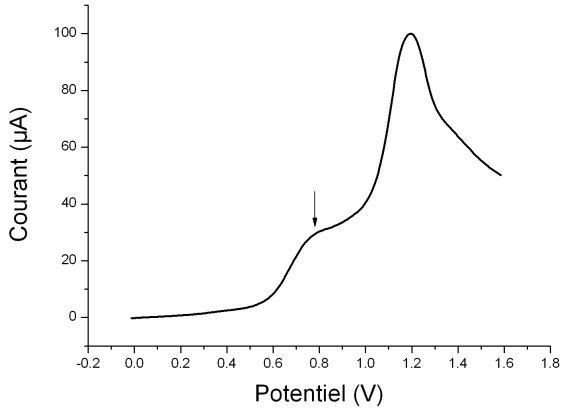


Figure 2.29 – *Spectre d'oxydation des nanocristaux avant échange de ligand*

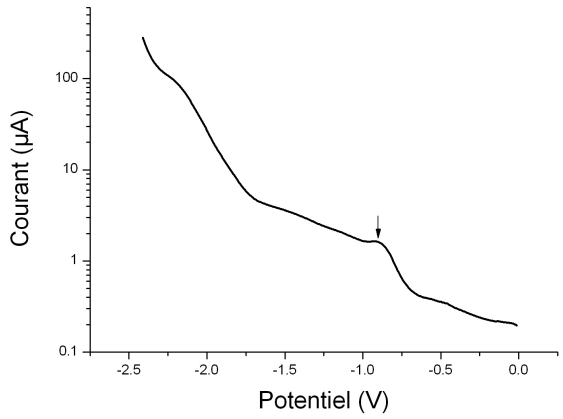
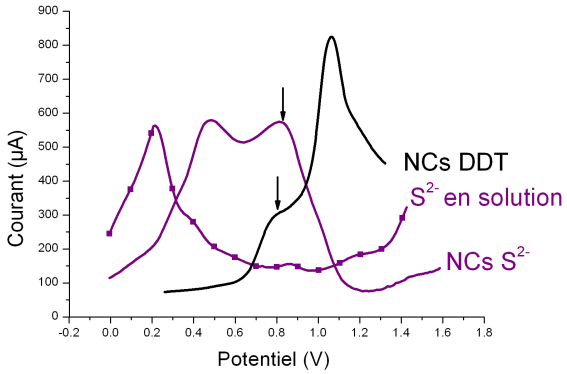


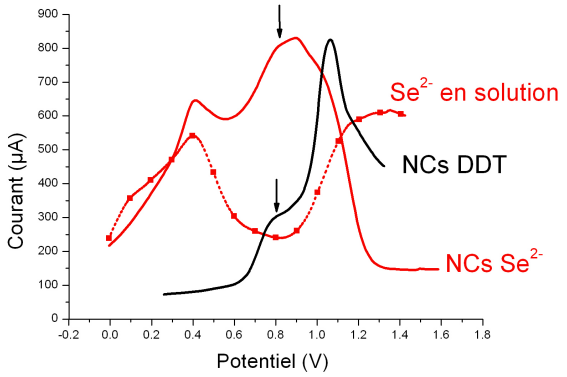
Figure 2.30 – *Spectre en réduction des nanocristaux avant échange de ligand, la flèche indique le premier pic de réduction des nanocristaux*

Après échange de ligand avec Se^{2-} et S^{2-} (*cf.* Figure 2.31), nous observons également une augmentation drastique du signal en réduction. Pour les nanocristaux entourés de Se^{2-}, nous observons trois pics d'oxydation à 0,42 V, 0,79 V et 0,88 V. Pour les nanocristaux entourés de S^{2-}, nous observons deux pics à 0,48 V et 0,79 V. Avec le ligand seul, un pic d'oxydation est observé à 0,41 V dans le cas de Se^{2-} (ce pic est très marqué). Pour S^{2-}, un pic très marqué est observé à 0,14 V. Ainsi les pics d'oxydation pouvant être attribués aux nanocristaux sont ceux présents à 0,79 V et 0,88 V pour les nanocristaux

entourés de Se^{2-}. Le pic à 0,42 V pouvant être un effet combiné provenant des NCs et des ligands, il est impossible de déterminer précisément l'oxydation des nanocristaux entourés de Se^{2-}. Les pics d'oxydation sont à 0,48 V et 0,79 V dans le cas des nanocristaux entourés de S^{2-}, ce qui correspond à un niveau HOMO de −5,28 eV.



(a)

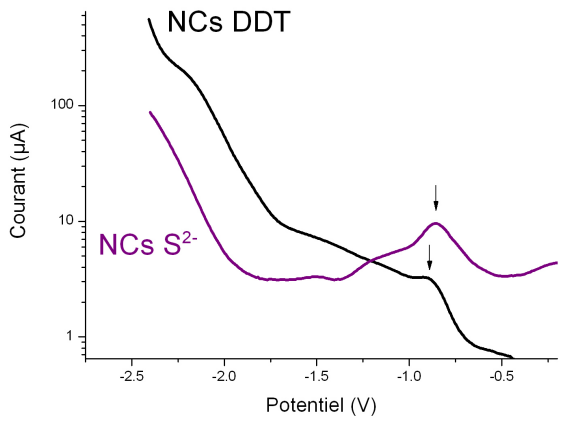


(b)

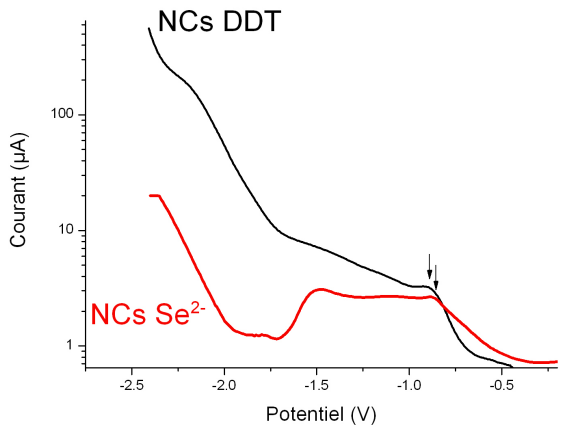
Figure 2.31 – *Spectres d'oxydation avant et après échange de ligand (spectre DDT ×8), le spectre des ligands seuls en solution est représenté par la courbe comportant des symboles le premier pic d'oxydation des nanocristaux est indiqué par une flèche*

Après échange de ligand avec Se^{2-} et S^{2-} (*cf.* Figure 2.32), nous observons une augmentation du signal. Dans ce cas aucun signal du ligand seul n'a été observé dans cet intervalle de potentiel, c'est pourquoi nous ne représenterons pas les ligands seuls sur cette figure. Pour les nanocristaux entourés

de Se^{2-}, nous observons deux pics de réduction à $-1{,}45$ V et $-0{,}90$ V. Pour les nanocristaux entourés de S^{2-}, nous observons deux pics, un marqué à $-0{,}88$ V et un plus faible vers 1,45 V. Les niveaux LUMO de Se^{2-} et S^{2-} sont donc de $-3{,}90$ eV et de $-3{,}92$ eV respectivement.



(a)



(b)

Figure 2.32 – *Spectre en réduction avant et après échange de ligand (spectre DDT $\times 1,5$), le premier pic de réduction des nanocristaux est indiqué par une flèche*

Après échange de ligand avec Se^{2-} et S^{2-}, le niveau HOMO du nanocristal est décalé d'environ 0,30 eV vers des valeurs positives dans le cas de S^{2-}, dans le cas de Se^{2-} cela ne peut pas être clairement déterminé car le

pic d'oxydation pourrait être superposé à celui du ligand seul (si les nanocristaux ont le même comportement dans le cas de ces échanges de ligands qui sont très similaires). Le niveau LUMO n'est pas décalé de manière significative. Nous constatons que le *gap* devient plus petit que celui attendu pour le matériau massif (*gap* de 1,32 eV pour ceux entourés de S^{2-}). Dans ce cas deux configurations sont envisageables soit les ligands restent en surface et cèdent des charges si leurs niveaux d'énergie sont alignés favorablement avec ceux du ligand, soit les ligands s'intègrent aux nanocristaux en substitution de sites vacants dans le cœur du nanocristal, comme dans le cas d'un dopage classique. Le ligand S^{2-} est chargé négativement et va être donneur d'électrons vis-à-vis du nanocristal. Cela va alors faciliter l'enlèvement d'un électron du niveau HOMO lors de l'oxydation. Le niveau HOMO est donc décalé vers des valeurs plus positives.

2.3.4 Mesures de conductivité dans le noir et sous éclairement

Afin d'étudier les propriétés de conduction des NCs avec leurs nouveaux ligands, nous avons effectué des mesures électriques sur film déposés par *drop-casting* (dépôt d'une goutte sur un substrat puis évaporation du solvant à température ambiante ou avec un léger chauffage inférieur à 100 °C). Les mesures ont été effectuées grâce à un système d'électrodes inter-digitées (distance variant de 2,5 µm à 20 µm, *cf.* Figure 2.33). Dans le cas des nanocristaux entourés de ligands inorganiques ou nus, le solvant est le formamide. Ce solvant est très visqueux et difficile à évaporer, c'est pourquoi après dépôt de la solution le substrat est chauffé à 80 °C pendant 20 minutes. Les nanocristaux entourés de DDT comparés auxquels ils sont comparés dans la Figure 2.35 ont eux aussi subi le même traitement.

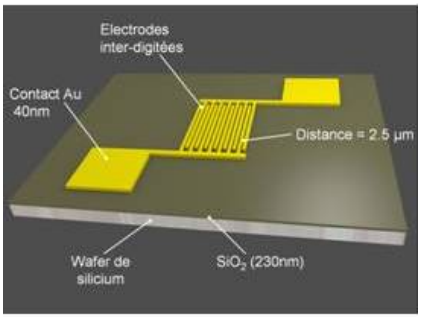


Figure 2.33 – *Schéma du dispositif de mesures électriques(figure Blender réalisée par A. de Kergommeaux avec le logiciel Blender)*

Dans le cas des nanocristaux entourés d'EHT, un léger effet de l'éclairement est observé (augmentation d'un demi ordre de grandeur). Le comportement électrique du film reste similaire à celui d'un film réalisé avant échange de ligand (*cf.* Figure 2.34). Tandis que dans le cas des nanocristaux nus, l'effet de l'échange de ligand est notable (plus de deux ordres de grandeur) et aucun effet de l'éclairement n'est observé. Lorsqu'après cette étape des ions S^{2-} entourent les nanocristaux, la densité de courant augmente encore d'un ordre de grandeur et un léger effet de l'éclairement est observable.

Il est difficile de discuter de l'effet de l'éclairement pour des films réalisés par *drop-casting*, car ils sont donc épais et peu homogènes en épaisseur. En effet, la lumière peut être absorbée en surface de l'échantillon sans que la partie active dans le dispositif électrique ressente l'effet de l'éclairement. Cependant, dans le noir et sous éclairement un effet net de l'échange de ligand par des ligands inorganiques est observé. Le couplage électronique entre nanocristaux dans le cas du transport de charge par saut (*hopping*) dépend de manière importante de la distance inter-particules (largeur de la barrière tunnel) [115, 102]. Ici comme l'échange de ligand par un autre ligand organique est partiel, nous n'observons pas d'effet sur la densité de courant passant à travers le film après échange avec l'EHT. Par contre, l'échange de ligand inorganique s'étant avéré efficace, nous observons une grande augmentation de la densité de courant passant dans le film de NCs (augmentation de 3 ordres de grandeur dans le cas de NCs entourés de S^{2-}, probablement dû à la réduction de la distance inter-particules).

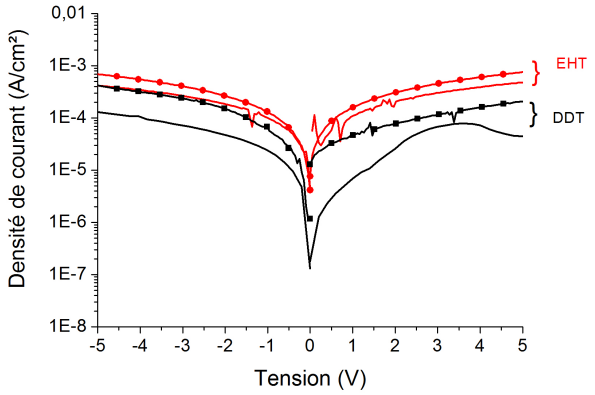


Figure 2.34 – *Mesures électriques dans le noir (trait plein) et sous éclairement (symboles) pour les nanocristaux entourés de DDT et d'EHT pour une électrode de 5 µm*

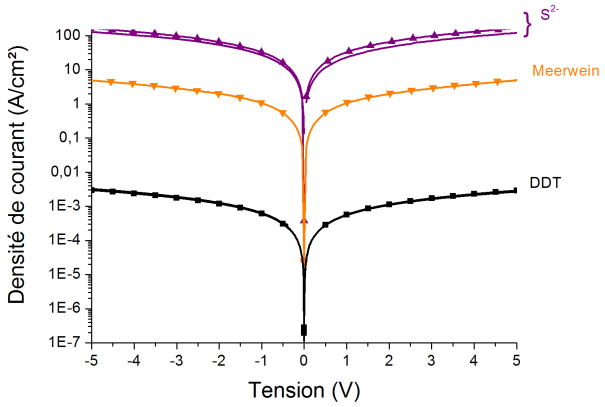


Figure 2.35 – *Mesures électriques dans le noir (trait plein) et sous éclairement (symboles) pour les nanocristaux entourés de DDT, de* S^{2-} *ou traité par du sel de Meerwein pour une éléctrode de 5 µm*

2.3.5 Conclusion

Dans cette partie il a été montré que les ligands ont une influence non négligeable sur la conductivité du film et aussi sur les niveaux d'énergie des nanocristaux. En effet, dans le cas de l'échange de ligand par l'EHT, le niveau HOMO est décalé de 200 à 300 meV selon les nanocristaux utilisés et la conductivité du film de nanocristaux est augmentée d'un demi-ordre de grandeur. Dans le cas de l'échange avec S^{2-}, le niveau HOMO est également décalé de 300 meV et la conductivité des films est augmentée de trois ordres de grandeurs. Ces propriétés sont d'une importance capitale pour la mise en œuvre en cellule solaire. Ainsi par la suite nous étudierons les effets des nanocristaux en cellules solaires avec différents ligands et tâcherons de corréler ces mesures avec les effets des ligands observés ici.

2.4 Protocoles expérimentaux

2.4.1 Protocole de synthèse de $CuInS_2$ avec dodécanethiol

Sous atmosphère argon (en boite à gants), nous introduisons dans un ballon tricol de 50 mL les précurseurs cationiques : 1 mmol d'iodure de cuivre (190 mg), 1 mmol d'acétate d'indium (292 mg) puis le précurseur en soufre 5 mL de dodécanethiol ainsi qu'un agitateur magnétique. Après avoir sorti le ballon de la boite à gants, il est branché sur une rampe à vide. Le mélange est ensuite dégazé pendant 15 minutes sous vide primaire, puis placé sous reflux d'argon. Ensuite, un cycle vide-argon de quelques minutes est répété 3 fois. La solution sous argon est chauffée à 100 °C avec une rampe en température de 10 °C/min. La solution est laissée sous agitation à 100 °C de 30 minutes à une heure, le temps que les poudres des précurseurs cationiques se dissolvent. La solution est placée sous vide à 100 °C pendant 1 minute pour éliminer l'acide acétique formé lors de la dissolution des poudres. Puis elle est remise sous argon. Lorsque la solution est jaune et translucide il est possible de passer à l'étape à 230 °C. Le chauffage est monté à 230 °C avec une rampe de température de 60 °C/min, une colonne de reflux est utilisée. La solution est laissée à 230 °C de 15 minutes à une heure. Le rendement de cette synthèse est très élevé (>90%).

Lorsque la température de la solution a diminué, elle est prélevée et entrée en boite à gants. Elle est ensuite mélangée à 5 mL de méthanol puis mise à centrifuger pendant 5 minutes à une vitesse de 5000 rpm. Le surnageant est éliminé. Les nanocristaux sont dispersés dans 10 mL de chloroforme auxquels 5 mL de méthanol sont ajoutés. Puis la solution est mise à la centrifugeuse avec le même programme que précédemment. Le surnageant est éliminé et les nanocristaux sont redissous dans 10 mL de toluène ou chloroforme selon les besoins.

2.4.2 Protocole de synthèse de $CuInS_2$ avec 2-méthyl-2-propanethiol (dit tertbutylthiol)

Sous atmosphère argon (en boite à gants), nous introduisons dans un ballon tricol de 50 mL les précurseurs cationiques : 1 mmol d'iodure de cuivre (190 mg), 1 mmol d' acétate d'indium (292 mg) puis le précurseur en soufre 5 mL de 2-méthyl-2-propanethiol, 10 mL d'octadécène comme solvant, ainsi qu'un agitateur magnétique. Le ballon est sorti de la boite à gants et branché sur la rampe à vide. Le mélange est ensuite dégazé pendant 15 minutes sous vide primaire, puis placé sous flux d'argon. Le chauffage est monté à 100 °C

avec une rampe en température de 10 °C/min. La température à l'intérieure de la solution est en réalité de 60 °C. La solution est laissée sous agitation à 100 °C une heure, le temps que les poudres des précurseurs cationiques se dissolvent. Trois cycles rapides vide-argon sont effectués pour éliminer les produits secondaires. La solution est alors jaune trouble et ne comporte plus aucun agglomérats de poudre. La solution sous argon est chauffée à 75 °C. Une colonne à reflux est utilisée. La solution est laissée à chauffer pendant une heure. Puis après arrêt du chauffage, les nanocristaux sont prélevés, introduits en boite à gants (dans un tube Eppendorf). 5 mL de méthanol sont ajoutés à la solution. La solution est mise à la centrifugeuse. Le surnageant est éliminé. Puis 10 mL de chloroforme sont ajoutés aux NCx afin de les redisperser. 5 mL de méthanol sont ajoutés à cette solution qui est ensuite placée à la centrifugeuse. Puis le surnageant est éliminé et les NCs sont redispersés dans 10 mL de chloroforme. Toutes les seringues ayant été en contact avec le tertbutylthiol ainsi que les surnageants de la solution éliminés lors des étapes de purification sont traités avec du Br_2/MeOH afin de neutraliser l'odeur du tertbutylthiol.

2.4.3 Protocole de sythèse de Cu_2ZnSnS_4

Sous atmosphère d'argon (en boite à gants) , nous introduisons dans un ballon tricol de 100 mL les précurseurs : 0,52 g d'acétylacétonate de cuivre (II), 0,29 g d'acétate de zinc, 0,18 g de chlorure d'étain dihydraté, 0,13 g de soufre élémentaire et le solvant de coordinant : 40 mL d'oleylamine ainsi qu'un agitateur magnétique. Le ballon est sorti de la boite à gants et branché sur une rampe à vide. Le mélange est ensuite dégaz sous vide pendant une heure puis chauffé sous Argon à 110 °C. Puis la solution est chauffée à reflux à 280 °C pendant une heure. La solution est alors noire. Après arrêt du chauffage, les nanocristaux sont prélevés et précipité en boite à gants après ajout d'éthanol et centrifugation. Le surnageant est alors éliminé, puis les nanocristaux sont redispersés dans du chloroforme puis nettoyé deux fois encore.

2.4.4 Protocole de l'échange de ligand

Echange de ligand avec l'éthylhexanethiol

Pour un équivalent en masse de 30 mg de nanocristaux, 20 µL de solution d'éthylhexanethiol sont ajouté à la solution de nanocristaux (en solution dans 0,3 mL de chloroforme). La solution est chauffée sous reflux et sous argon à 70 °C pendant quatre heures. Puis le chauffage est stoppé et la solution est laissée à agiter pendant une nuit sous argon.

Les nanocristaux sont précipités dans un mélange solvant/non-solvant (ici éthanol 1 mL/chloroforme 2 mL)

Echange avec les ligands inorganiques

La procédure de remplacement des ligands organiques par des ligands inorganiques à lieu en deux étapes effectuées en boite à gants. Tout d'abord nous enlèverons les molécules de DDT. Puis des molécules inorganiques seront introduites dans une seconde étape.

- **Elimination des ligands organiques :** utilisation du sel de Meerwein (Et_3OBF_4). Dans un microtube Eppendorf contenant 40 µL de nanocristaux en solution dans le chloroforme à 150 mg/mL, nous ajoutons 400 µL d'hexane. Puis 400 µL d'acétonitrile et 80 µL de sel de Meerwein (Et_3OBF_4) en solution dans du dichlorométhane. Deux phases sont observées, une contenant les NCs dans l'hexane et une autre en dessous contenant le sel de Meerwein dans l'acétonitrile. L'Eppendorf est laissé à agiter (vortex) pendant une nuit afin de permettre le changement de phase des nanocristaux. Après agitation, les nanocristaux sont en suspension dans l'acétonitrile. Le mélange est passé à la centrifugeuse afin de faire précipiter les nanocristaux. Puis les nanocristaux sont lavés par ajout successifs d'acétonitrile et d'hexane. Trois lavages sont effectués avec chacun des deux solvants mentionnés. Après lavage, les nanocristaux sont redispersés dans du formamide.
- **Introduction des ligands inorganiques** Pour introduire Se^{2-} ou S^{2-} à la surface des NCs, nous utilisons $6{,}4 \times 10^{-5}$ mol de Na_2S ou de Na_2Se selon le ligand que nous souhaitons greffer. Puis nous ajoutons 650 µL de la solution de NCs dans le formamide obtenue précédemment. Ce mélange est passé à travers un filtre de PTFE de diamètre 0,45 µm. A cette solution filtrée, nous ajoutons 0,5 mL d'acétonitrile et 0,5 mL de toluène. Puis la solution est centrifugée afin de faire précipiter les nanocristaux. Finalement les nanocristaux sont redispersés dans 100 µL de formamide.

2.5 Techniques de caractérisation

2.5.1 Diffraction des rayons X mesures aux grands angles : WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*)

La diffraction des rayons X nous permet d'avoir accès à la structure cristalline des nanocristaux formés, de connaitre la taille des cristallites et le paramètre de maille de la structure cristalline observée.

Principe

Un matériau cristallin présente un arrangement triplement périodique des atomes le constituant. On peut donc le représenter par un réseau, caractérisé par 3 vecteurs $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$, $\overrightarrow{c}$ et par un motif constitué d'un groupe d'atomes se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace par les translations du réseau. On peut également voir ce cristal comme étant constitué de familles de plans atomiques parallèles entre eux, que l'on repère par les indices de Miller (h, k, l). Ces indices permettent de définir le vecteur normal à cette famille de plan :

$$\overrightarrow{G_{hkl}} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*} \tag{2.6}$$

Où les vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{b^*}$, $\overrightarrow{c^*}$ représentent les vecteurs de base du réseau réciproque, définis à partir des vecteurs de base du réseau direct $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$, $\overrightarrow{c}$.

Cette triple périodicité du cristal permet aux ondes diffusées par les plans atomiques de donner lieu à des interférences constructives lorsque l'angle incident à ces plans est tel que (loi de Bragg) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{2.7}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre 2 plans d'indice (hkl), n est un entier correspondant à l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

De même, la loi de Bragg est équivalente dans le réseau réciproque à la relation suivante pour le vecteur de diffusion q :

$$\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k} - \overrightarrow{k_0} = \overrightarrow{G^*_{hkl}} \tag{2.8}$$

Où $\overrightarrow{k}$ est le vecteur d'onde du faisceau diffracté, $\overrightarrow{k_0}$ le vecteur d'onde du faisceau incident et $\overrightarrow{G^*_{hkl}}$ est un vecteur du réseau réciproque.

Cette relation peut être représentée géométriquement à l'aide de la construction d'Ewald qui correspond à l'intersection d'une sphère (appelée sphère d'Ewald) avec le réseau réciproque du cristal.

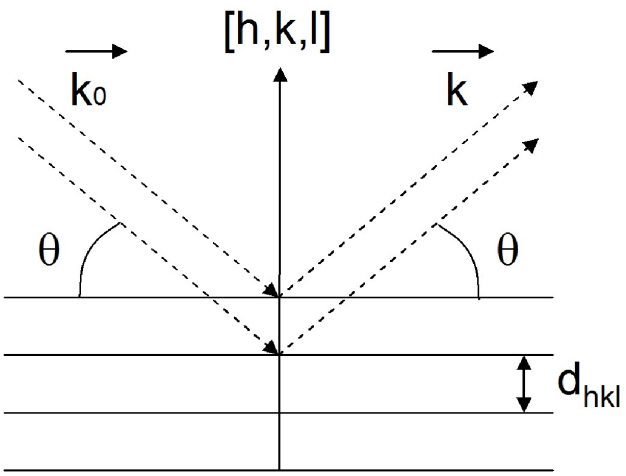


Figure 2.36 – *Schéma relatif à la loi de Bragg*

Dans le cas où les cristallites sont aléatoirement orientés, seule la norme $q = 2\sin\theta\lambda$ du vecteur de diffusion intervient dans l'intensité diffractée. L'intensité des pics de diffraction des plans (hkl) s'exprime alors par la relation suivante :

$$I_{hkl}(\theta) = m_{hkl}ALP(\theta)|F_{hkl}(q)|^2 \tag{2.9}$$

Où m_{hkl} est le facteur de multiplicité, A est le facteur d'absorption, L est le facteur de Lorentz et P le facteur de Bragg-Brentano, F_{hkl} est le facteur de structure.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au facteur de structure car il permet d'obtenir des informations sur la position des atomes dans la maille. Le facteur de structure dépend de la position des atomes dans la maille et il est défini comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(q)\exp\big(2\pi i((h/a)x_j + (k/b)y_j + (l/c)z_j)\big) \tag{2.10}$$

Avec q le vecteur de diffusion ; h,k,l les indices de Miller ; a, b, c les paramètres de la maille ; x_j, y_j, z_j les coordonnées de l'atome j dans la maille et f_j le facteur de diffusion de l'atome j.

Cette somme est effectuée pour tous les atomes de la maille.

Analyses des données

Détermination du profil des pics de diffraction Le profil des pics de diffraction est déterminé par le logiciel Highscore Plus, il est décrit par une

fonction pseudo-Voigt qui est la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne.

Estimation de la taille des cristallites La taille des cristallites est calculée pour chaque pic de diffraction à partir de la formule de Scherrer (*cf.* équation (2.11))

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{2.11}$$

K : constante de Scherrer, B largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians), θ : angle de Bragg (en radians)

Paramètres de résolution de l'appareil Le spectre de diffraction des rayons X obtenu expérimentalement dépend de l'instrument utilisé. Il est donc utile de déterminer expérimentalement la fonction de résolution de l'instrument. Cette fonction a une expression analytique en général polynomiale qui permet de suivre l'apport de l'instrument à la largeur des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffusion. Elle est très souvent décrite dans le cas de diffractomètre de poudre de laboratoire de la façon suivante :

$$H = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W \tag{2.12}$$

Pour connaitre les paramètres U, V, W de notre appareil dans nos conditions de mesures, nous avons mesuré des échantillons cristallins dont la taille des cristallites est largement supérieure à la résolution du diffractomètre. L'échantillon choisi est le silicium poly-cristallin. Les paramètres obtenus après ajustement sont : $U = 0,0061$; $V = 0,0022$; $W = 0,0018$ (ils définissent l'évolution de la largeur instrumentale du diffractomètre avec l'angle 2θ).

Ajustement de Rietveld L'ajustement de Rietveld nous permet d'obtenir des informations sur la position des atomes dans la maille, le taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques, le paramètre de maille, la taille des cristallites. Il consiste à simuler un profil de diffraction à partir d'un modèle cristallographique, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le profil de diffraction observé et le profil simulé soit le plus proche possible. Les différences entre les deux spectres sont minimisées grâce à la méthode des moindres carrés. Les variables affinées lors de l'ajustement sont les propriétés de la phase cristalline (les paramètres de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation des différents sites de la maille) et les conditions expérimentales (géométrie de diffraction, erreurs expérimentales

comme par exemple le positionnement de l'échantillon). Pour aider le programme à converger, il est possible de fixer certaines contraintes au début de l'ajustement.

Ajustement de Le Bail L'ajustement de Le Bail est similaire à la méthode de Rietveld : un spectre simulé est ajusté au spectre expérimental, mais cette méthode n'affine pas les variables jouant sur l'intensité des raies. Cela permet donc d'avoir des informations sur le groupe d'espace de la structure cristalline, le paramètre de maille de la structure, la taille des cristallites, mais pas sur le taux d'occupation des différents sites de la maille.

Préparation des échantillons pour les mesures WAXS au laboratoire

Les échantillons sont préparés sous forme d'un dépôt épais (par *drop-casting*) déposé sur un substrat de silicium cristallin désorienté lors de la taille. Les paramètres du diffractomètre sont spécifiés en Annexe F.

Préparation des échantillons pour les mesures WAXS à l'ESRF

Les précurseurs sont pesés en boite à gants sous atmosphère d'argon dans les mêmes quantités que pour une synthèse standard. Puis comme pour la synthèse normale le ballon est placé sur une Schlenk Line et la solution est mise à dégazer. Un cycle vide-argon est répété trois fois. Puis le chauffage à 100 °C pour la dissolution des poudres est lancé. Lorsque la solution a chauffé le temps désiré à 100 °C, nous prélevons une partie de celle-ci pour l'introduire dans un capillaire en verre de 1 mm de diamètre. L'introduction dans le capillaire doit être très rapide car la solution gélifie lorsqu'elle se trouve à température ambiante. Puis le capillaire est scellé par fonte de la partie supérieure du capillaire.

2.5.2 Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*)

Principe

Le signal diffusé est causé par les différences de densité électronique au sein de l'échantillon. Dans une solution colloïdale, l'intensité observée est donc fonction du contraste obtenu entre les nanocristaux en solution et le solvant du fait de leur différence de densité électronique des atomes qui les composent.

Pour un objet isotrope (de forme sphérique) l'intensité diffusée peut être exprimée de la manière suivante :

$$I(q) = \int \Delta\rho^2(r) \left(\frac{\sin(qr)}{qr}\right) 4\pi r^2 dr$$

$$I(q) = \int 4\pi p(r) \left(\frac{\sin(qr)}{qr}\right) dr \tag{2.13}$$

Avec $q = 4\pi \sin\theta\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, 2θ est l'angle de diffusion, $\Delta\rho^2(r)$ est une fonction d'auto-corrélation du contraste électronique (facteur de contraste).

En général, dans le cas d'objets de même densité et possédant tous la même symétrie, le signal diffusé résulte de deux contributions : une intra-particulaire et une inter-particulaire et peut être défini par un facteur de forme $P(q)$ et un facteur de structure $S(q)$:

$$I(q) = P(q) \times S(q) \tag{2.14}$$

Dans des cas limites, l'intensité peut être réduite à l'un ou l'autre de ces deux facteurs. Par exemple, lors de l'étude d'une solution idéale où il n'y a pas d'interactions entre les objets en solution, le terme $S(q)$ peut être négligé devant $P(q)$.

Nous ferons par la suite l'hypothèse que les interactions entre particules peuvent être négligées du fait de la faible concentration de la solution. $I(q) \simeq P(q)$, $I_1(q)$ est alors défini comme l'intensité diffusée par un objet individuel et $I(q) \simeq NI_1(q)$, où N est le nombre de particules contenues dans le volume irradié.

Lorsqu'on calcule $I(q)$ pour $q = 0$, l'équation obtenue correspond au contraste total des objets diffusants :

$$I(0) = \int_0^\infty 4\pi p(r) dr = N\big(\nu\langle\Delta\rho\rangle\big)^2 \tag{2.15}$$

Avec ν le volume spécifique de la particule.

En effectuant un développement limité de $\sin(qr)$ dans l'équation (2.13) (quand q tend vers 0) la formule de Guinier est obtenue :

$$I(q) \simeq I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \tag{2.16}$$

L'équation (2.16) est valide pour $qr \ll 1$. R_g est le rayon de giration et il permet d'accéder au rayon des particules sphériques grâce à la relation :

$$R_g^2 = \left(\frac{3}{5}\right) R^2 \tag{2.17}$$

Où R est le rayon de Guinier de la particule.

Pour calculer la taille de la particule, nous traçons alors le diagramme de Guinier $\ln P(q) = f(q^2)$.

Aux grandes valeurs de q, il est également possible d'obtenir des informations sur la taille des particules en solution (analyse de Porod). Il faut alors développer $\langle \Delta\rho^2(r) \rangle$ pour des valeurs de r faibles :

$$\Delta\rho^2(r) \approx \Delta\rho^2(0)\{1 - (s/4V)r + \ldots\}$$

Où s est la surface de l'objet en solution.

En utilisant ce développement de $\Delta\rho^2(r)$ dans l'équation 2.13, puis en intégrant cette équation, une suite d'oscillations avec une décroissance moyenne en puissance de q est obtenue.

Le premier terme de cette série est en q^{-4} [163] (*cf.* équation (2.18)).

$$\lim I(q)_{q \gg 0} \simeq \left\langle (\Delta\rho)^2 \right\rangle \frac{2\pi S}{q^4} \tag{2.18}$$

Où S est la surface totale des éléments diffusants.

Nous traçons alors $q^4 I(q) = f(q)$. Pour une distribution en taille des nanocristaux étroite, le premier maximum de cette courbe fournit une mesure du rayon des nanocristaux. En effet, à $q_{\max}$, $R_M \simeq 2,75/q_{\max}$.

En réalité les particules ont souvent une distribution en taille non négligeable. Il est possible de décrire cette distribution en taille à partir des rayons moyens calculés auparavant, à partir des formules suivantes :

$$R_g \simeq R_0 \exp(7\sigma_{ln}^2)$$

$$R_M \simeq R_0 \exp(3,4\sigma_{ln}^2)$$

Avec R_0 le rayon moyen et σ_{ln} la déviation standard.

De plus il est également possible d'obtenir des informations sur la forme des particules en se plaçant à des valeurs de q intermédiaires. Dans ce domaine $P(q)$ est proportionnel à $q^{-\alpha}$ (pour des sphères $P(q)$ est proportionnel à q^{-4}, pour des bâtonnets à q^{-1}).

Préparation des échantillons

Se référer à la préparation des échantillons WAXS pour le synchrotron, *cf.* § 2.5.1.

2.5.3 Techniques d'électrochimie

Les valeurs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO peuvent être déterminées par des méthodes électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique (CV) et la voltammétrie différentielle pulsée (DPV) [146, 147]. Nous allons décrire ces deux techniques et présenter leurs avantages et inconvénients.

Voltammétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est basée sur la variation linéaire du potentiel dans le temps. La mesure commence à un potentiel E_0 et augmente jusqu'à un potentiel de retour E_r, avant de revenir à sa valeur initiale (c'est ce que l'on appelle un cycle). Plusieurs cycles peuvent être effectués successivement. Les courbes obtenues ont l'allure de la figure ci-dessous (*cf.* Figure 2.37).

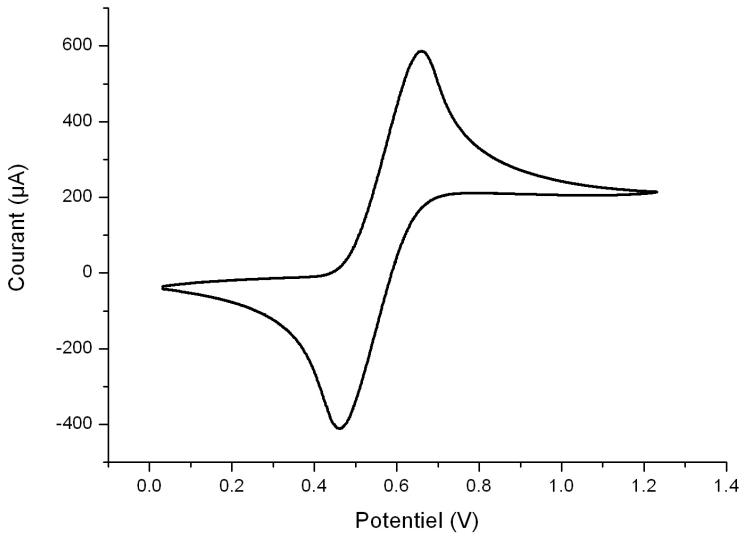


Figure 2.37 – *Cyclovoltamogramme du ferrocène en solution dans le liquide ionique EMI, spectre acquis avec un balayage de 60 mV/s*

Cette technique est très employée en électrochimie car elle fournit en quelque sorte une signature du système électrochimique. Elle permet de déterminer le potentiel de réduction et d'oxydation de l'espèce étudiée, la nature du processus rédox (processus réversible de Nernst ou processus irréversible), et enfin la forme des pics rédox en fonction de la vitesse de balayage permet de déterminer s'il y a présence d'adsorption ou de réaction homogène au cours de la réaction.

Voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV – *Differential Pulse Voltammetry*)

La DPV permet d'obtenir une meilleure résolution des pics car cette technique permet de minimiser le bruit provenant de la mesure du courant capacitif et d'exalter le signal du courant faradique récupéré. Pour cela la DPV exploite le fait que le courant faradique et le courant capacitif n'ont pas le même temps de décroissance (en fonction de la racine carré du temps soit une décroissance plutôt lente dans le cas du courant faradique et une décroissance exponentielle en fonction du temps dans le cas du courant capacitif). Comme c'est illustré dans la Figure 2.38, la technique consiste en l'application de pulse de potentiel de petite amplitude constant ($10 < \Delta E_{pulse} < 100\,\mathrm{mV}$) superposé à l'application d'un potentiel en escalier avec des marches de hauteurs égales et de plus petites amplitudes que celle des pulses ($1 < \Delta E_{base} < 5\,\mathrm{mV}$).

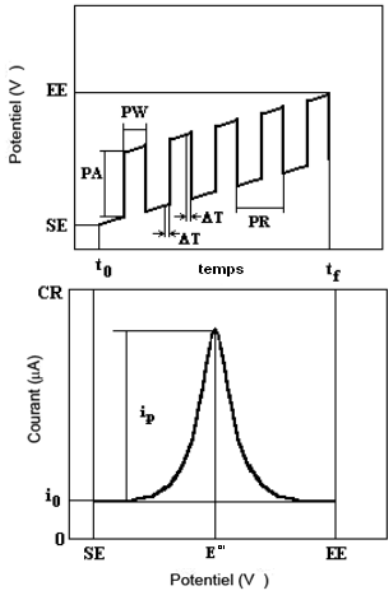


Figure 2.38 – *Graphe du-dessus : pulse de potentiel en fonction du temps en voltammétrie différentielle pulsée ; graphe du dessous : courbe de voltammétrie différentielle pulsée obtenue après mesure*

Cette technique ne permet cependant pas d'obtenir d'information sur la réversibilité du processus rédox.

Description de l'expérience

La cellule électrochimique est composée d'une électrode de travail en platine (diamètre : 1,9 mm, puis diamètre de 5 mm), d'une contre-électrode

en platine et d'une électrode de référence en argent calibrée par rapport au couple redox ferrocène/ferricenium. Comme électrolyte, nous utilisons le liquide ionique 1-éthyl-3méthylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI) qui présente l'avantage d'avoir une fenêtre électrochimique large (4,29 V à température ambiante). Les nanocristaux sont déposés en film mince sur l'électrode de travail par *drop-casting*. Nos mesures sont effectuées sous atmosphère inerte (en boite à gants).

Dans le cadre des mesures effectuées en boite à gants, nous souhaitons nous affranchir de toute pollution susceptible d'influencer le spectre. En effet vu l'intensité du signal récupéré dans le cas des nanocristaux, la moindre impureté présente dans le solvant donnera lieu à l'apparition d'un pic redox d'intensité similaire à ceux provenant des nanocristaux. Pour cela nous avons également purifié l'électrolyte utilisé. Le liquide ionique a ainsi été séché sous vide secondaire pendant 48 heures pour enlever toute trace d'eau.

Analyses des données

Pour obtenir la valeur des niveaux HOMO et LUMO à partir des potentiels redox mesurés nous utiliserons les formules suivantes :

- pour la CV :

$$E_{HOMO} = -(4,8 + E_{\text{ox onset}}) \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} = -(4,8 + E_{\text{red onset}}) \text{ eV}$$

- pour la DPV :

$$E_{HOMO} = -(4,8 + E_{\text{ox pic}}) \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} = -(4,8 + E_{\text{red pic}}) \text{ eV}$$

Avec −4,8 eV valeur redox du couple ferrocène/ferricenium par rapport au niveau du vide [148].

Chapitre 3

Cellules solaires à base de nanocristaux

3.1 Couches minces hybrides nanocristaux:polymère conjugué (:PCBM)

Dans cette partie nous présentons le mélange en solution des nanocristaux avec des molécules organiques, la déposition de cette solution en film et les caractérisations du film mince hybride.

Lorsque nous préparons les mélanges hybrides, nous utilisons les ratios massiques des composés (wt). Cependant pour étudier des propriétés optique ou bien de transport de charges au sein des films, il est plus approprié de se référer au ratio en volume (vol). Pour ces raisons dans le Tableau 3.1, nous présentons un récapitulatif des mélanges utilisés en ratio massique avec les ratios volumiques correspondant.

m_{P3HT}:m_{PCBM}:m_{NCs}	Fraction massique de NCs	Fraction volumique de NCs	Fraction massique de PCBM	Fraction volumique de PCBM
1:1:0	0,00 %	0,00 %	50,00 %	39,00 %
1:1:0,5	20,00 %	7,00 %	40,00 %	36,00 %
1:1:1	33,33 %	12,40 %	33,33 %	34,20 %

Tableau 3.1 – *Proportion en volume et en masse pour le PCBM et le P3HT, calculé avec les densités suivantes : P3HT : 1,1 g/cm^{-3}, PCBM : 1,72 g/cm^{-3}, $CuInS_2$: 4,75 g/cm^{-3}*

3.1.1 Dépôts de couches minces par *spin-coating*

Le *spin-coating* est une technique simple et efficace permettant de réaliser des films minces homogènes à l'échelle du mm^2, d'épaisseurs controlées et de rugosités faibles RMS (*Root Mean Square*) c'est à dire la rugosité mesurée est la moyenne de l'écart moyen géométrique par rapport à la ligne moyenne de la rugosité. Dans le cas du *spin-coating*, elle est de $5-10\,\%$. Le principe du *spin-coating* est le suivant : des gouttes de la solution sont déposées sur un substrat préalablement nettoyé et fixé par aspiration sur une tournette, puis le substrat est mis en rotation avec une accélération et une vitesse contrôlées. Seule une couche fine et de rugosité faible reste accrochée à la surface du substrat (*cf.* Figure 3.1). Cependant cette méthode présente l'inconvénient de conduire à une perte de matière considérable.

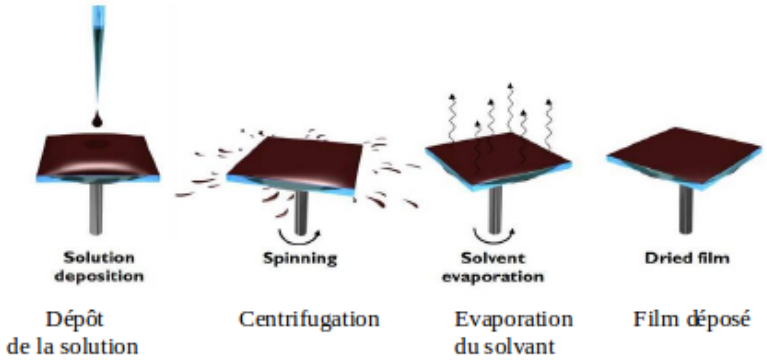


Figure 3.1 – *Schéma de principe du* spin-coating *suivant 4 étapes*

3.1.2 Caractérisations optiques

La caractérisation des films hybrides à base de P3HT:PCBM:NCs est complexe car les différents composés ont des domaines d'absorption communs, ainsi leur signaux se superposent et/ou sont modifiés à cause de l'interaction entre les différents composés.

Les mélanges binaires organiques et ternaires hybrides absorbent la lumière sur une large gamme du spectre solaire (*cf.* Figure 3.2). Les pics d'absorption caractéristique du P3HT à 520 nm, 555 nm et 605 nm sont présents dans les deux cas. Les nanocristaux de $CuInS_2$ de diamètre 7 nm couvrent une large gamme de longueur d'onde en termes d'absorption qui débute vers 800 nm. Après ajout de ceux-ci au mélange P3HT : PCBM, nous remarquons que l'absorption pour des longueurs d'ondes supérieures à 700 nm est légèrement augmentée (nous observons la même tendance pour des longueurs

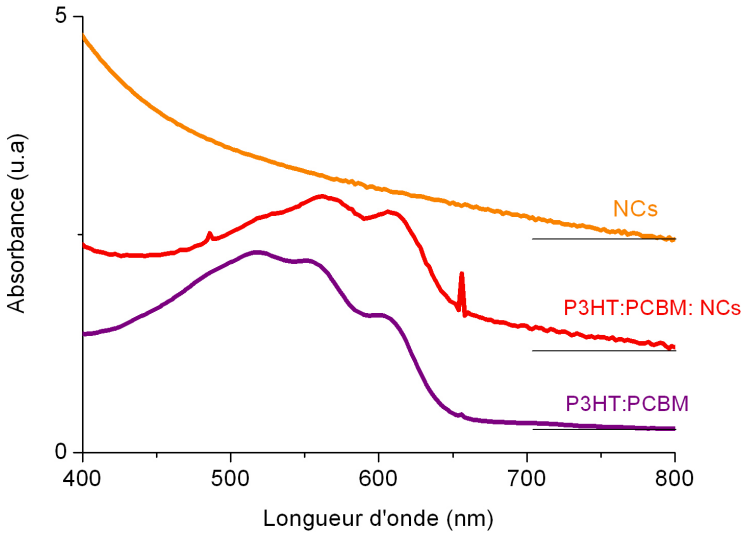


Figure 3.2 – *Absorbance dans l'UV-Visible des films minces de P3HT:PCBM, et du mélange ternaire P3HT:PCBM:NCs ainsi que des nanocristaux en solution. (Mesures effectuées à partir de films déposés par* spin-coating *d'une épaisseur d'environ 200 nm)*

d'ondes inférieures à 450 nm).

Il a été montré par Spano *et al.* [164] que les pics de photoluminescence du P3HT pouvaient être attribué à différentes transitions (*cf.* Figure 3.3-a) et que l'émission dans le cas du P3HT régiorégulier (c'est à dire que les chaines alkyles du monomère de P3HT sont agencées de manière organisées de part et d'autre de la chaine principale contenant les groupements thiophènes) pouvait être corrélée à l'organisation du P3HT de type π-*stacking* (*cf.* Figure 3.3-b). Les pics d'émissions témoignent du couplage intermoléculaire.

Les spectres de photoluminescence observés dans le cas de films hybrides combinent :

1. l'addition de la photoluminescence des composés présents dans le mélange ;
2. les interactions entre les composés conduisant à un possible transfert de charge et impliquant une modification de l'intensité de photoluminescence.

Le spectre de PL d'un mélange hybride avant recuit à base de nanocristaux de $CuInS_2$ (de diamètre 7,4 nm et ayant un pic de PL à 775 nm) et

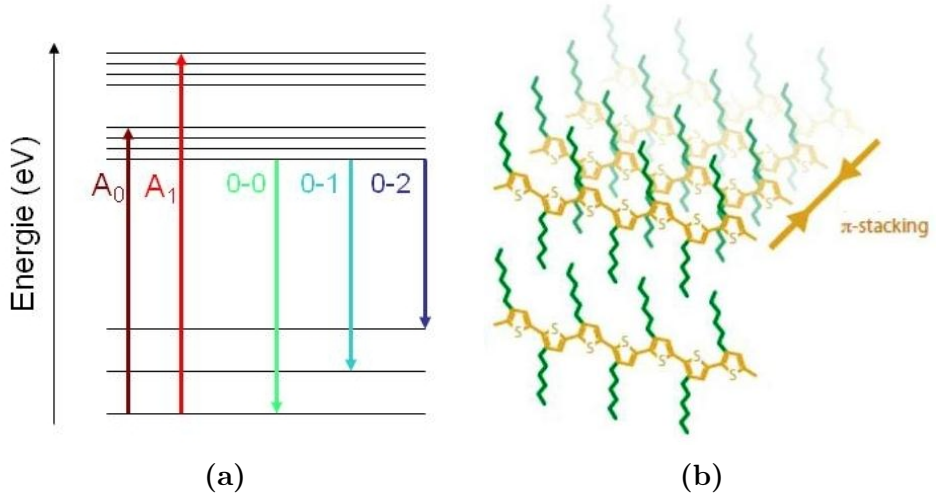


Figure 3.3 – *a) Schéma des différentes transitions possibles dans le cas de l'absorption (A0 et A1) et de l'émission du P3HT ; b) schéma représentant l'organisation de type π-stacking du P3HT*

de P3HT et PCBM, pour un ratio en masse 1:1:0,5, est présenté dans la Figure 3.4. Le pic d'émission des nanocristaux n'étant pas superposés à ceux du P3HT, il est possible de tirer des informations sur la cristallisation du P3HT et son organisation au sein du mélange à partir de ces mesures. L'intensité du pic correspondant à la transition 0-0 (650 nm) est accrue par rapport à l'intensité relative de la transition 0-1 (725 nm) lorsque des nanocristaux (entourés de DDT ou d'EHT) sont ajoutés au mélange P3HT:PCBM. Cela témoigne d'un désordre plus grand et/ou d'un couplage intermoléculaire plus petit que dans le film de P3HT:PCBM. Dans le cas de mesure de film mince, des différences de morphologie peuvent apparaitre en fonction des solutions et avoir une influence sur l'intensité de photoluminescence, c'est pourquoi nous nous abstiendrons de toute comparaison d'intensité entre différents films et de l'étude du *quenching* de photoluminescence dans ce cas.

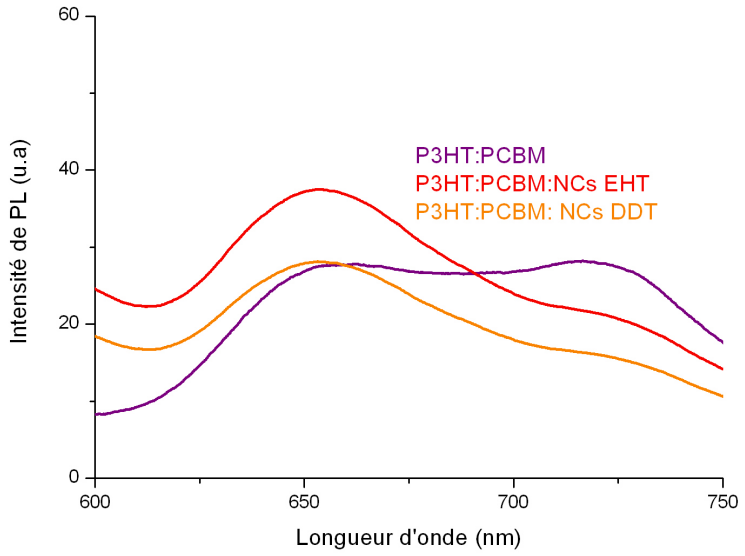


Figure 3.4 – *Spectre de photoluminescence de films hybrides déposés par* spin-coating *(épaisseur 200-400 nm)*

3.1.3 Caractérisations morphologiques

Selon les conditions de dépôt, il est possible d'obtenir des films de nanocristaux d'épaisseurs différentes et des dépôts plus ou moins homogènes. Pour éviter les courts-circuits dus au contact entre les éléctrodes métalliques et l'ITO, il faut obtenir une couche active continue, ne contenant pas de trou. Pour optimiser le passage d'un courant à travers les films de nanocristaux, il faut obtenir une surface homogène. Par la suite nous utiliserons le dichlorobenzène comme solvant pour les mélanges hybrides et une concentration de P3HT entre 30 et 60 mg/mL. La couche active est déposée sur un substrat d'ITO (*Indium Tin Oxide*) : 100 nm d'épaisseur sur verre (fournisseurs : Solems et PGO ; résistance 15 - 30 Ω) préalablement recouvert de PEDOT:PSS afin d'aplanir la rugosité de l'ITO et d'améliorer la conduction des trous.

La morphologie des films déposés par *spin-coating* a été étudiée grâce à des mesures effectuées au profilomètre (pour mesurer l'épaisseur des films) et à l'AFM (pour mesurer la rugosité des films).

L'épaisseur des couches mesurées par profilomètre nécessite d'effectuer une entaille de la couche active. Ces mesures sont effectuées sur des films hybrides réalisés en même temps que les autres et dans les mêmes conditions, mais il n'y a pas eu de dépôt d'électrode métallique ni d'encapsulation. Ces

films seront dédiés aux caractérisations morphologiques et optiques.

Dans le cas des mesures au profilomètre, des entailles sont pratiquées dans la couche active à l'aide d'une pince à bout pointu. La Figure 3.5 donne un exemple de profil qu'il est possible d'obtenir avec cette technique. Le film ici présente une épaisseur moyenne de 460 nm.

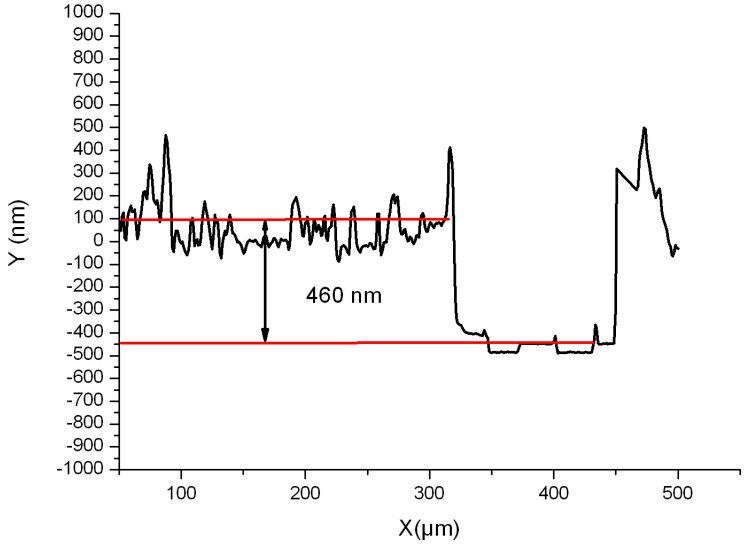


Figure 3.5 – *Profil d'une entaille réalisée dans une couche active de P3HT:PCBM:NCs DDT (1:1:1), épaisseur moyenne : 460 nm*

Après plusieurs mesures au profilomètre sur un même film, nous connaissons donc son épaisseur moyenne (épaisseur mesurée au profilomètre- épaisseur moyenne du film de PEDOT:PSS). Sur les profils, des pics correspondant à des irrégularités de surface sont observés, ils proviennent de poussière ou bien de la rugosité du film.

La rugosité des films a été estimée en utilisant un microscope à force atomique (AFM). La Figure 3.6 montre un exemple d'image AFM d'une zone de la couche active d'une cellule solaire ternaire. A partir de cette image, le tracé des profils en coupe peut être obtenu, ou encore il est possible de connaître la rugosité RMS de la surface observée. La rugosité est de 8,5 nm pour cet échantillon de P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:0,5 en masse).

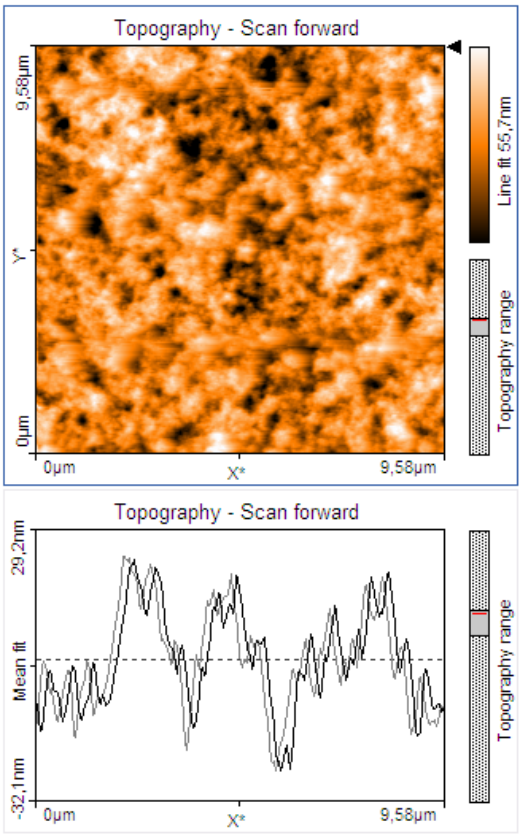


Figure 3.6 – *Image AFM de la surface de l'échantillon après dépôt de la couche active*

3.1.4 Paramètres influençant le dépôt

Les paramètres jouant sur le dépôt sont la concentration de la solution déposée, la vitesse de rotation, la durée de centrifugation.

Concentration de la solution déposée

La concentration de la solution influe sur la vitesse d'évaporation du solvant et la viscosité du mélange. La variation de celle-ci joue donc un rôle sur l'épaisseur du film hybride *cf.* Figure 3.7.

Vitesse de rotation

L'épaisseur du film peut être contrôlée grâce à la vitesse de rotation, plus elle sera rapide, plus, pour une même solution déposée, nous obtiendrons

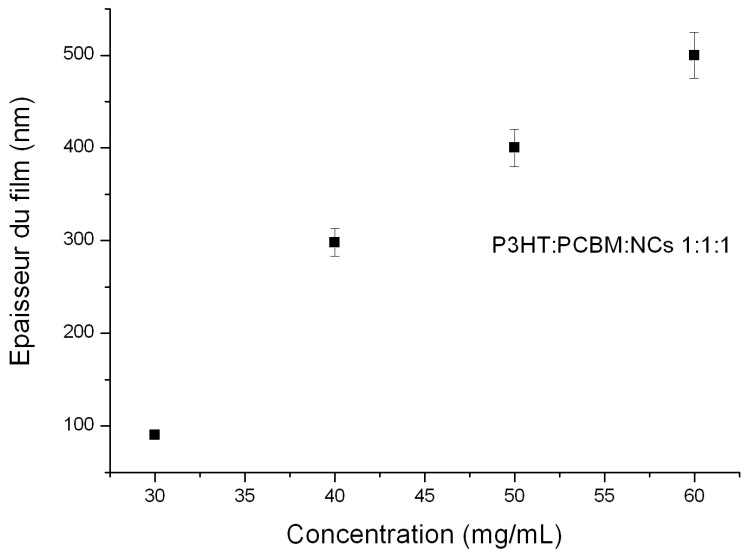


Figure 3.7 – *Variation de l'épaisseur du film en fonction de la concentration du mélange pour des films hybrides contenant des nanocristaux de diamètre 7 nm entourés de DDT, la concentration est indiquée par rapport au P3HT dans du dichlorobenzène*

un film mince. Pour des solutions différentes, la viscosité de la solution sera également à prendre en compte.

La morphologie du film pourra également varier selon la vitesse de centrifugation comme cela a été observé dans le cas du P3HT [165].

Durée de rotation

Cette durée doit être ajustée en fonction du solvant. En effet, un solvant avec un haut point d'ébullition mettra plus de temps à s'évaporer. Il est crucial que le film soit sec à l'arrêt de la rotation pour que le dépôt obtenu soit homogène. C'est pourquoi il est très important de choisir une durée de centrifugation appropriée (qui pourra varier selon la vitesse de rotation).

Autres paramètres importants à prendre en compte

Pour obtenir un film avec une rugosité identique pour différents dépôts d'une même solution, il faut contrôler la quantité de solution déposée sur le substrat. Car la rugosité et la morphologie du film sont induites par la

cinétique d'évaporation qui sera différente selon la quantité de solution à évaporer.

La propreté du substrat est également importante car la moindre poussière déposée sur le substrat aura une grande influence sur l'épaisseur et la rugosité du film obtenu.

3.1.5 Conclusion

Les propriétés morphologiques des cellules solaires produites (épaisseur contrôlée, absence de trous dans le film hybride, rugosité raisonnable) sont satisfaisantes. Nous allons maintenant nous intéresser de plus près aux mécanismes à l'œuvre au sein de la couche active, tout d'abord par spectroscopie de résonance paramagnétique pour étudier le transfert de charge entre matériaux donneur et accepteur.

3.2 Etude du transfert de charges dans des couches minces hybrides par spectroscopie RPE

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique qui permet d'étudier les mécanismes de formation et disparition de radicaux libres. Il a été montré par Witt *et al.* [166], que la RPE est un outil approprié pour avoir une compréhension plus ample des transferts de charges dans des matériaux hybrides. Dans leur cas, un mélange P3HT:NCs de CdSe a été étudié pour démontrer la présence de processus de transfert de charges dans les matériaux hybrides. De plus cette étude, comme celle de Pientka *et al.*, a montré que lors de l'étude d'un mélange hybride seul le signal du polymère était observé [166, 167]. Nous étudions les mécanismes de transfert de charges entre polymère et nanocristal dans des systèmes ternaires PCBM:nanocristal:polymère ainsi que le rôle du ligand entourant le nanocristal sur ces mécanismes. Pour réaliser cette étude, nous observons au préalable les différentes combinaisons binaires des éléments constituant les sytèmes ternaires. Cette étude a pu été réalisée en collaboration avec Brigitte Pépin Donat et Christian Lombard du LEMOH.

3.2.1 Principe de la technique RPE sous irradiation

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique [168, 169, 170, 171, 172] est une technique analogue à la RMN mais appliquée au spin des électrons au lieu d'être appliquée au spin des noyaux. La RPE permet d'étudier des systèmes contenant au moins un électron non apparié (système paramagnétique). L'échantillon testé est soumis à un champ magnétique externe H qui varie linéairement pendant le temps de la mesure. Pour les espèces paramagnétiques, il y a une interaction avec H, qui est appelée interaction électronique de Zeeman. De cette interaction résulte la levée de dégénérescences d'états de spins électroniques. Ainsi dans le cas d'un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc $s = 1/2$), le champ magnétique permet l'apparition de deux niveaux d'énergie ($2s + 1$ états). La différence entre ces deux niveaux d'énergie est égale à $g\beta_e H0$. Si on applique un champ micro onde $H1$ de fréquence ν, lorsque $h\nu = g\beta_e H0$, on observe le phénomène de résonance paramagnétique électronique (h est la constante de Planck, β_e le magnéton de Bohr, $H0$ la valeur du champ magnétique statique externe et g est le facteur de Landé). Le facteur de Landé 'signe' la présence d'une espèce radicalaire. Dans le cas du P3HT, le facteur g est proche de 2,0030 [173]. Dans le cas du PCBM le facteur g est proche

de 1,9999 [174, 175, 176].

Les spectres de RPE se présentent généralement sous la forme d'une dérivée première en absorption, caractérisée par sa position en champ qui permet de déterminer le facteur de Landé g, une forme de raie (généralement gaussienne ou lorentzienne ou combinaison linéaire des deux centrées en g), une densité de spin et une largeur de raie pic-à-pic.

3.2.2 Préparation des films hybrides étudiés

Les films sont déposés par *drop-casting* sur un substrat souple de PET/ITO (8 - 10 Ω, fournisseur : Aldrich). Puis ils sont chauffés à 110 °C pendant 3 heures en boite à gants. Ils sont ensuite découpés et introduits dans des tubes RPE (*cf.* § 3.5).

3.2.3 Transfert de charges dans les mélanges binaires

Les analyses RPE sont effectuées dans un ordre précis afin d'évaluer le comportement du polymère seul, et des polymères mélangés aux NCs hors éclairement et sous éclairement. Pour détecter le signal du PCBM, les spectres sont acquis à 20 K. En effet lorsque la température est supérieure à 100 K, l'intensité du pic caractéristique du radical anionique du PCBM ($PCBM^{-\circ}$) décroit du fait de son temps de relaxation [176]. Les acquisitions de 'routine' ont lieu avec une puissance −20 dB (soit 2 mW) pour laquelle les différents signaux ne sont pas affectés de façon significative par la saturation et sont détectables. Les spectres comparés ont toujours été acquis dans les mêmes conditions. Les expériences hors éclairement nous permettent de détecter le signal de départ des polymères qui peut être du à des défauts dans le matériau. Puis les matériaux purs ou mélanges sont éclairés à 473 nm en continu au moyen d'un laser (ce qui correspond à une énergie de 2,62 eV), cela nous permet de suivre le transfert de charges entre composés donneurs et accepteurs. Lors de mesure RPE, il est possible de moduler la fréquence pour maximiser le signal obtenu (la mesure est alors dite en phase).Les spectres présentés sont toujours en phase, si ce n'est pas le cas cela sera précisé.

P3HT seul

Hors éclairement nous n'observons aucun signal. Le spectre (*cf.* Figure 3.8) présente le signal de P3HT seul sous éclairement en phase. Un très faible signal correspondant à des traces provenant éventuellement de transfert vers des impuretés métalliques est détecté. La puissance de saturation est très faible (< -30 dB, soit inférieure à 0,2 mW).

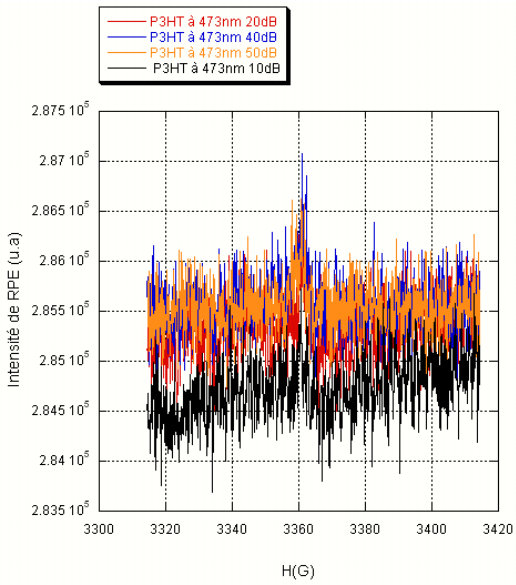


Figure 3.8 – *Spectre RPE du P3HT seul sous éclairement à différentes puissance de la micro-onde*

P3HT:PCBM (ratio en masse 1:1)

Dans le cas du P3HT:PCBM, hors éclairement, un signal très faible est observé, et comme attendu il y a un fort effet de l'éclairement. Le signal de $P3HT^{+\circ}$ est observé vers 2,003 et celui de $PCBM^{-\circ}$ vers 1,999 (*cf.* Figure 3.9).

Une étude en puissance est effectuée (*cf.* Figure 3.10). La puissance de saturation du P3HT dans le mélange est supérieure à −50 dB (soit 0,002 mW), tout comme celle du PCBM. Effectivement lorsque l'on mesure les intensités pics à pics à −5 dB (soit 60 mW) et −50 dB, nous constatons qu'elles sont identiques.

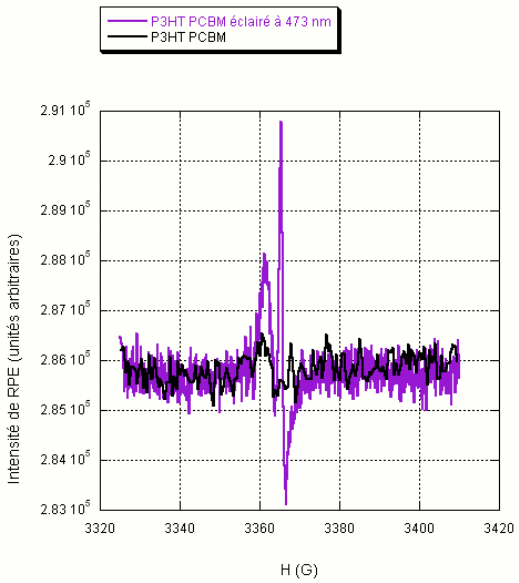


Figure 3.9 – *Spectre RPE du mélange P3HT:PCBM sans et avec éclairement à 473 nm à 20 K et −20 dB*

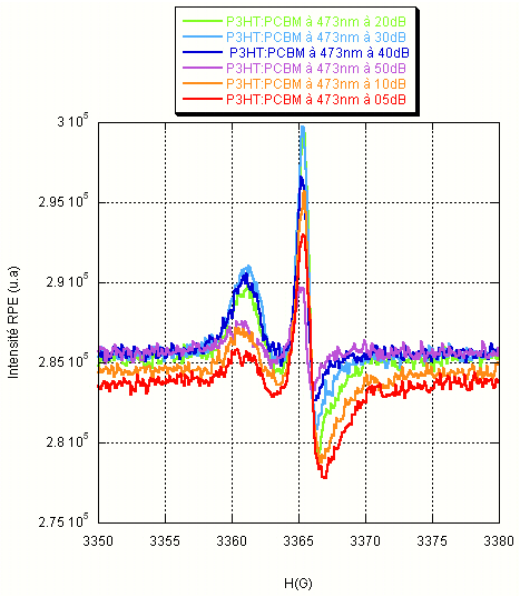


Figure 3.10 – *Spectre RPE du mélange P3HT:PCBM sous éclairement à 473 nm à 20 K pour différentes puissances de la micro-onde*

P3HT:NCs DDT ou EHT (ratio en masse 1:1)

Dans le cas du P3HT mélangé aux nanocristaux de $CuInS_2$, quel que soit le ligand de surface (DDT ou EHT), un signal est observé pour le mélange non

éclairé en phase (courbe noire Figure 3.11 et Figure 3.13). Ce signal provient des défauts intrinsèques du mélange. Après éclairement à 473 nm, dans le cas du mélange P3HT:NCs DDT, nous n'observons pas d'effet de l'éclairement en phase (*cf.* Figure 3.11, courbe rouge). Cependant hors phase il y a présence d'un léger effet de l'éclairement (*cf.* Figure 3.11, courbes bordeaux et orange).

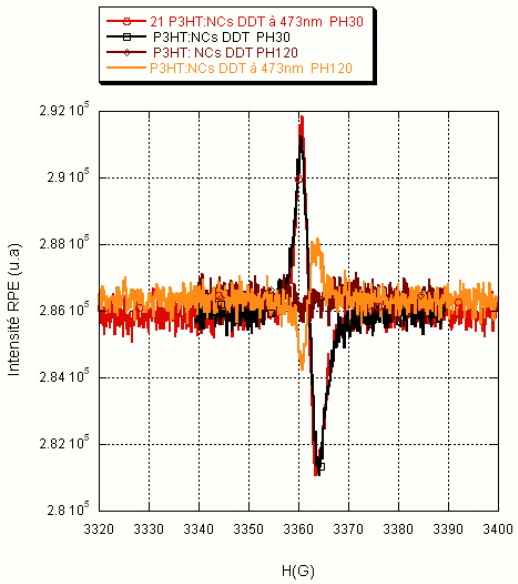


Figure 3.11 – *Spectres obtenus pour le mélange P3HT:NCs DDT à 20 K, avec et sans éclairement, en phase et hors phase*

On laisse relaxer et on regarde si le signal négatif hors phase ($\phi = 120°$) disparait. C'est le cas, et c'est réversible : on ré-éclaire le signal à $\phi = 120°$ le signal revient, on re-éteint il redisparait (*cf.* Figure 3.12). L'effet de l'éclairement n'est détecté que 'hors phase' et est totalement réversible. Ce signal n'a pas le même comportement en relaxation que le P3HT (*cf.* § 3.2.5), il doit donc signer la présence d'une autre espèce. Ce signal pourrait être du à l'interaction des nanocristaux et d'une impureté.

Après éclairement, un signal important est observé dans le cas du mélange contenant les nanocristaux entourés d'EHT, à une position correspondant à la raie du P3HT, il y a bien transfert de charges lors de l'éclairement (*cf.* Figure 3.13).

On voit ici clairement l'influence du ligand : on ne détecte pas de façon directe le transfert de P3HT vers les nanocristaux entourés de DDT via l'observation de $P3HT^{+\circ}$ alors qu'on le détecte nettement dans le cas des nanocristaux entourés d'EHT. Ceci pourrait être interprété en termes d'effet isolant du ligand DDT qui est plus important que celui de l'EHT du fait de

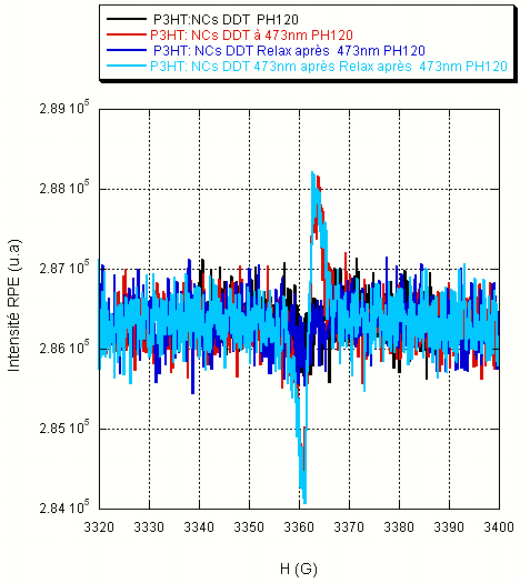


Figure 3.12 – *Spectres obtenus pour le mélange P3HT:NCs DDT à 20 K, avec et sans éclairement, hors phase, avant et après relaxation*

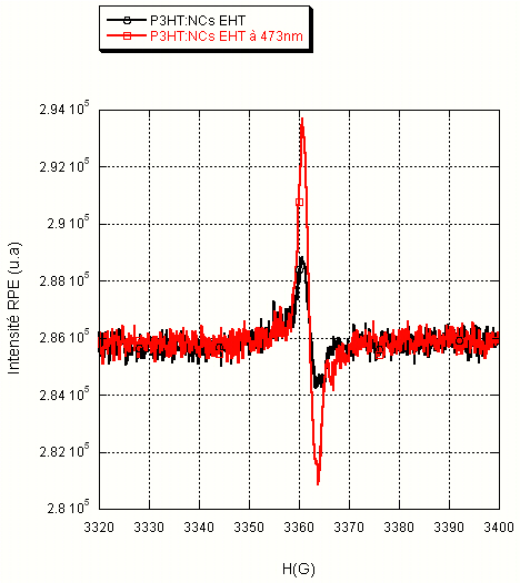


Figure 3.13 – *Spectres RPE du mélange P3HT:NCs de $CuInS_2$ entourés de ligand éthylhexanethiol. Les spectres sont effectués à −20 dB en phase. Les mesures sous éclairement sont pour un éclairement laser de 473 nm*

sa longueur (DDT environ 18 Å, EHT environ 9 Å étendu) et qui empêche une interaction efficace entre P3HT et les nanocristaux.

PCBM:NCs (ratio en masse 1:1)

Les nanocristaux utilisés dans cet étude présentent un léger excès d'indium (stœchiométrie mesurée par EDX et ATG : $Cu_{0,8}In_{1,1}S_2$) et sont donc de type n [149]. Ils sont supposés jouer le rôle d'accepteur d'électrons tout comme le PCBM. Cependant pour mieux comprendre le fonctionnement des hybrides ternaires, nous avons décidé d'étudier également les mélanges PCBM:NCs de $CuInS_2$ avec les deux ligands.

Dans le cas des nanocristaux entourés du ligand d'origine (dodécanethiol), nous n'observons pas de signal sous éclairement (juste une légère trace). Il n'y a pas de transfert de charges (*cf.* Figure 3.14).

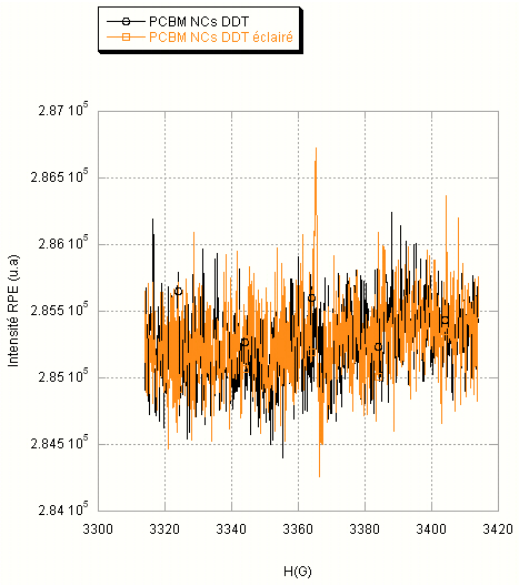


Figure 3.14 – *Spectres RPE du mélange PCBM:NCs de $CuInS_2$ entourés de ligand DDT (ratio en masse 1:1). Les spectres sont effectués à −20 dB en phase. Les mesures sont sous éclairement laser de 473 nm*

Dans le cas des nanocristaux entourés d'éthylhexanethiol, nous observons l'apparition d'un signal correspondant au PCBM sous éclairement déjà observé dans le mélange P3HT:PCBM (*cf.* Figure 3.15). Nous interprétons ces résultats en terme de transfert de charges des nanocristaux entourés d'EHT vers le PCBM.

Dans les mélanges binaires PCBM:NCs, nous observons, comme dans les mélanges P3HT:NCs, le rôle important des ligands : le transfert de charges des nanocristaux entourés de DDT vers le PCBM via l'observation de $PCBM^{-\circ}$ n'est pas observé alors qu'il est détecté nettement dans le cas du mélange contenant les nanocristaux entourés d'EHT. Ceci indique de

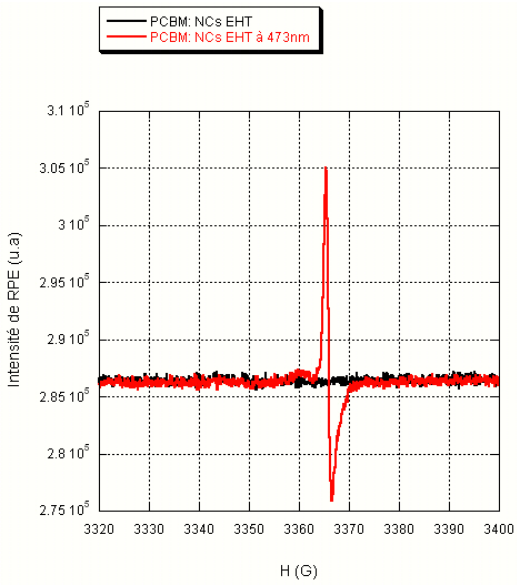
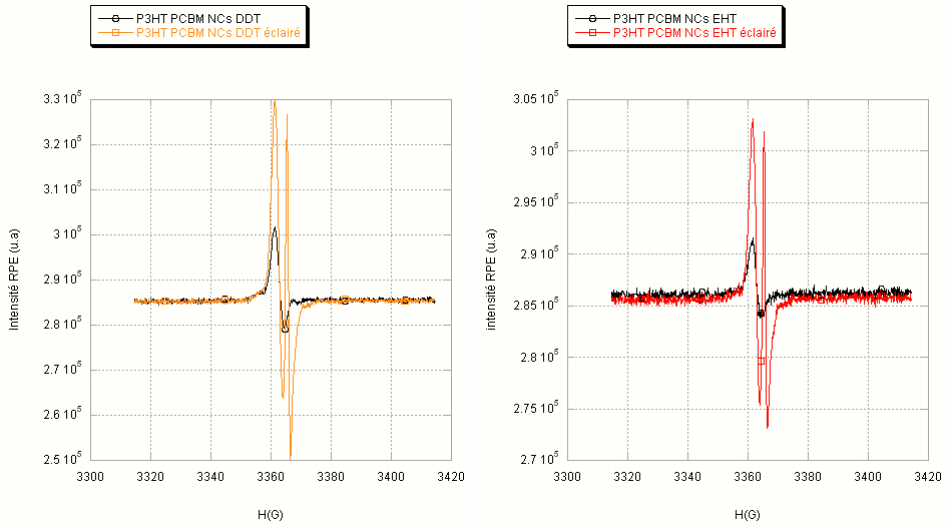


Figure 3.15 – *Spectres du mélange PCBM:NCs de $CuInS_2$ entourés de ligand éthylhexanethiol. Les spectres sont effectués à $-20\,dB$ en phase. Les mesures sont sous éclairement laser de $473\,nm$*

nouveau que l'effet isolant du ligand DDT est plus important que celui de l'EHT et empêche une interaction électronique efficace entre le PCBM et les nanocristaux.

3.2.4 Transfert de charges dans les mélanges ternaires

Dans le cas des spectres des mélanges ternaires nous observons la présence d'un signal hors éclairement correspondant à des défauts du matériau. Nous détectons également l'apparition d'un signal non négligeable sous éclairement dû au transfert de charges. Comme dans le cas précédent, les signaux présentent le même facteur, la même largeur de raie et le même comportement en saturation que dans le cas de P3HT:PCBM. Ceci nous conduit à la conclusion que les espèces paramagnétiques observées sont les mêmes : $P3HT^{+\circ}$ et $PCBM^{-\circ}$ (*cf.* Figure 3.16).



(a) **(b)**

Figure 3.16 – *Spectres RPE a) du mélange P3HT:PCBM:NCs de $CuInS_2$ entourés de ligand DDT ; b) du mélange P3HT:PCBM:NCs de $CuInS_2$ entourés de ligand éthylhexanethiol. Les spectres sont effectués à $-20\,dB$ en phase. Les mesures sont sous éclairement laser de $473\,nm$*

Afin de comparer les différents spectres sous éclairement, nous allons soustraire le spectre pris dans les mêmes conditions sans éclairement appelé 'blanc'. Dans le cas du mélange ternaire contenant les nanocristaux entourés de DDT nous constatons que la soustraction du blanc a peu d'influence sur le spectre (*cf.* Figure 3.17).

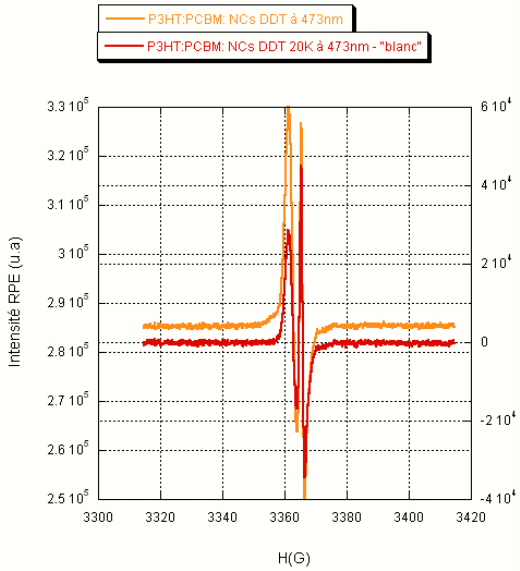


Figure 3.17 – *Spectre de RPE de P3HT:PCBM:NCs DDT enregistré à 20 K et spectre identique auquel on a soustrait le 'blanc' (spectre enregistré à 20 K sans éclairement)*

De la même manière nous n'observons qu'une faible influence du blanc sur le mélange ternaire contenant les nanocristaux entourés d'EHT (*cf.* Figure 3.18).

Nous comparons maintenant le rapport des signaux P3HT$^{+\circ}$/PCBM$^{-\circ}$ observés dans les cas des composés ternaires P3HT:PCBM:NCs DDT, P3HT:PCBM:NCs EHT et du composé binaire P3HT:PCBM à partir des spectres où le blanc a été soustrait (*cf.* Figure 3.19).

Nous évaluons approximativement ce rapport via les hauteurs en supposant que les formes de raies sont constantes et que leur largeur est identique. Les rapports mesurés sont présentés dans le Tableau 3.2.

Composition	Ratio de l'intensité des raies P3HT$^{+\circ}$ / PCBM$^{-\circ}$
P3HT:PCBM	0,40
P3HT:PCBM:NCs DDT	0,50
P3HT:PCBM:NCs EHT	0,77

Tableau 3.2 – *Ratio de l'intensité de la raie du P3HT$^{+\circ}$/intensité de la raie du PCBM$^{-\circ}$ pour différents mélanges hybrides mesurés à partir de la Figure 3.19*

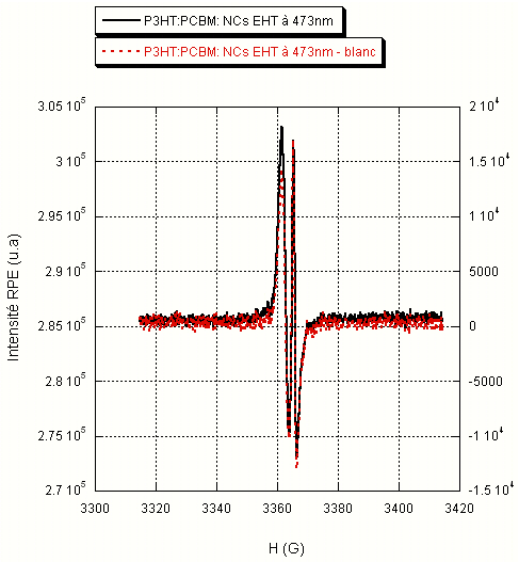


Figure 3.18 – *Spectre de RPE de P3HT:PCBM:NCs EHT enregistré à 20 K et spectre identique auquel on a soustrait le 'blanc' (spectre enregistré à 20 K sans éclairement)*

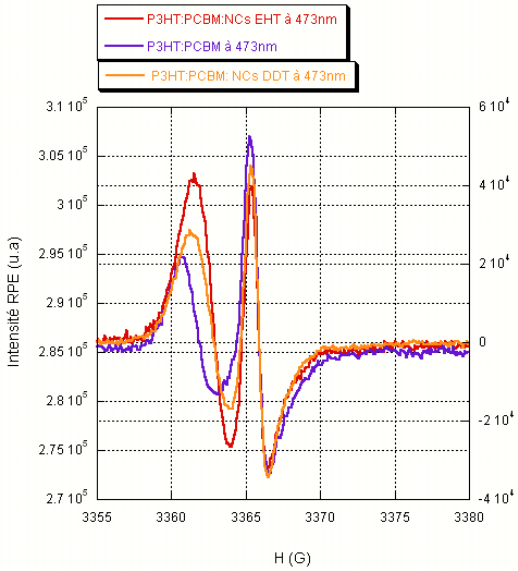


Figure 3.19 – *Spectres RPE sous éclairement, à 20 K de P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:NCs DDT et P3HT:PCBM:NCs EHT corrigés du signal obtenu à 20 K sans éclairement ('blanc')*

Le rapport $P3HT^{+\circ}/PCBM^{-\circ}$ augmente donc de façon significative de P3HT:PCBM aux systèmes ternaires avec une augmentation plus grande

pour le mélange ternaire contenant les nanocristaux entourés d'EHT.

Ces résultats montrent :

- la contribution non négligeable des nanocristaux aux processus de transferts électroniques dans les systèmes ternaires ;
- le rôle des ligands dans ces processus : en présence d'EHT moins isolant que le DDT du fait de ces chaînes alkyles plus courtes, l'augmentation du rapport $P3HT^{+\circ}/PCBM^{-\circ}$ est très marquée ;
- concernant l'interprétation de l'augmentation du rapport $P3HT^{+\circ}/PCBM^{-\circ}$:
  - pour le mélange ternaire contenant les nanocristaux entourés de DDT, la faible augmentation peut être attribuée au faible transfert du P3HT vers les nanocristaux entourés de DDT que nous avons uniquement observé 'hors phase' dans le système binaire P3HT:NCs DDT ;
  - pour le mélange ternaire contenant les nanocristaux entourés d'EHT, l'augmentation significative du rapport est en bon accord avec le transfert de charges de P3HT vers les nanocristaux entourés d'EHT clairement détecté dans le système binaire P3HT:NCs EHT. Ce résultat montre également que le transfert des nanocristaux entourés d'EHT vers le PCBM observé dans le système binaire PCBM:NCs EHT n'est pas le phénomène prédominant au sein du système ternaire ; sinon nous n'aurions plus été capables de constater une variation du rapport des intensités des signaux de $P3HT^{+\circ}$ et $PCBM^{-\circ}$.

Des schémas récapitulant les différents transferts de charges au sein des mélanges ternaires distingués par RPE sont proposés pour chacun des mélanges ternaires (*cf.* Figure 3.20 pour le DDT et Figure 3.21 pour l'EHT). Au centre de ces schéma nous présentons également les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des différents composés du mélange ternaire ainsi que les transferts électroniques possibles au vu des niveaux d'énergie. En se basant uniquement sur les valeurs des niveaux d'énergie, les transferts d'électrons du P3HT vers le PCBM, du P3HT vers les nanocristaux et des nanocristaux vers le PCBM sont envisageables dans les deux cas (NCs EHT et NCs DDT). Les expériences de RPE sous éclairement révèlent que ces trois types de transferts n'ont lieu que dans le système ternaire P3HT:PCBM:NCs EHT. S'agissant du système ternaire P3HT:PCBM:NCs DDT, seul le transfert de P3HT vers PCBM est détecté. Ces résultats démontrent que le ligand joue un rôle essentiel sur les processus de transfert de charges au sein des systèmes binaires et ternaires, ce qui, jusqu'à présent n'avait pas été mis en évidence.

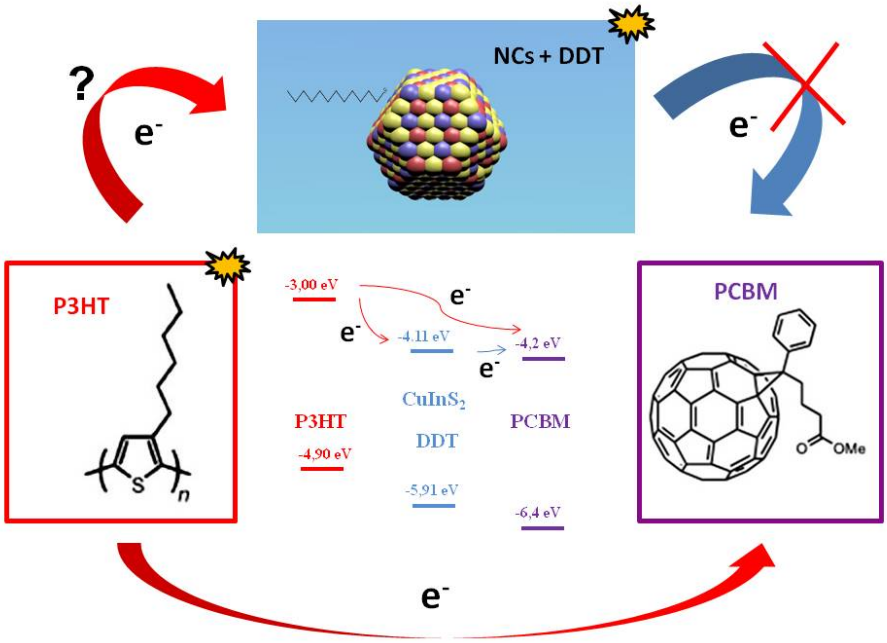


Figure 3.20 – *Schéma récapitulatif des transferts de charges détectés par RPE dans le mélange ternaire contenant des nanocristaux entourés de dodécanethiol*

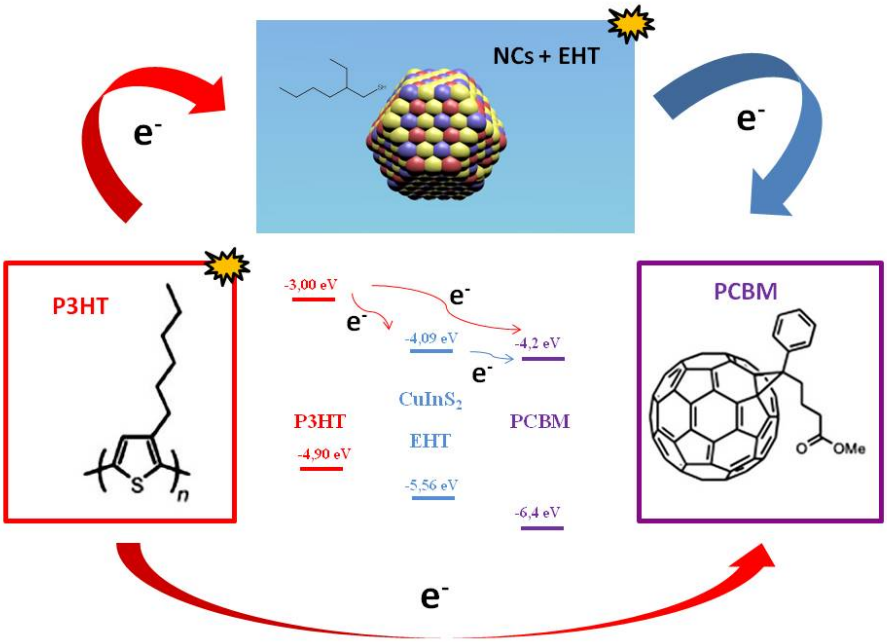


Figure 3.21 – *Schéma récapitulatif des transferts de charges détectés par RPE dans le mélange ternaire contenant des nanocristaux entourés d'éthylhexanethiol*

3.2.5 Relaxation des systèmes ternaires après extinction de l'éclairement

Nous avons étudié la relaxation de P3HT:PCBM et des deux systèmes ternaires P3HT:PCBM:NCs DDT et EHT.

Dans les trois cas, nous observons deux types de cinétique (*cf.* Figure 3.22, Figure 3.23 et Figure 3.24) : une très rapide (inférieure à la minute) et une 'lente' (de l'ordre de l'heure). La relaxation rapide est indétectable par nos mesures (<1 minute) pour P3HT:PCBM et P3HT:PCBM:NCs DDT, et présente un temps caractéristique de l'ordre de la minute pour P3HT:PCBM:NCs EHT. Les transferts de charges additionnels observés dans le cas de NCs EHT sont probablement à l'origine de l'augmentation de temps caractéristique de relaxation 'rapide' par rapport au système ternaire comportant les NCs DDT.

Dans le cas du P3HT:PCBM (*cf.* Figure 3.22), au bout de 2 minutes la relaxation rapide est déjà terminée, ce qui correspond aux résultats observés par Marumoto *et al.* [177], qui ont montré que ce mécanisme de recombinaison rapide est quadrimoléculaire après recuit de l'ensemble P3HT:PCBM, c'est-à-dire quand le P3HT est cristallisé, donc pour des systèmes organisés.

Dans le Tableau 3.3, nous présentons l'intensité du pic caractéristique du $P3HT^{+\circ}$ par rapport à l'intensité de ce pic avant éclairement (correspondant à 100 %). Après les temps de relaxation indiqué nous n'observons plus de relaxation 'rapide' (de l'ordre de la minute) et il faut attendre plusieurs heures avant d'observer une décroissance de l'intensité du pic de $P3HT^{+\circ}$. Lorsque la relaxation 'rapide' est terminée, l'intensité des pics du $P3HT^{+\circ}$ est plus importante pour les films contenant des nanocristaux. Une observation similaire a été effectuée par Heinemann *et al.* dans le cas de l'étude d'un mélange P3HT:NCs de CdSe [173]. Les charges sont probablement piégées plus facilement par des défauts de surfaces des NCs. Il est à noter que cette effet est plus marqué pour les nanocristaux avant échange de ligands (au bout de 10 min). Il est possible que l'échange de ligand avec l'éthylhexanethiol permette de passiver la surface des nanocristaux, et d'éliminer certains états pièges.

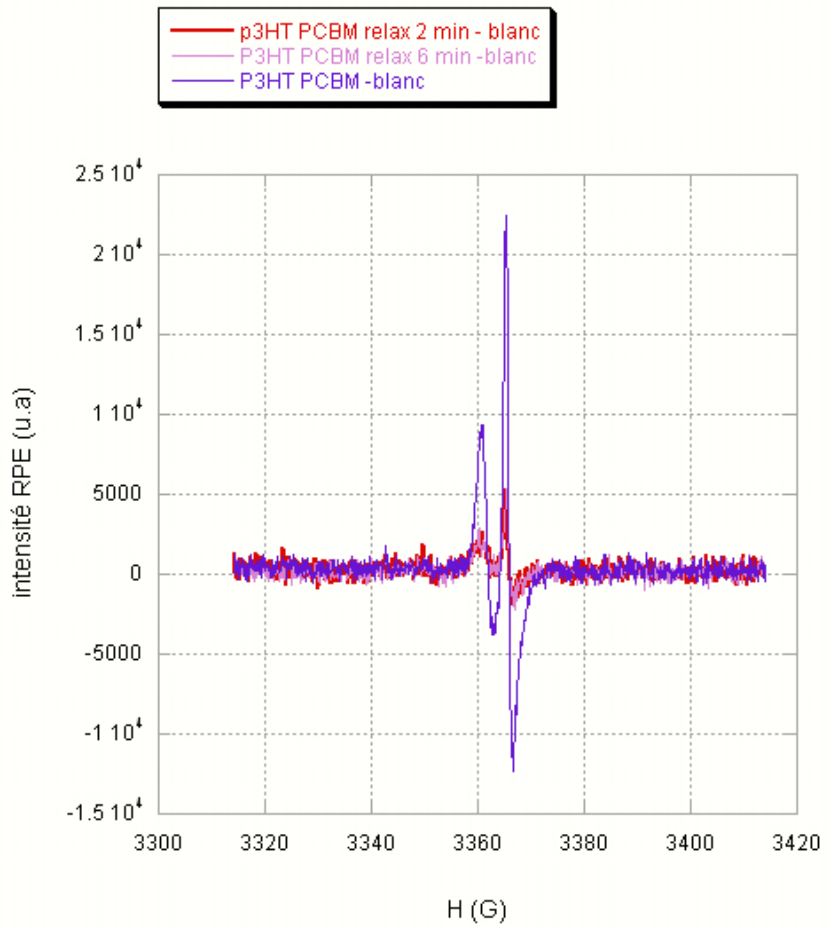


Figure 3.22 – *Spectre RPE présentant la relaxation rapide pour le mélange P3HT:PCBM en phase à 20 K pour une puissance de −20 dB*

Composition	Temps de relaxation (min)	Intensité (%)
P3HT/PCBM	2	18,0 %
P3HT/PCBM/ NCs DDT	2	26,5 %
P3HT/ PCBM/ NCs EHT	2	80,5 %
	10	19,0 %

Tableau 3.3 – *Intensité du pic caractéristique de P3HT$^{+\circ}$ par rapport à l'intensité de ce même pic sous éclairement à 473 nm*

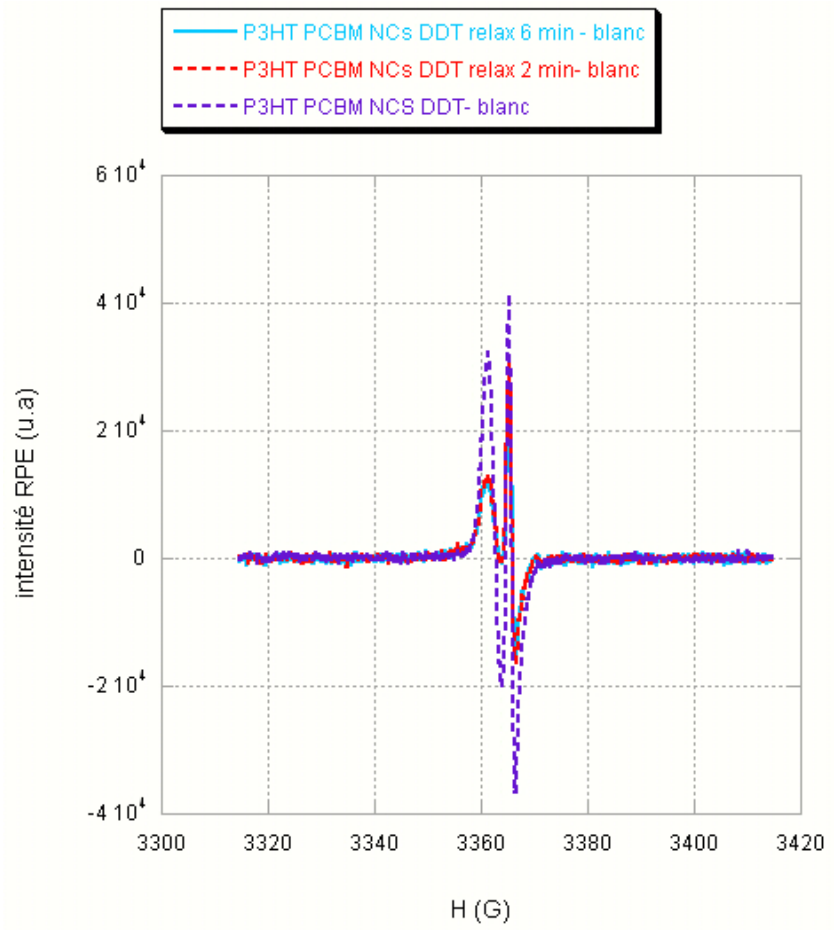


Figure 3.23 – *Spectre RPE présentant la relaxation rapide pour le mélange P3HT:PCBM:NCs DDT en phase à 20 K pour une puissance de −20 dB*

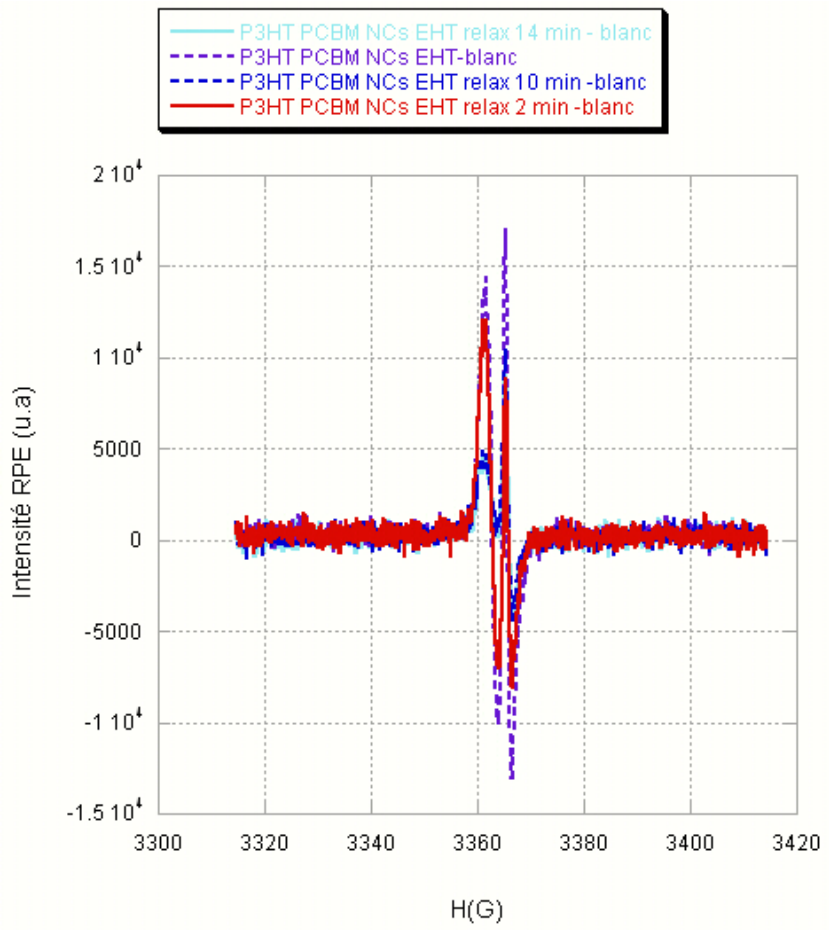


Figure 3.24 – *Spectre RPE présentant la relaxation rapide pour le mélange P3HT:PCBM:NCs EHT en phase à 20 K pour une puissance de −20 dB*

Concernant la relaxation lente, elle est totale à température ambiante pour le mélange P3HT:PCBM et pour les mélanges ternaires à base de P3HT:PCBM:NCs DDT (Figure 3.25 et Figure 3.26). C'est également le cas pour les autres mélanges.

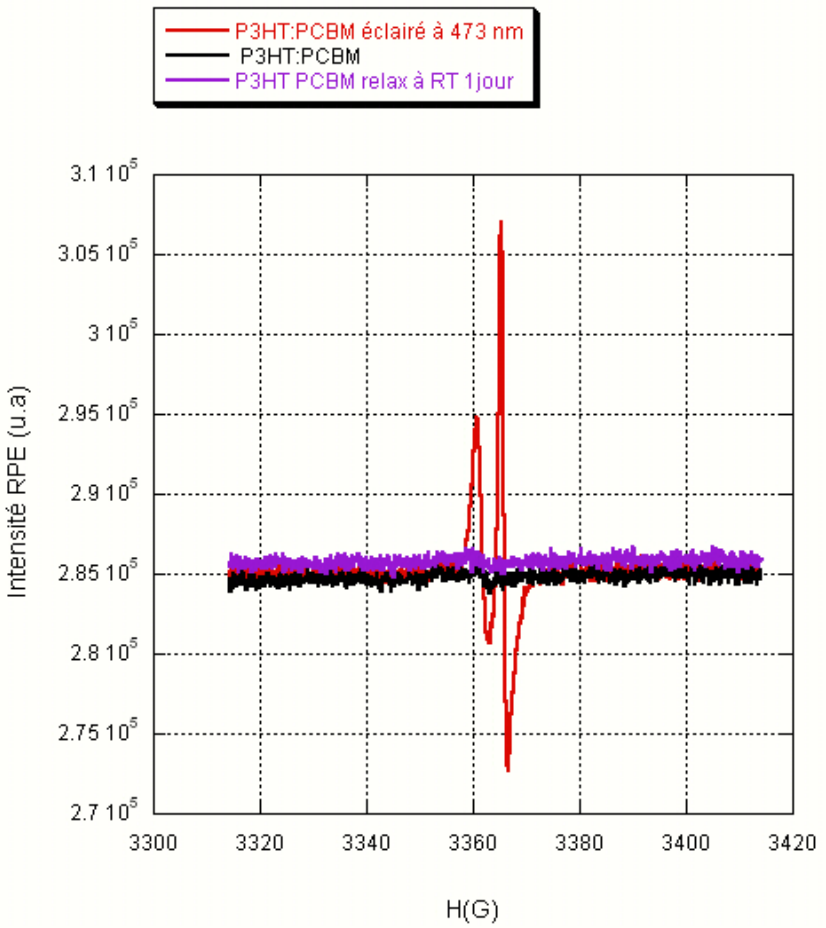


Figure 3.25 – *Spectre RPE du mélange P3HT:PCBM en phase à 20 K pour une puissance de −20 dB*

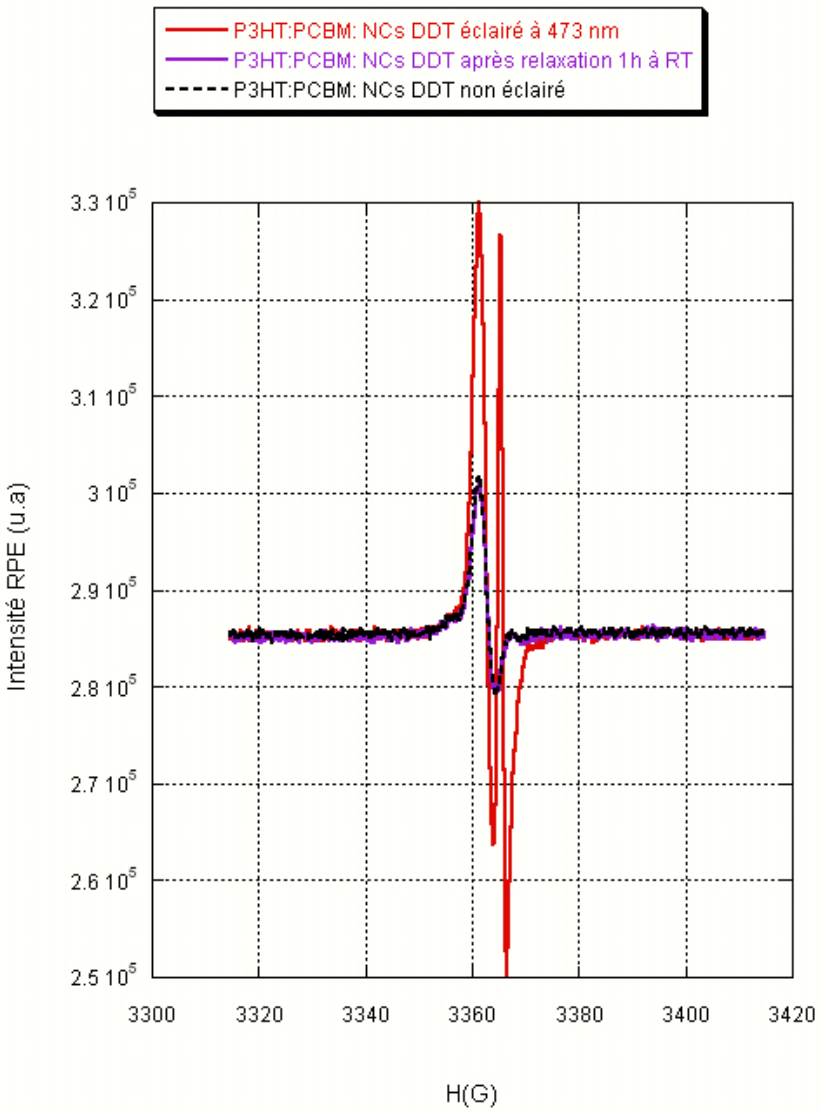


Figure 3.26 – *Spectre RPE du mélange P3HT:PCBM:NCs DDT en phase à 20 K pour une puissance de −20 dB*

3.2.6 Conclusion

L'étude par RPE des systèmes binaires P3HT:PCBM, P3HT:NCs DDT, P3HT:NCs EHT, NCs DDT:PCBM et NCs EHT:PCBM a permis de démontrer qu'il y a bien transfert de charges entre le P3HT et les nanocristaux EHT et entre les nanocristaux EHT et le PCBM, ainsi, comme attendu, qu'entre le P3HT et le PCBM. Dans le cas des NCs DDT, ces transferts ne sont pas détectables. L'effet bénéfique de l'échange de ligand est ici clairement

démontré.

S'agissant des mélanges ternaires P3HT:PCBM:NCs, en présence de ligands DDT, comme attendu après l'étude des systèmes binaires, l'ajout de NCs ne permet pas de créer de nouveaux transfert de charges par rapport à P3HT:PCBM. En revanche lorsque les ligands DDT sont échangés par des ligands EHT, des transferts électroniques supplémentaires interviennent à la fois entre P3HT et NCs EHT et entre NCs EHT et PCBM ce qui est laisse espérer une amélioration du dispositif en cellule solaire comparé à une cellule solaire purement à base de P3HT:PCBM.

Pour résumer, l'ajout de nanocristaux au système P3HT:PCBM semble pertinent dans la mesure où la chaîne alkyle des ligands entourant le nanocristal est de taille suffisamment courte. Le ligand EHT présente un bon compromis avec une chaine comportant seulement 6 atomes de carbone au lieu de 12, tout en assurant néanmoins une bonne solubilité dans des solvants commun avec le P3HT et PCBM (c'est à dire le dichlorobenzène).

3.3 Cellules solaires hybrides à hétérojonction en volume

3.3.1 Fabrication des cellules solaires

Les cellules ternaires à hétérojonction en volume présentées ont été réalisées au LITEN/LCI en collaboration avec J-M. Verilhac et B. Lusczynska.

La réalisation des cellules peut se résumer en quatre étapes : préparation des substrats, mélanges des différents composés, dépôt de la couche active et dépôt de la cathode métallique. Les substrats utilisés sont des plaques de verre de dimension : 17 mm × 25 mm recouverte sur une seule face par une couche d'ITO.

Préparation des substrats La première étape de la préparation des substrats consiste à graver une partie de l'ITO à l'eau régale, des contacts Cr-Au sont ensuite déposés *cf.* Figure 3.27. Puis les substrats sont nettoyés par trempage dans l'éthanol et l'acétone dans un bain ultrason, séchés, et enfin passés à l'*ozone-cleaner* (*cf.* partie expérimentale § 3.5). Une couche de PEDOT:PSS est alors déposée par *spin-coating*. L'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS est de 40 nm (déterminé par mesure au profilomètre). Cette couche est ensuite séchée sous vide dans un Büchi. Le PEDOT:PSS est utilisé pour permettre un meilleur transport des trous vers l'électrode [178].

Préparation des mélanges en solution Les mélanges sont réalisés par dissolution du P3HT et PCBM dans des solvants appropriés (ici orthodichlorobenzène). Puis une fois parfaitement dissous en solution les différents composés organiques et les nanocristaux sont mélangés dans les proportions souhaitées. Puis les mélanges ternaires sont laissés sous agitation pendant une nuit.

Dépôt de la couche active Voir condition de dépôt (première partie de ce chapitre)

Dépôt de l'électrode métallique Une électrode d'aluminium est évaporée sous vide secondaire à travers un masque à une vitesse de dépôt de 1 Å/s pour des épaisseurs comprises entre 80 et 100 nm.

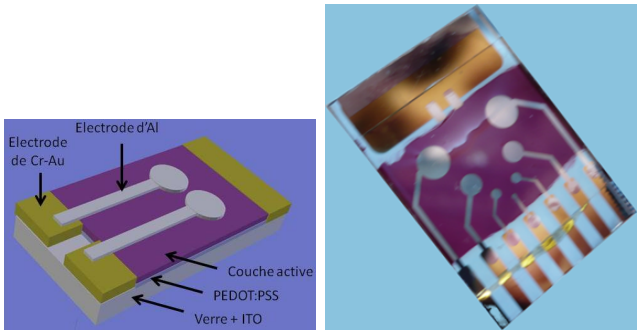


Figure 3.27 – *a) Schéma d'une cellule solaire avec deux électrodes d'aluminium de tailles identiques ; b) photographie d'une cellule solaire comportant sept électrodes avec 4 tailles de surfaces actives différentes*

3.3.2 Mesures I(V)

Dans les mélanges ternaires étudiés, nous supposons que le PCBM agit comme principal transporteur d'électron. Les nanocristaux servent surtout à générer de nouveaux porteurs de charges et à maximiser l'énergie potentiellement récupérée du spectre solaire. Ils ne jouent pas nécessairement le rôle de transporteurs d'électrons. Leur quantité dans ce mélange est d'ailleurs inférieure à celle nécessaire pour franchir le seuil de percolation [13], *cf.* Tableau 3.1. Les nanocristaux peuvent aussi avoir un rôle sur l'organisation de la phase organique et améliorer les performances du dispositif comme cela a été présenté par Liao *et al.* [137]. Nous présenterons des mesures avant et après recuit car l'étape de recuit permet d'améliorer la performance de la cellule photovoltaïque via la modification de la morphologie des couches minces à base de polymères conjugués [179, 180, 181].

Mesures I(V) avant recuit

Les performances des cellules sont évaluées en les illuminant et en enregistrant leurs caractéristiques $I = f(V)$. De ces courbes tous les paramètres des cellules photovoltaïques nécessaires au calcul de leurs rendements de conversion peuvent être extraits.

Les cellules présentées ici contiennent du P3HT dont les propriétés s'améliorent grandement après recuit. Nous présentons ici les mesures avant recuit afin d'avoir une compréhension plus complète de l'effet de l'ajout des nanocristaux dans la cellule solaire. Les nanocristaux utilisés ont une taille de $7,4 \pm 1$ nm et une composition $Cu_{0,8}In_{1,1}S_2$.

Dans la Figure 3.28, nous constatons que l'effet de l'ajout des nanocristaux n'est pas le même selon le ligand entourant les nanocristaux. Les na-

nocristaux entourés de DDT ont un effet négatif sur la densité de courant mesuré au sein de la cellule solaire (*cf.* Tableau 3.4). Ce phénomène peut avoir deux raisons :

1. effet isolant du ligand qui empêche la dissociation des charges générées sur le nanocristal mais aussi ne permet pas le transfert des charges générées sur le P3HT (*cf.* expériences RPE § 3.2) vers le nanocristal ;
2. effet sur la morphologie de la couche mince, notamment sur la ségrégation des phases P3HT :PCBM, qui pourrait défavoriser la séparation des excitons et le transport de charges.

De plus le facteur de forme (communément appelé *fill factor*) du mélange ternaire contenant les NCs entourés de DDT est également le plus faible. Le *fill factor* était relié à la mobilité des charges et que l'équilibre du transport des trous et des électrons était nécessaire pour obtenir une valeur élevé [182, 183, 184]. Le mélange P3HT:PCBM:NCs DDT pourrait donc avoir une mobilité d'au moins un type de porteur de charges plus faible que P3HT:PCBM ce qui réduirait les performances de la cellule à base de NCs avec les ligands d'origine. Pour confirmer cette hypothèse nous effectuerons par la suite des mesures de mobilité des charges par la méthode photo-CELIV.

Nous constatons également que l'ajout d'une quantité plus importante de NCs ne conduit pas à une amélioration. Les rendements obtenus sont ainsi plus intéressants dans le cas du mélange P3HT:PCBM:NCs EHT à 1:1:0,5 en masse que pour celui à 1:1:1.

	FF	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	AM 1.5 Eff. (%)
P3HT:PCBM (1:1)	0,43	0,33	2,00	0,29
P3HT:PCBM:NCs DDT (1:1:0,5)	0,27	0,23	0,07	0,06
P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:0,5)	0,39	0,30	4,05	0,47
P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:1)	0,36	0,32	1,79	0,20

Tableau 3.4 – *Résultats obtenus pour les cellules présentées Figure 3.28, ayant une taille d'électrode de 0,07 cm^2 sous éclairement AM 1.5*

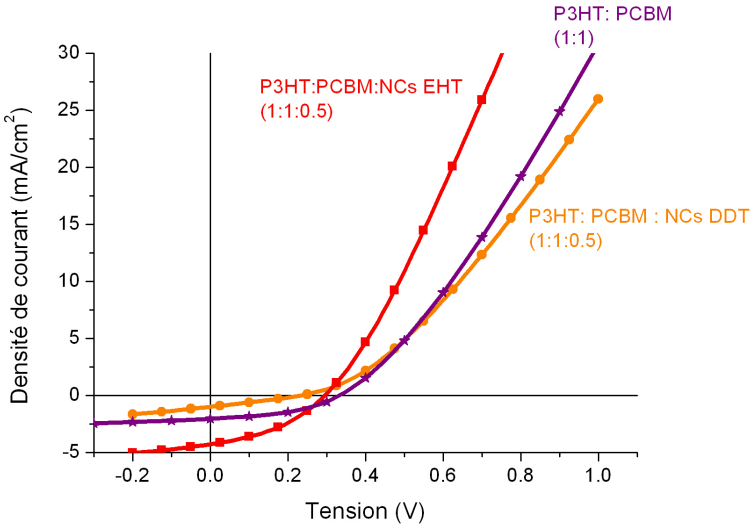


Figure 3.28 – *Caractéristiques $I = f(V)$ des cellules ternaire et du P3HT:PCBM avant recuit sous éclairement AM 1.5*

Mesures I(V) après recuit

Les performances des cellules sont maintenant observées après un recuit de 15 minutes à 100 °C (*cf.* Figure 3.29). Le P3HT a pu s'organiser et les valeurs d'efficacité des cellules solaires sont quasiment multipliées par 4 (*cf.* Tableau 3.5). Cependant, l'efficacité de la cellule solaire à base de P3HT:PCBM (0,8 %) reste bien en dessous des efficacités record d'environ 5 % [185]. Cela peut s'expliquer par la différence de qualité du P3HT utilisé (masse moléculaire, indice de polydispersité, taux de régiorégularité, pureté), ainsi que par le fait que le dépôt de la couche active n'a pas pu être effectué sous atmosphère inerte. Or le P3HT est sensible à l'air. Nous pouvons donc supposer que ses propriétés sont modifiées pendant l'étape de dépôt (qui a lieu à l'air) et avant encapsulation. Cependant l'intérêt de cette étude est de montrer l'apport des nanocristaux à ce mélange binaire et les solutions étant déposés dans les mêmes conditions sont donc valides pour la comparaison.

Les paramètres améliorés par le recuit sont la V_{OC}, et la densité de courant. De la même manière qu'avant recuit, les cellules contenant les nanocristaux avant échange ont une densité de courant plus faible que celle du P3HT:PCBM. Après échange de ligand, celle-ci est presque deux fois plus élevée que pour le mélange binaire P3HT:PCBM. L'augmentation de la J_{SC} peut provenir d'un nombre de charges générées accru grâce à la génération

d'excitons sur les NCs, puis le transfert des électrons vers le PCBM. De plus, les niveaux d'énergie sont alors en cascade avec un alignement favorable au transfert de charges, ce qui peut conduire à une amélioration de la V_{OC} et de la densité de courant [186, **?**]. Finalement un changement dans la morphologie du film pourrait également induire une amélioration du transfert et/ou transport de charges.

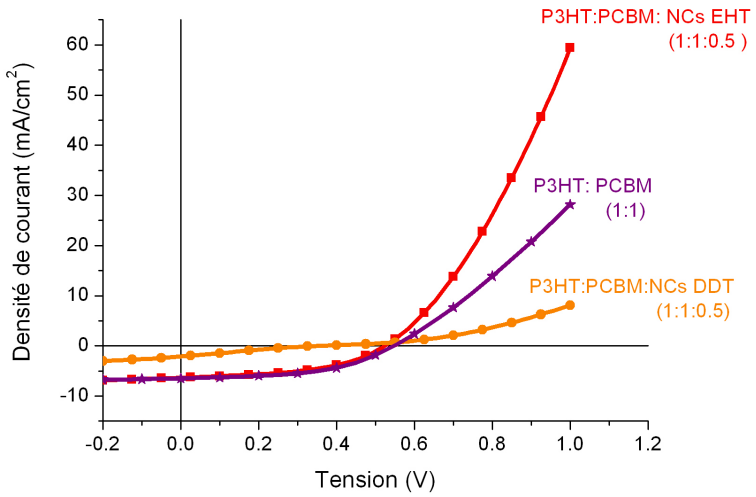


Figure 3.29 – *Caractéristiques $I = f(V)$ des cellules ternaires et du P3HT:PCBM sous éclairement AM 1.5 après recuit à 100°C pendant 15 min*

	FF	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	AM 1.5 Eff. (%)
P3HT:PCBM (1:1)	0,40	0,58	3,47	0,81
P3HT:PCBM:NCs DDT (1:1:0,5)	0,23	0,40	2,70	0,24
P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:0,5)	0,48	0,52	6,34	1,61
P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:1)	0,37	0,44	2,19	0,35

Tableau 3.5 – *Résultats obtenus pour les cellules présentées Figure 3.29, ayant une taille d'électrode de 0,07 cm^2 sous éclairement AM 1.5*

Les cellules présentées sont celle de plus grande surface active 0,07 cm^2, pour lesquels les meilleurs résultats ont été obtenus. Cependant la même tendance a été observée sur 12 électrodes différentes pour chaque mélange

avec des surfaces actives de : 0,007 ou 0,03 ou 0,07 cm^2. De plus il est a noter que l'épaisseur de la couche active augmente légèrement dans les cellules contenant des NCs (environ 400 nm) comparée à celles ne contenant pas de NCs (environ 300 nm). Cela devrait rendre le transport de charges jusqu'au électrode plus difficile et donc diminuer le rendement des cellules à base de nanocristaux. Ce n'est cependant pas le cas pour les cellules contenant des nanocristaux entourés d'EHT.

Afin d'exclure la possibilité que le ligand seul soit à l'origine de l'amélioration des performances de la cellule, nous avons comparés des dispositifs P3HT :PCBM et P3HT :PCBM :EHT réalisés dans de mêmes conditions (à la Chinese University de Hong-Kong où tout le processus de dépôt de films est en boite à gants). En effet, Pivrikas *et al.* [187] ont montré l'amélioration de cellules P3HT:PCBM par l'ajout d'alkylthiols (octanethiol). L'addition d'octanethiol permettait dans ce cas d'améliorer la morphologie de la cellule et par conséquent la mobilité des porteurs de charges. Il est donc important d'exclure cette possibilité. L'efficacité de la cellule est considérablement augmentée pour le P3HT:PCBM seul sans varier les conditions de dépôt simplement du fait de l'absence de contact avec l'oxygène (record à 3,5% *cf.* Figure E.1). En moyenne les efficacités observées sont de 2,36 % pour le P3HT:PCBM et de 2,56 % pour le P3HT:PCBM:EHT (moyenne effectuée pour dix électrodes). Avec EHT sans nanocristaux, une augmentation de l'efficacité de l'ordre de 0,2 % est observée tandis que dans le cas de l'ajout de nanocristaux entourés d'EHT, les performances de la cellule sont doublées. Il est donc raisonnable de penser qu'il existe un effet non-négligeable provenant des nanocristaux.

3.3.3 Mesures EQE (*External Quantum Efficiency* : rendement quantique externe)

Les mesures d'EQE ou IPCE (*Incident Photon to Converted Electron*) permettent de connaitre la sensibilité du dispositif à la lumière. En effet l'EQE permet de mesurer le rapport entre le nombre de charges collectées aux électrodes et le nombre de photons incidents sur une surface photo-réactive.

La Figure 3.30 présente les données EQE des cellules dont les paramètres ont été étudiés en I(V) dans la Figure 3.29.

L'efficacité maximum est atteinte pour le système ternaire à base de P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:0,5 en masse). Un EQE de 50 % est atteint pour ce film tandis que le maximum atteint pour le film de P3HT:PCBM est de 35 % et est légèrement au-dessous de 20 % pour le film de P3HT:PCBM:NCs DDT pour un biais de 0 V. Pour toutes les courbes, le maximum de rende-

ment quantique est atteint dans la région de longueur d'onde où l'absorption du polymère est maximale. Il n'y a pas de pic défini provenant de la contribution des NCs à l'absorption. Une légère augmentation des courbes peut toutefois être observée après ajout de nanocristaux pour une région comprise entre 600 et 750 nm.

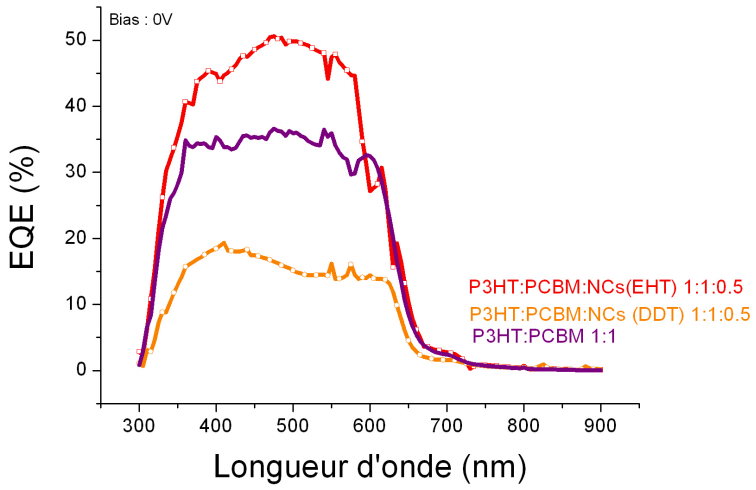


Figure 3.30 – *Spectre EQE pour les films de P3HT:PCBM:NCs EHT (courbe rouge avec les carrés vides), de P3HT:PCBM:NCs DDT (courbe orange avec les ronds vides) et de P3HT:PCBM (courbe violette)*

3.3.4 Mesures de transport avec la technique photo-CELIV

Principe

Pour avoir une idée plus précise des raisons de l'augmentation du courant de court-circuit dans le cas de l'ajout de nanocristaux échangés, nous avons effectué des mesures CELIV (*Current Extraction by Linearly Increasing Voltage*) sur les dispositifs mesurés en cellules solaires. Cette technique a été présentée par Juska *et al.* [188, 189] comme une technique alternative aux mesures de temps de vol (TOF : *Time Of Flight*), qui nécessitent des films épais. Au contraire, les mesures CELIV nous permettent d'étudier la mobilité des porteurs de charges sur des échantillons de même épaisseur que ceux testés en cellules solaires. Il n'y aura donc pas de changement de morphologie induit par un changement d'épaisseur de la couche active. Les mesures

CELIV nous permettent seulement d'analyser la mobilité des porteurs de charges les plus rapides.

Dans le cas du CELIV, il est supposé qu'il y a une densité homogène de porteurs de charges (intrinsèques) dont la densité de charge totale est zéro (les électrons et les trous se compensant). Les charges mobiles sont extraites par l'application d'une rampe de tension augmentant linéairement dans le temps. Le courant collecté est donc la somme du courant capacitif (j_0) dû à cette rampe de tension et du courant généré par les charges mobiles (Δj). La déviation du courant récupéré par rapport au courant capacitif est due aux charges mobiles et peut être utilisé pour calculer la mobilité des charges et la densité de charges. Pour être adapté aux semi-conducteurs organiques qui ont une faible densité de charges intrinsèques, il existe une variante qui consiste à photo-générer des charges dans le matériau à l'aide d'un pulse laser très court (de l'ordre de quelques nanosecondes) et à les extraire après un certain délai (t_{del}). Cette variante, appelée photo-CELIV, est la méthode que nous utiliserons par la suite.

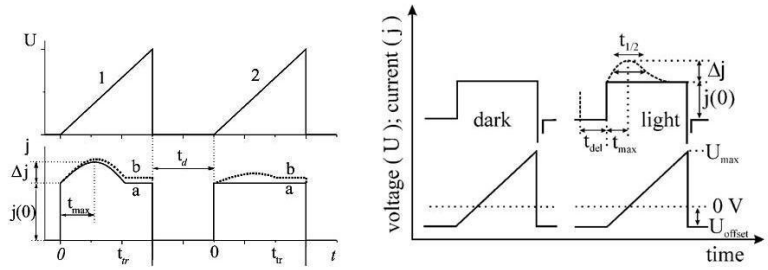


Figure 3.31 – *a) Schéma de la méthode CELIV. U est la forme de la rampe de tension appliquée à l'échantillon, j est le courant récupéré ; b) schéma de la méthode photo-CELIV*

Le courant capacitif $j(0)$ correspond à :

$$j(0) = \frac{A \times \epsilon\epsilon_0}{d} \tag{3.1}$$

Où A est la vitesse d'augmentation de la tension ($A = dU/dt$), ϵ est la permittivité relative du matériau étudié, ϵ_0 est la permittivité du vide et d l'épaisseur du film. S'il y a des charges extraites du dispositif, un courant additionnel est détecté. Grâce au temps pour lequel le courant d'extraction atteint son maximum (t_{max}), il est possible de calculer la mobilité des porteurs de charges majoritaires avec l'équation suivante [189] :

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2\left[1 + 0,36\frac{\Delta j}{j(0)}\right]} \tag{3.2}$$

Cette formule est valable dans le cas où Δj est du même ordre de grandeur que $j(0)$.

Résultats des mesures CELIV

Les mesures CELIV ont été réalisées par J. Faure-Vincent. Les valeurs mesurées pour les films ternaires sont $\mu_{nDDT} = 2,6 \times 10^{-5}\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$ et $\mu_{nEHT} = 6,1 \times 10^{-5}\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$ pour $E^{0,5} = 280\,(\mathrm{V/cm})^{0,5}$, où E est le champ électrique appliqué (*cf.* Figure 3.33). La mobilité des charges dans le cas des films contenant des nanocristaux entourés d'EHT est 2,5 fois plus élevée que pour les films contenant des nanocristaux entourés de DDT. Ainsi la valeur mesurée pour les mélanges à base de nanocristaux non échangés (entourés de dodécanethiol) reste plus faible. Il y a un effet favorable de l'échange de ligand sur la mobilité des porteurs de charges les plus rapides.

Cependant, les films à base de P3HT:PCBM ont été étudié dès 2007 en photo-CELIV par Pivrikas *et al.* [190]. Ces mesures font état d'une mobilité des porteurs de charges les plus rapides (ici les électrons) de $\mu_n = 2 \times 10^{-4}\,\mathrm{cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}}$. Cela correspond à ce que nous avons pu mesurer et reste un ordre de grandeur au dessus des valeurs mesurées dans le cas de cellules ternaires.

Dans les mélanges hybrides, la mobilité des charges dépend fortement du désordre et de la morphologie des films. Dans le cas du P3HT, il a été reporté dans la littérature que la mobilité des porteurs de charges diminuait lorsque le champ électrique augmentait [13, 189]. Une amélioration de la mobilité des trous pour une proportion relativement faible en accepteur a été reporté pour des mélanges de P3HT :PCBM [191]. Cet effet est la plupart du temps expliqué par un réarrangement de l'empilement des chaines de polymères au sein de l'hétérojonction. Dans le cas de Huang *et al.* [191], une étude de la mobilité des porteurs de charges en fonction du champ électrique a été effectuée. Une vriation linéaire de de $\ln\mu$ en fonction de $\sqrt{E}$ appelée dépendance de Poole-Frenkel n'a pas été observée.Un autre modèle est également utilisé pour décrire cette dépendance de la mobilité par rapport au champ électrique, il s'agit du GDM (*Gaussian Disorder Model*) :

$$\mu_{GDM}(T,E) = \mu_0 \exp\left(-(\frac{2\sigma}{3k_BT})^2 + C\sqrt{E}\left[(\frac{\sigma}{k_BT})^2 - \Sigma^2\right]\right) \tag{3.3}$$

Avec T la température, E le champ électrique, C le facteur d'ajustement, σ le désordre énergétique, Σ le désordre positionnel.

Nous utiliserons le second modèle qui est plus général que celui de Poole Frenkel pour ajuster les courbes.Pour le cas du mélange ternaire avec les nanocristaux entourés de DDT, Σ est égal à 1,61, σ est égal à 0,09. Pour le mélange ternaire contenant des nanocristaux échangés, les valeurs sont très proches(Σ=1,61 et σ=0,08). La dépendance de la mobilité des charges les plus rapides ne serait donc pas ou peu influencée par l'échange de ligand à la surface des nanocristaux. Contrairement à ce qui a été observé par Couderc *et al.* [13] dans le cas de nanocristaux entourés de ligands d'origine ou entourés de pyridine. Cependant, compte tenu du nombre de paramètres d'ajustement dans le modèle GDM, une interprétation plus précise nécessiterait une étude en fonction de la température (typiquement entre 200 et 340 K).

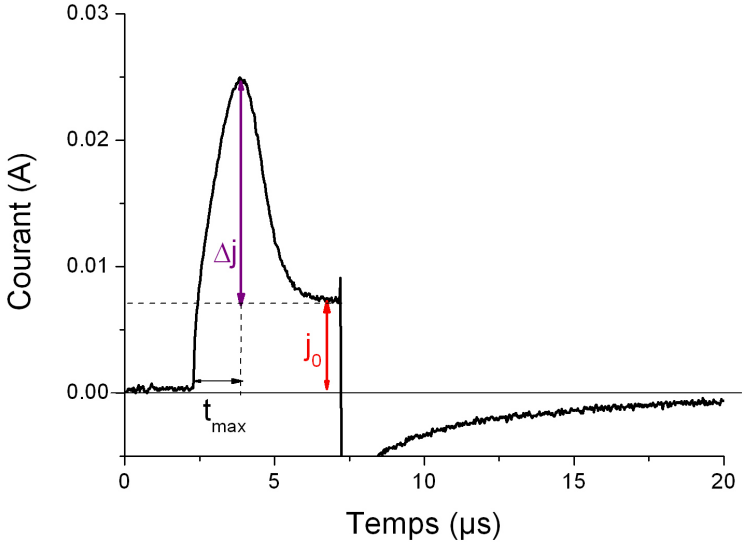


Figure 3.32 – *Mesure photo-CELIV pour un échantillon de P3HT:PCBM:NCs EHT (1:1:0,5 rapport en masse), ici $\Delta j/j_0 = 2,3$ et $t_{max} = 3,85 \times 10^{-6}$*

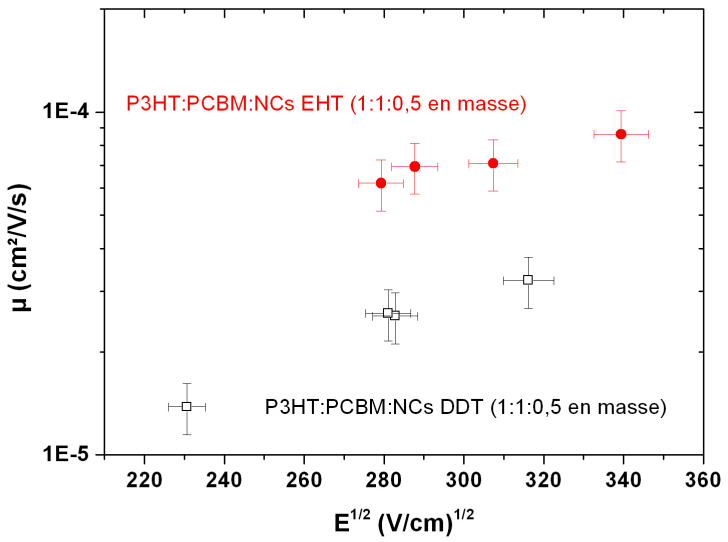


Figure 3.33 – *Evolution de la mobilité des porteurs de charges en fonction d'$E^{0,5}$ (E étant le champ électrique appliqué), les ronds rouges correspondent au P3HT:PCBM:NCs EHT et les carrés vides au P3HT:PCBM:NCs DDT, les barres d'erreur des valeurs de mobilité sont basées sur l'incertitude dans la détermination du point maximum de la courbe* cf. *Figure 3.32, et sur l'incertitude quant à l'épaisseur du film étudié*

3.3.5 Conclusion

Concernant la réalisation de cellules photovoltaïques ternaires, l'étude menée constitue une preuve de concept. Même si les cellules ternaires contenant des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés d'EHT n'atteignent pas les valeurs record de la littérature des cellules de P3HT :PCBM, leur efficacité est augmentée par l'ajout de nanocristaux. La J_{sc} des cellules contenant des nanocristaux entourés d'EHT est augmentée de manière importante. Cela confirme l'importance de l'échange de ligand. De plus il a été montré grâce à des mesures CELIV que ces améliorations de performances ne provenaient pas d'une augmentation de la mobilité des charges. Ces améliorations pourraient alors être attribuées à un plus grand nombre de porteurs de charges photo-générés ou à une dissociation d'excitons plus efficace. Peu de différences sont observées au niveau des spectres UV-Vis et IPCE, ce qui infirme notre première hypothèse. La deuxième hypothèse est elle confirmée par les études

RPE. En effet, grâce à l'ajout de NCs entourés d'EHT, de nouveaux transferts de charges ont lieu (entre P3HT et les nanocristaux entourés d'EHT) et de plus, l'ajout de NCs permettrait un effet cascade des niveaux d'énergie qui peut améliorer la collecte des charges photo-générée [186, **?**].

3.4 Cellules solaires hybrides à hétérojonction planaire

Les ligands utilisés dans le cas des cellules hybrides à hétérojonction en volume ne peuvent pas être raccourcis indéfiniment. En effet, ceux-ci doivent posséder une chaine alkyle suffisament longue ou ramifiée pour permettre la suspension des nanocristaux dans une solution colloïdale (dans un solvant commun avec les polymères utilisés). Cependant, comme nous l'avons vu dans § 1.1.5, les ligands inorganiques semblent très prometteurs en terme d'amélioration de la conductivité des films de nanocristaux. C'est pourquoi, nous avons choisi de nous intéresser aux cellules à hétérojonction planaire, qui semblent être une perspective intéressante pour l'application des NCs entourés de ligands inorganiques en cellules solaires. De plus, ces cellules planaires sont un "modèle" car elles présentent une structure plus simple et leur efficacité dépend moins d'effets morphologiques.

Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons d'abord à un cas simple de nanocristaux échangés sur film par du benzènedithiol. En effet, le dépôt de couche homogène de nanocristaux de $CuInS_2$ entourés de ligands inorganiques dans le solvant formamide n'est pas encore totalement maitrisé.

Mise en œuvre Dans les cellules organiques, le PCBM, un dérivé soluble de fullerène, est couramment utilisé comme matériau accepteur (n) pour créer une jonction p-n. Avec la collaboration de Pr. N. Zhao et Tengteng Li à la Chinese University de Hong Kong, nous avons réalisés des cellules hybrides à hétérojonction planaire avec pour donneur des nanocristaux de $CuInS_2$. Tout le procédé de dépôt de la couche active a été réalisé en boite à gants, ainsi que le processus de dépôt de l'électrode métallique et de mesures I(V). La solution colloïdale de nanocristaux a été déposée par *spin-coating* successif d'une solution de nanocristaux de $CuInS_2$ de diamètre $12 \pm 1{,}5$ nm et de composition Cu/In=0,80 entourés des ligands d'origine (dodécanethiol), dispersés dans de l'octane et de concentration 40 mg/mL. Après le *spin-coating* d'une couche de nanocristaux, le film est trempé pendant 5 secondes dans une solution de 0,1 M de benzènedithiol dans l'acétonitrile. Puis le film est trempé dans une solution d'acétonitrile afin d'éliminer les ligands excédentaires. Ces diverses étapes sont répétées six fois afin d'obtenir un film suffisamment absorbant (épaisseur d'environ 100 nm). Enfin la couche de PCBM est déposé également par *spin-coating* à partir d'une solution de concentration 15 mg/mL dans l'orthodichlorobenzène. Après échange de ligand, si celui-ci est efficace, les NCs ne sont plus soluble dans l'orthodichlorobenzène. Puis des électrodes métalliques d'aluminium (150 nm) sont déposées sur cette jonction p-n. Les

électrodes ont une surface de 0,04 cm^2. De plus, afin de faciliter l'accrochage des NCs, le substrat d'ITO a été traité au mercaptopropyltrimethoxysilane par trempage dans une solution de concentration 2,5 mmol·L^{-1} pendant une nuit.

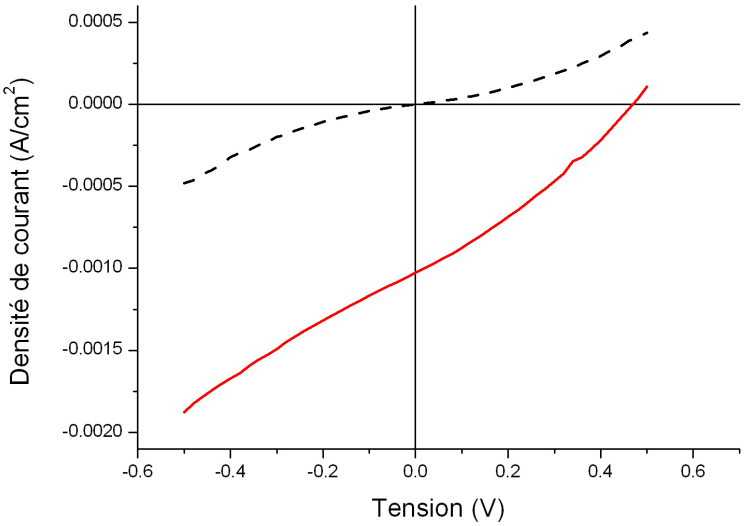


Figure 3.34 – *Mesures I(V) dans le noir (courbe noire en pointillé) et sous éclairement (courbe rouge en trait plein), l'éclairement est ici de 18 mW/cm² pour une cellule à hétérojonction planaire à base de NCs de $CuInS_2$ et de PCBM*

La courbe présentée dans la Figure 3.34 présente un effet photovoltaïque marqué sous éclairement. Les caractéristiques de cette cellule sont une V_{OC} de 0,46 V, un J_{SC} de 1 mA/cm^2 et un *fill factor* de 0,3. Ces mesures sont réalisées sous un éclairement de puissance 80 mW·cm^2 pour une électrode de 0,04 cm^2. Nous obtenons donc une efficacité de 0,17 %. C'est un résultat très encourageant comparé aux résultats obtenu dans la littérature pour des systèmes hybrides à base de nanocristaux de $CuInS_2$. En effet, pour une jonction p-n à base des même composés Arici *et al.* [126] obtiennent des caractéristiques de cellules solaires ($V_{oc} = 0{,}75$ V $J_{sc} = 0{,}26$ mA/cm^2 ; $FF = 0,4$) conduisant à un rendement similaire de (0,086%) sous un éclairement de puissance 80 mW·cm^2. De même les essais plus récents du groupe de Parisi [142], avec des nanocristaux de $CuInS_2$ de type wurtzite et de forme allongée et du P3HT, ont conduit à des rendements de même ordre (ligand pyridine : $V_{OC} = 0{,}58$ V $J_{SC} = 0{,}017$ mA/cm^2 ; $FF = 0,22$; ligand butylamine : $V_{OC} = 0{,}48$ V $J_{SC} = 0{,}008$ mA/cm^2 ; $FF = 0,23$).

Cependant sur certains échantillons, nous observons l'apparition de court-circuits, probablement dus à des trous dans le film de nanocristaux. Ceux-ci peuvent provenir d'une re-dissolution du film de NCs lors du dépôt du film de polymère. Il est alors envisageable de chauffer légèrement le film de NCs avant le dépôt du film de polymère, ou bien d'utiliser des ligands inorganiques qui rendront le film de NCs insoluble dans l'orthodichlorobenzène.

3.5 Partie expérimentale

3.5.1 Préparation des substrats pour les mesures RPE

Les mélanges ternaires et binaires de P3HT:PCBM sont préparés à partir de solution de polymères de 15 mg/mL (dans ODCB). Les ratios utilisés sont 1:1 en masse pour les mélanges P3HT:PCBM, et P3HT:NCs ainsi que pour PCBM:NCs. Pour les mélanges ternaires P3HT:PCBM:NCs le ratio est de 1:1:0,5 en masse. Les mélanges sont laissés à agiter pour une nuit. Puis les solutions sont déposées par *drop-casting* sur un substrat de PET/ITO (résistance : 8-12 Ω, fournisseur Aldrich). Les films sont ensuite séchés en boite à gant sous atmosphère inerte à 110 °C pendant trois heures. Puis ils sont découpés en fines lamelles et introduits dans un tube de RPE.

3.5.2 Préparation des cellules solaires

Gravure des substrats Un ruban scotch résistant à l'acide est placé sur les trois quart du substrat, afin de ne pas enlever l'ITO de la partie sous le scotch. Les substrats protégés sont ensuite plongés dans une solution d'eau régale (HNO_3:HCl 1:3 en volume) pendant 1 minute. Puis ils sont rincés à l'eau distillée et séchés. Le scotch est ensuite enlevé et les substrats sont rincés à l'éthanol à dans un bain ultrason pendant 10 minutes. Puis les substrats sont placés dans l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 minutes puis ils sont séchés.

Dépôt des contacts Cr-Au Les substrats sont introduits dans un bâti d'évaporation sous vide pour le dépôt des contacts. La couche de chrome (10 nm) a pour rôle d'assurer l'accroche de l'or (45 nm) à la surface du verre. Le chrome puis l'or sont évaporés sous vide au travers d'un masque permettant la définition de plots.

Dépôt de la couche de PEDOT:PSS Le PEDOT:PSS (Baytron P,H.C. 12 Starck) est en solution dans l'eau, il est déposé sur le substrat par *spin-coating*. Le substrat est nettoyé avant le dépôt (10 minutes dans l'éthanol aux ultrasons puis 10 minutes dans l'acétone aux ultrasons, puis le substrat est séché et passé à l'ozonecleaner pendant 20 minutes). Les paramètres du dépôt par *spin-coating* sont : 2000 rpm pendant 150 s avec une accélération de 500 rpm. Puis comme le film recouvre toute la surface (y compris les électrodes Cr-Au), les contacts Cr-Au sont dégagés à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau. Les substrats sont ensuite placés au Büchi et chauffé sous vide

à 200 °C pendant 10 minutes. Le film de PEDOT:PSS est d'une épaisseur de 40 nm.

Dépôt de la couche active Ces dépôts sont effectués par *spin-coating* (accélération : 80 rpm/s, vitesse : 800 rpm, temps : 180 s). Une fois que la couche active est déposée, la face arrière du substrat (celle qui ne présente pas d'ITO) est nettoyée à l'aide d'un coton-tige imbibé de toluène pour enlever la couche active éventuellement déposée de ce côté. Car cette couche absorberait la lumière mais ne participerait pas à la collecte des charges. Les contacts de Cr-Au sont également dégagés à l'aide d'un coton-tige imbibé de toluène.

Dépôt de la cathode Les substrats comportant la couche active sont placés dans un bâti d'évaporation et une couche de 100 nm d'aluminium est évaporée au travers d'un masque définissant ainsi la surface active des électrodes.

Recuit Le recuit à lieu en boite à gants. Les cellules solaires sont chauffées pendant 15 minutes à 100 °C.

N.B Le temps d'exposition à l'air pendant et après dépôt est minimisé. Certains dispositifs sont encapsulés à l'aide d'un capot en verre

Encapsulation L'encapsulation a lieu par dépôt d'une résine époxy DELO sur lequel une fine couche de verre est déposée.

Conclusions et perspectives

Cette thèse a eu pour objectif l'exploration d'une approche originale dans le domaine des matériaux hybrides pour le photovoltaïque. Les cellules étudiées comportent une hétérojonction en volume de deux matériaux organiques n et p (le PCBM et le P3HT) et des nanocristaux de $CuInS_2$. Les nanocristaux de $CuInS_2$ contribuent à l'absorption de la lumière et permettre une séparation de charges plus efficace car ils possèdent des niveaux d'énergie HOMO et LUMO intermédiaires par rapport à ceux du P3HT et PCBM (effet d'alignement en cascade), tandis que le transport de charges est assuré par les composés organiques.

Nous avons commencé par la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$. La synthèse choisie était déjà connue dans la littérature. Cependant nous avons explorée celle-ci en détails en variant le temps de synthèse, la rampe de montée en température mais aussi le temps de chauffage des précurseurs. Il est apparu que les paramètres de taille et de composition des nanocristaux étaient difficiles à contrôler séparément puisque les nanocristaux sont riches en cuivre en début de réaction, et tendent à s'enrichir en indium au cours de leur croissance. Dans cette synthèse, le temps de chauffage des précurseurs s'est révélé être un paramètre ayant une influence non négligeable sur la taille finale des nanocristaux. Une étude *in situ* WAXS et SAXS menée à l'ESRF a permis d'expliquer l'origine de l'effet du temps de dissolution des précurseurs sur la croissance des nanocristaux et d'étudier celle-ci. Comme la croissance des nanocristaux en solution est un phénomène très rapide et transitoire, c'est un phénomène difficile à observer d'autant plus que dans notre cas un suivi par UV-Vis en se rapportant au pic excitonique n'est pas possible. Dans le cas de précurseurs d'iodure de cuivre et/ou d'acétate d'indium combinés à des ligands alkylthiols, une organisation sous forme de plan est observée dans le cas d'une longue chaine carbonée (par exemple le dodécanethiol avec 12 carbones) tandis qu'une telle organisation n'est pas observée pour des ligands ayant une chaine alkyle plus courte (le tertbutylthiol). Pour un même ligand long (le dodécanethiol), plus le temps de chauffage à 100 °C est long, plus les plans sont présents longtemps en solution. L'accès aux précurseurs nécessaire

à la nucléation est alors difficile, la taille finale des NCs sera plus petite.

Nous avons également modifié la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ pour obtenir des nanocristaux entourés de ligands ayant une chaine alkyle courte (ici le tertbutylthiol). Cette nouvelle synthèse permet de s'affranchir de l'étape de l'échange de ligand tout en obtenant directement des NCs entourés d'une couche de ligands moins isolante qu'auparavant. Ce type de synthèse offre de nombreuses perspectives, puisque différents ligands pourraient encore être testés et les conditions de synthèse pourraient être améliorées afin d'obtenir des nanocristaux plus monodisperses.

L'échange de ligand en solution a été réalisé sur des NCs de $CuInS_2$, ce qui n'avait pas été reporté dans la littérature. Dans le cas de l'échange de ligand par des ligands inorganiques (comme le S^{2-}), la conductivité des films de nanocristaux a été drastiquement augmentée (de 3 ordres de grandeur). Dans le cas de l'échange de ligand par des ligands organiques, l'augmentation de la conductivité des films de NCs n'est pas marquante (un demi ordre de grandeur). Le ligand organique utilisé est l'éthylhexanethiol (EHT). Il possède une chaine alkyle de 6 carbones au lieu d'une chaine alkyle comportant 12 carbones dans le cas du ligand d'origine, le dodécanethiol (DDT). L'EHT permet une bonne solubilité des nanocristaux grâce à sa chaine ramifiée. L'étude en RMN du proton montre que l'échange est toutefois incomplet. Après échange, un tiers des molécules de surface sont de l'EHT et les deux tiers restants sont du DDT. Par électrochimie nous avons démontré que l'échange avec l'EHT modifiait le *gap* des nanocristaux. La HOMO des nanocristaux de 7,4 nm de diamètre est décalée d'environ 300 meV. Grâce aux mesures effectuées en résonance paramagnétique électronique (RPE), nous avons démontré que le ligand EHT permettait un meilleur transfert de charges avec le P3HT et le PCBM qu'avec le ligand DDT. Dans le cas des nanocristaux entourés d'EHT, le transfert de charges du P3HT aux nanocristaux a été montré pour le mélange binaire P3HT:NCs et peut être déduit des différentes mesures effectuées dans le cas des mélanges ternaires P3HT:PCBM:NCs. Cette étude met en évidence la pertinence de l'ajout de nanocristaux au système P3HT:PCBM, dans la mesure où la chaine alkyle des ligands entourant le nanocristal est de taille suffisamment courte. L'échange de ligand par l'EHT est particulièrement intéressant dans le cas présent car les nanocristaux sont stables en solution dans des solvants tels que le toluène ou l'ortho-dichlorobenzène (couramment utilisé avec les polymères). Les nanocristaux peuvent donc facilement être mélangés en solution avec des composés organiques car ils ont des solvants communs.

Les mesures en cellules solaires ont confirmé l'effet positif de l'EHT comparé au DDT. Des rendements supérieurs à ceux obtenus pour les cellules de référence au P3HT:PCBM ont été obtenus pour les cellules ternaires à

base de P3HT:PCBM:NCs entourés d'EHT. Des mesures CELIV ont montré que cette amélioration ne provenait pas d'une augmentation de la mobilité des porteurs de charges. Nous attribuons donc cette amélioration à un plus grand nombre de porteurs de charges photo-générés ou, en accord avec l'étude RPE, à une dissociation d'excitons plus efficace en présence de nanocristaux. Les différences observées des spectres UV-Vis et IPCE du mélange ternaire et du mélange P3HT:PCBM sont faibles. Nous concluons donc que l'effet prépondérant de l'ajout des nanocristaux au système P3HT:PCBM est la contribution à une dissociation plus efficace des excitons créés dans le P3HT.

Perspectives

Du point de vue de la synthèse, des études plus détaillées du phénomène d'organisation des précurseurs en des plans de cuivre et/ou d'indium séparés par des thiols pourraient être menées (en modifiant la longueur de la chaine du thiol ou en utilisant des chaines branchées). Cela permettrait de corréler le degré d'ordre avant nucléation avec les propriétés des nanocristaux (telles que la taille, la dispersion en taille, la composition). Cette synthèse, avec des ligands plus courts, serait intéressante pour des applications en cellules de type Schottky ou à hétérojonction planaire. Les nanocristaux ainsi synthétisés devraient être testés dans ce type de dispositif, et le transfert de charges étudié par RPE en fonction de la longueur de la chaine alkyle du ligand thiol.

Des études en diffraction des rayons X des couches minces hybrides permettraient une meilleure compréhension de la morphologie et permettraient d'observer si suite au changement de ligand entourant les nanocristaux, il y a un changement de la structure du film hybride.

Des études optiques, notamment la photoluminescence résolue en temps et des méthodes pompe-sonde comme l'absorption photo-induite sont nécessaires pour définitivement conclure quant aux mécanismes de transfert de charges à l'œuvre dans les matériaux hybrides ternaires.

Enfin les nanocristaux de $CuInS_2$ entourés de ligands inorganiques pourraient s'avérer intéressants à tester en cellule de Schottky au vu de la bonne conductivité des films mesurés. Cette réalisation devra se combiner avec des études de dépôts de films de nanocristaux d'épaisseurs contrôlées et homogènes. Les nanocristaux entourés de ligands inorganiques pourraient également permettre d'obtenir des cellules hybrides à hétérojonction planaire avec de bons rendements, car le film de nanocristaux présente une bonne conductivité et les nanocristaux ne sont plus solubles dans l'orthodichlorobenzène ou le toluène. Il est donc possible de déposer une couche de polymère en surface du film de nanocristaux sans risquer de détériorer celui-ci.

Annexe A

Croissance de $CuInS_2$, influence de la rampe de température

Lors de la synthèse de 'routine' (en ballon, et avec une Schlenk line), la montée en température est contrôlée précisément à l'aide d'un PID. Nous avons voulu montrer l'importance de ce contrôle et de ce fait les changements que pouvaient induire une rampe de température différente. Ainsi pour une rampe de température plus élevée au bout d'un même temps à 230 °C, les nanocristaux obtenus sont plus gros. La phase de croissance est accélérée puisqu'au bout de 40 min les nanocristaux sont quasi deux fois plus gros avec la rampe de température de 100 °C/min. Les mesures à des temps plus long n'ont cependant pas pu être effectuées suite à des problèmes d'échantillons (ouverture du capillaire, apparition de bulles de gaz dans le volume irradié).

	Taille des cristallites	
Temps de chauffage à 230 °C (min)	Rampe : 60 °C/min (nm)	Rampe : 100 °C/min (nm)
30	$2,2 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
40	$2,4 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,6$

Tableau A.1 – *Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de chauffage pour différentes rampes de température*

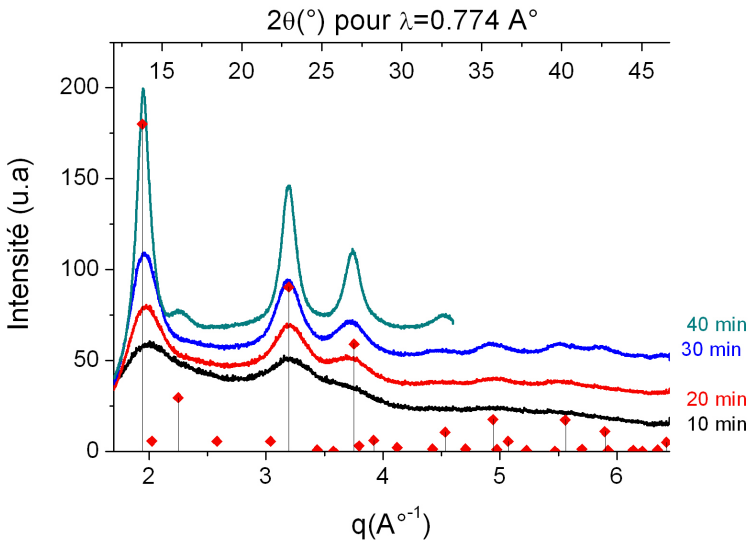


Figure A.1 – *Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles à 230°C d'une solution dont les précurseurs ont été chauffés à 100°C pendant une heure (rampe de montée en température à 230°C : 100°C/min)*

Annexe B

Synthèse de nanocristaux de Cu_2ZnSnS_4 : étude *in situ*

Dans le cadre des mesures effectuées au synchrotron, nous avons aussi étudié la synthèse de nanocristaux quaternaires de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) qui comme le $CuInS_2$ ne contiennent pas de métaux lourds mais présentent également l'avantage de ne pas contenir d'indium dont les ressources naturelles sont limités (donc à long terme augmentation du cout de cette matière première).

Le CZTS est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 1,5 eV dans le cas du matériau massif. Son coefficient d'absorption est équivalent à celui du $CuInS_2$ ($> 104\,cm^{-1}$). Dans le matériau massif sa structure cristalline est tétragonale de type kestérite (*cf.* Figure B.1), cette structure comprend des plans cationiques de CuSn et de CuZn superposés de manière alternatives le long de l'axe c. La structure stannite également observable pour ce matériau est elle composée de plans cationiques de Cu et de SnZn alternants dans la direction c.

Les premières synthèses par voie chimique sous forme de nanocristaux ont été rapportées quasi-simultanément par les groupes de Guo *et al.* [193], Riha *et al.* [194] et Steinhagen *et al.* [195] en 2009. Un résumé de ces synthèses est proposé dans le Tableau B.1. Depuis des modifications de ces méthodes ont été proposées et permettent d'obtenir des nanocristaux dans une gamme de taille de 5 à 25 nm [196, 197, 198, 199, 200, 201].

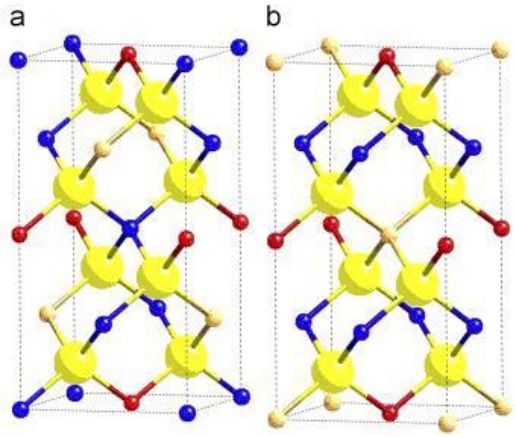


Figure B.1 – *a) structure cristalline kestérite ; b) structure cristalline stannite (en bleu : atome de cuivre, en rouge : atome d'étain, en orange : atome de zinc et en jaune : atome de soufre [192]*

	Guo *et al.*	Riha *et al.*	Steinhagen *et al.*
Précurseur en Cu :	Cu(II)acetylacetonate		
Précurseur en Zn :	Zn acetylacetonate	Zn acetate	
Précurseur en Sn :	Sn(IV)bis (acetylacetonate) dibromide	Sn(IV) acetate	Sn(II) chloride dihydraté
Précurseur en S :	S élémentaire		
Solvant :	oleylamine	Trioctyl phosphine oxide	oleylamine
Température de réaction (°C) :	225	300	280
Taille des NCs (nm) :	$15 - 25$	$12,8 \pm 1,8$	$10,6 \pm 2,9$
Composition :	$Cu_{2,12}Zn_{0,84}Sn_{1,06}S_4$	Cu_2ZnSnS_4	$Cu_{2,25}Zn_{1,09}Sn_{1,30}S_{4,00}$

Tableau B.1 – *Résumé des synthèses pionnières de nanocristaux de CZTS*

Dans notre cas, nous nous sommes focalisés sur la synthèse proposée par Steinhagen *et al.* [195], qui utilise la méthode dite de *heating-up*, ce qui facilite grandement les manipulations lors des mesures synchrotron. Les mesures ont été effectuées selon le même protocole que décrit dans la partie 2.4. La solution contenant les précurseurs a été chauffée à 110 °C pendant 30 min pour dissoudre ceux-ci dans le solvant (ici oleylamine) puis introduite dans un capillaire de 1 mm de diamètre. Nous avons observés que l'étape de dissolution des poudres à 110 °C conduit à la formation de nanocristaux de CuS (*cf.* Figure B.2). Puis le chauffage à 280 °C mène à la dissolution du composé binaire en faveur de la formation de nanocristaux de CZTS (de phase kestérite).

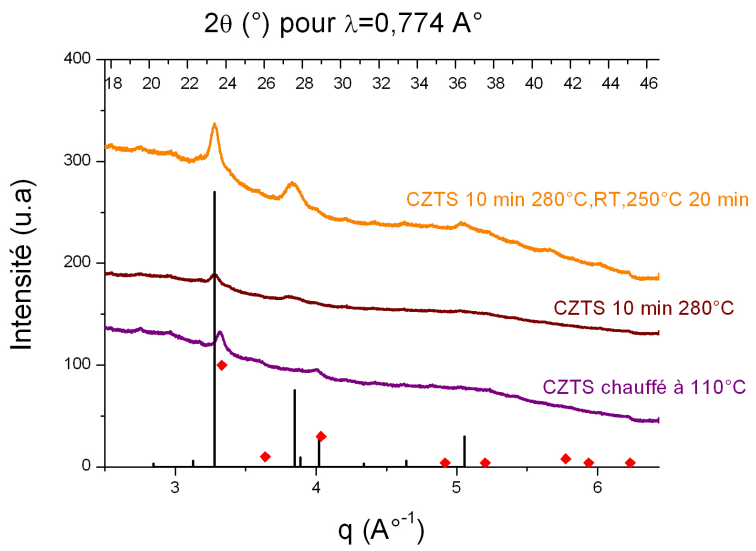


Figure B.2 – *Spectre de diffraction avant chauffage à 280 °C (courbe violette) et après chauffage à 280 °C pour différents temps (courbes bordeaux et orange), les traits noirs correspondent à la fiche* jpcds 26-0575 *du CZTS et les points rouge à la fiche* jpcds *du CuS*

Dans la Figure B.3, nous suivons un pic caractéristique de la phase de CuS ($2\theta = 23{,}6°$). Au cours de la réaction nous constatons un déplacement du pic vers des valeurs plus faibles. A la fin de la synthèse le pic observé est décalé jusqu'à $2\theta = 23{,}25°$ (pic correspondant au CZTS de structure cristalline kestérite).

Grâce au suivi *in situ* de la réaction de croissance et nucléation, nous avons pu suivre l'évolution de la phase CuS vers la phase CZTS. La forma-

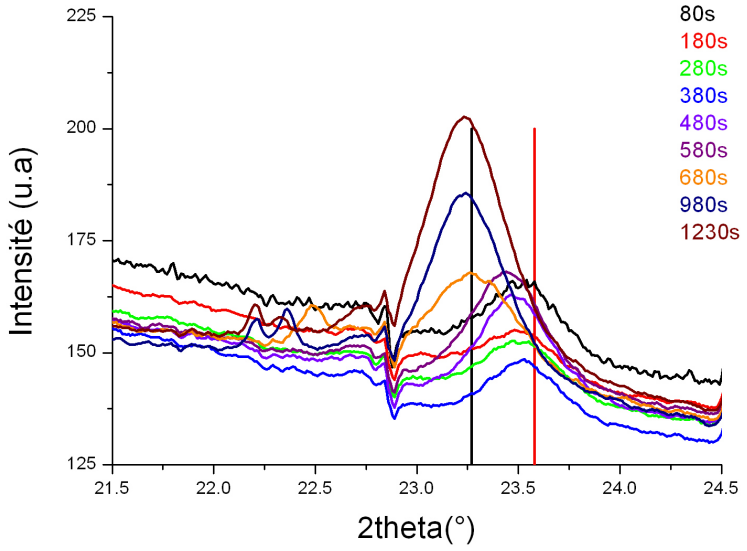


Figure B.3 – *Spectre de diffraction pour un échantillon de CZTS avec une mesure effectuée toute les 10 s pour observer le décalage du pic correspondant au CuS (trait rouge) vers le pic correspondant au CZTS (trait noir)*

tion de nanocristaux de CuS n'a pas été reportée auparavant pour ce type de nanocristaux. Le contrôle de cette étape de formation de NCs de CuS ainsi qu'un contrôle précis de leur dispersion en taille et de leur morphologie pourrait ensuite influencer directement la morphologie et la dispersion en taille des NCs de CZTS obtenus en fin de synthèse, comme cela a déjà été montré dans le cas de NCs de $CuInS_2$ pour lesquels une étape intermédiaire permet de contrôler leur morphologie [89].

Temps de chauffage à 280 °C (s)	Position du pic en 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille des cristallites (nm)
80	23,58	0,444	10,21
180	23,54	0,477	9,50
280	23,50	0,533	8,50
380	23,51	0,529	8,57
480	23,49	0,527	8,60
580	23,46	0,443	10,23
680	23,33	0,431	10,51
980	23,27	0,376	12,05
1230	23,25	0,463	9,78

Tableau B.2 – *Décalage du pic centré à 23,6° au cours du chauffage à 280°C*

Annexe C

Synthèse de nanocristaux de $CuFeS_2$

Le $CuFeS_2$ est un matériau présent dans la nature. Il présente une structure tétragonale et son groupe d'espace est le I42d. Ses paramètres de mailles sont $a = 5{,}289$ Å et $c = 10{,}423$ Å. En tant que matériau massif, le $CuFeS_2$ est un semi-conducteur présentant des propriétés optique, électrique et magnétique inhabituelle. Il présente un *gap* faible de 0,6 eV et une conductivité anormalement basse [202]. C'est aussi un composé antiferromagnétique avec une température de Néel de 823 K [203].

Il est une alternative intéressante aux matériaux de type chalcopyrite contenant de l'indium ou du gallium ($CuInS_2$, $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$) qui sont fréquemment utilisés en optoélectronique. Effectivement en plus d'être composé d'éléments non toxique, le $CuFeS_2$ est composé d'éléments abondants sur Terre (contrairement à l'indium et au gallium).

C.1 Synthèse de $CuFeS_2$, état de l'art

Jusqu'à présent peu de travaux font état de la synthèse de nanocristaux de $CuFeS_2$. Le premier groupe à parler de ces nanocristaux est celui de Silvester *et al.* en 1991 ils utilisent une méthode solvothermale à partir de solution d'oxyde de fer pour la préparation de NCs de 5 - 9 nm (mais agrégés) [204]. La synthèse en solution de bâtonnets ou de fils de $CuFeS_2$ a aussi été réalisée [202, 203, 205]. Cependant ces synthèses présentent l'inconvénient d'utiliser soit des précurseurs complexes, soit de longs temps de réaction (environ 10h en autoclave).

Deux synthèses plus récentes utilisent l'injection à chaud pour obtenir des nanocristaux sphériques de taille inférieure à 10 nm [206, 207]. Dans ces

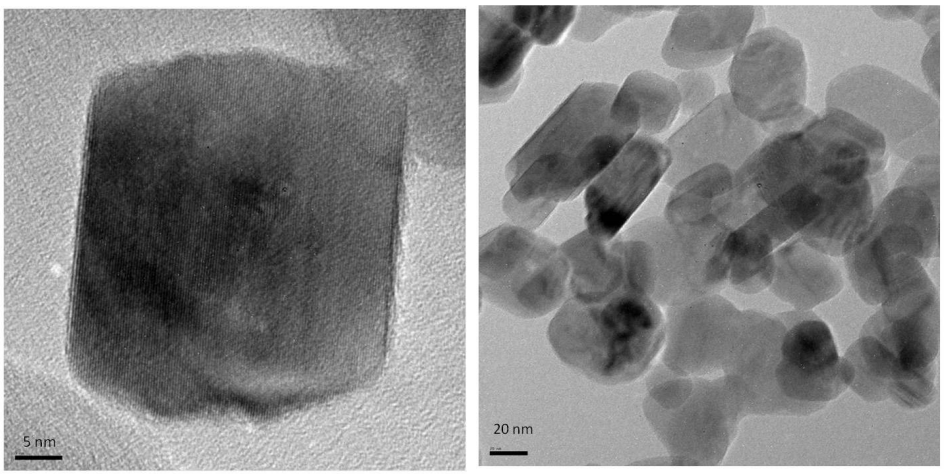
synthèses l'acide oléique est utilisé comme ligand lors de la dissolution des poudres pour inhiber la formation de nanocristaux de Cu_2S. Dans le cas de Wang *et al.* [206], des précurseurs de type metal-dithiocarbamate sont utilisés et du soufre élémentaire est utilisé comme source de soufre. Dans le cas de Liang *et al.* [207], des chlorures de métaux sont utilisés et du diéthyldithiocarbamate est utilisé comme précurseurs de soufre. Ces deux derniers papiers présentent des synthèses relativement monodisperses où les nanocristaux ne sont pas trop agrégés.

Cependant il semble intéressant de regarder comment adapter notre synthèse de $CuInS_2$ à un matériau proche comme le $CuFeS_2$. Pour cela nous allons essayer d'adapter le protocole utilisé pour la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ [29].

C.2 Résultats préliminaires

Le protocole de synthèse est exactement celui utilisé pour la synthèse de $CuInS_2$ à l'exception près que le précurseur en indium est remplacé par un précurseur en fer Fe(acétate)$_3$. Ce précurseur est utilisé dans les même quantités (molaire) que le précurseur d'indium l'était précédemment.

Les images réalisées au MET, montrent que les particules obtenues sont monocristallines (*cf.* Figure C.1). Cependant elles sont loin d'être monodisperses et sont de formes variées et sont de tailles supérieures à 10 nm.



(a) **(b)**

Figure C.1 – *Images MET a) d'un nanocristal b) d'un ensemble de nanocristaux pour le même batch*

Etude de la composition par micro-analyse X De la même manière que pour $CuInS_2$, nous pouvons seulement avoir une indication sur le ratio Cu/In car l'élément soufre est surestimé car il est également présent en tant que ligand (dodecanthiol). Ici le ratio Cu/In est de 1,04, les nanocristaux formés contiennent donc les proportions souhaitées de cuivre et d'indium (*cf.* Figure C.2).

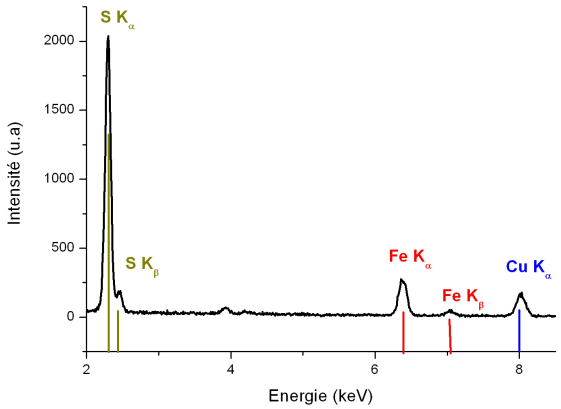


Figure C.2 – *Spectre EDX des particules synthétisées avec le même protocole que $CuInS_2$*

Diffraction des rayons X A partir des images MET obtenues nous avons déjà des informations sur la cristallinité des nanocristaux formés au cours de la synthèse. La diffraction des rayons X nous permet d'en apprendre plus sur la structure cristalline (*cf.* Figure C.3).

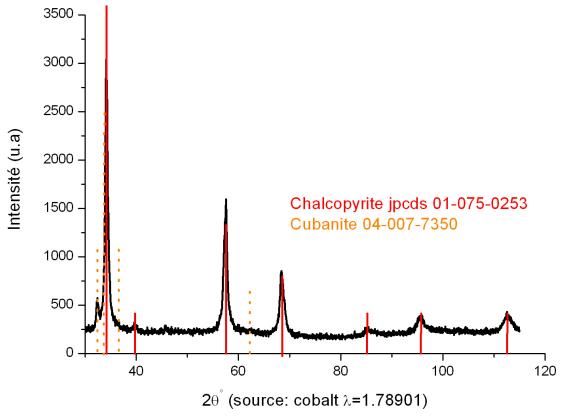
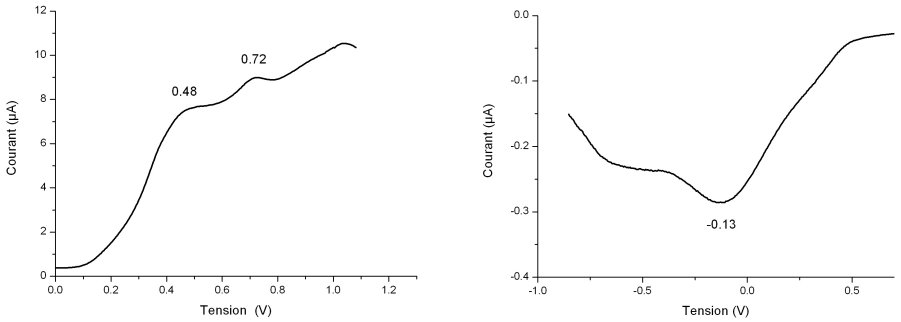


Figure C.3 – *Spectre de diffraction des rayons X des particules synthétisées avec le même protocole que $CuInS_2$*

Mesures éléctrochimique L'énergie d'oxydation est de 0,48 eV et celle de réduction est de −0,13 eV *cf.* Figure C.4. Lorsque l'on décale ces niveaux d'énergie par rapport à ceux du vide, nous trouvons le niveau HOMO à −5,28 eV et le niveau LUMO à −4,67 eV. Ce qui correspond à un E_g de 0,61 eV, l'énergie du *gap* est en accord avec la valeur de 0,60 eV communément trouvé dans la littérature [202].



(a) **(b)**

Figure C.4 – *Spectre de DPV a) en oxydation b) en réduction*

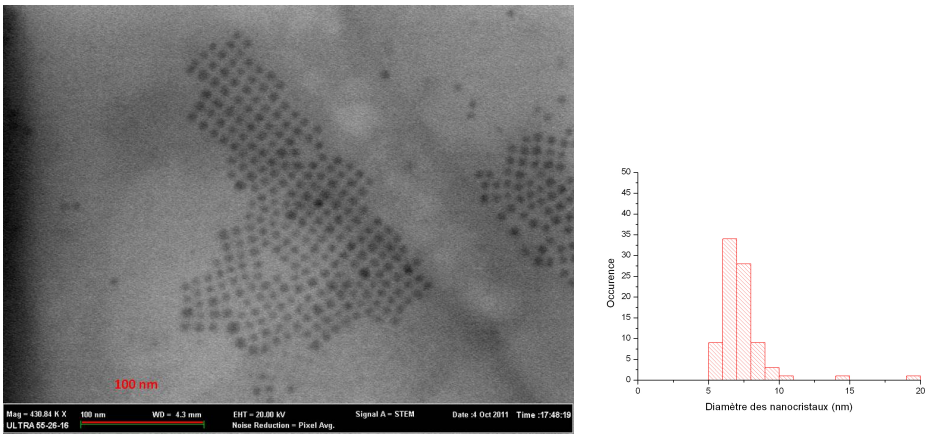
Conclusion des tests préliminaires Les premiers résultats montrent l'obtention de nanocristaux avec un rapport Cu/In proche de 1. Mais le

batch obtenu est polydisperse et contient des nanocristaux de très grandes tailles 10 - 100 nm. Nous allons donc utiliser un plan d'expérience pour tenter d'optimiser cette synthèse en un minimum d'essais.

C.3 Mise en place d'un plan d'expérience

Pour optimiser les paramètres de synthèse un plan d'expérience a été réalisé. L'objectif du plan d'expérience était d'obtenir des nanocristaux de taille contrôlée et de structure chalcopyrite. Dans ce plan d'expérience la concentration en précurseurs, le temps de réaction et la quantité de ligands introduits ont été variés. La quantité de matière en précurseur pouvait prendre les valeurs de 1 mmol, 0,5 mmol et 0,1 mmol. Le temps de réaction a été de 5, 10 ou 15 minutes. Et le ratio entre le ligand précurseur en soufre DDT et le solvant inerte ODE (DDT/ODE) a pris les valeurs suivantes : 1/0, 2/1, 1/1. Pour que le plan d'expérience soit valide, toutes les expériences ont été réalisées par la même personne, sur le même montage. A la fin du plan d'expérience des tendances peuvent normalement être extraites (en utilisant les tables de Taguchi).

Dans le cadre de ce plan d'expérience une synthèse avait donné des résultats particulièrement intéressant en terme de taille et de dispersion en taille, *cf.* C.5.



(a) **(b)**

Figure C.5 – *a) Image MET de nanocristaux de 7 ± 1 nm ; b) histogramme de la distribution en taille*

Lorsque cette synthèse a été réalisée une seconde fois dans les mêmes conditions, les particules obtenues n'étaient plus cristalline. La synthèse étu-

diée n'était donc pas reproductible, ce qui rend impossible tout conclusion sur le plan d'expérience. Les gammes de variation des différents paramètres n'étaient peut être pas pertinentes.

Pour mieux comprendre cette synthèse, nous avions envisagée de suivre son évolution *in situ* au synchrotron. Cependant, une fois les poudres de précurseurs dissoutes et introduites dans le capillaire, elles précipitent très rapidement. Ainsi quand la réaction commençait dans le synchrotron la solution n'était pas homogène. L'obtention de données exploitable a ainsi été très compliquée. Nous présentons C.6 le meilleur spectre obtenu dans ce cas.

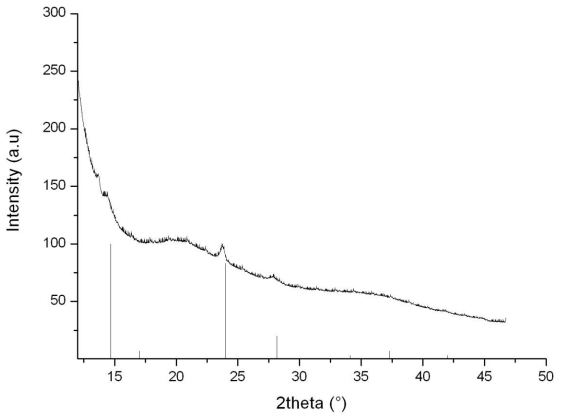


Figure C.6 – *Meilleur spectre de diffraction des rayons X obtenu à l'ESRF (pour une fin de synthèse)*

Il serait nécessaire de recommencer un nouveau plan d'expérience (changement de paramètres) en effectuant quelques tests de reproductibilité des synthèses au préalable.

Annexe D

Investigation du transfert de charge/d'énergie avec différents polymères π-conjugués de type *push-pull*

Les co-polymères π-conjugués de type push-pull contenant une partie électro-donneur et une partie électro-accepteur ont un potentiel important pour les applications en cellules photovoltaiques [208]. L'unité accepteur d'électron peut permettre d'ajuster le gap des polymères. Ces polymères présentent un gap faible, une mobilité élevée des trous et sont utilisables en solution.

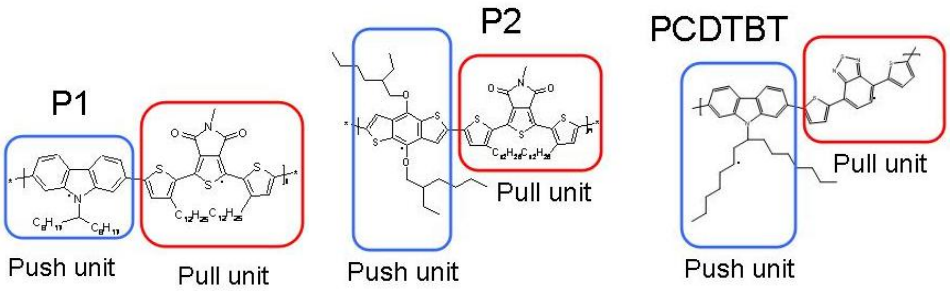
Quand de tels polymères sont mélangés à des nanocristaux pour former un mélange hybride, un transfert de charge ou d'énergie peut avoir lieu dépendant entre autre de l'alignement des niveaux d'énergie des différents composés. Pour que le transfert soit plus efficace, les ligands de synthèse contenant de longues chaines alkyles isolantes sont remplacés par des ligands plus courts. Ce transfert de charge (ou dissociation de la paire électron-trou) est crucial pour le bon fonctionnement de la cellule solaire hybride.

Dans cette annexe nous présentons les résultats de l'étude du transfert de charges/énergie entre des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés de DDT ou d'EHT et des polymères de type push-pull. Cette étude sera effectuée par spectroscopie de photoluminescence et pour les cas les plus probant une étude RPE sera également effectuée.

Les nanocristaux utilisés au cours de cette étude ont une taille de $7,5 \pm 1\,\mathrm{nm}$ (déterminé par DRX) et leur stœchiométrie est la suivante : $Cu_{0,84}In_{1,08}S_2$ (déterminée par mesures EDX et ATG).

Les polymères utilisés ont été synthétisés par Chiara Ottone au cours de

sa thèse. Leurs niveaux d'énergie ont été déterminés par voltampérométrie cyclique (avec pour électrolyte de l'acétonitrile avec du tetrabutylhexafluorophosphate 0,1 M) (*cf.* Figure D.2). Pour plus de détails sur ces polymères, leur synthèses et leurs caractérisations sont disponible dans l'article de Ottone *et al.* [209]



(a) **(b)** **(c)**

Figure D.1 – *Schéma des différents motifs polymères utilisés*

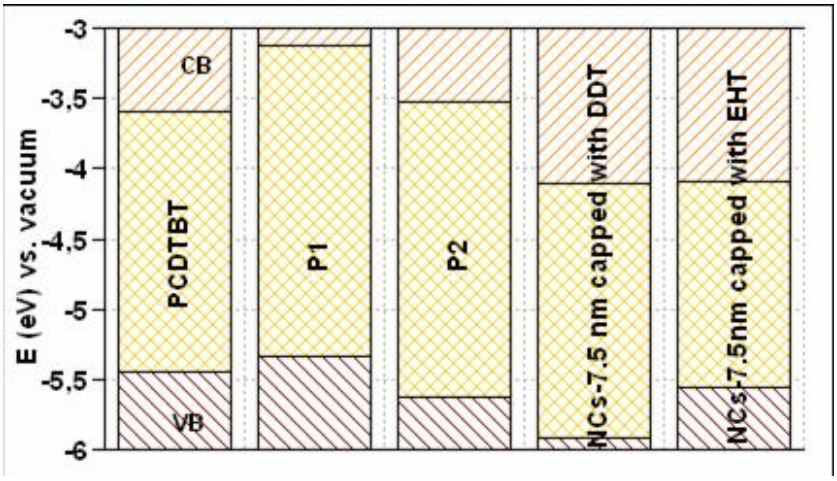


Figure D.2 – *Niveau d'énergie des différents polymères et nanocristaux de $CuInS_2$*

Dans les mélanges hybrides à base de polymères conjugués et de NCs, la photoluminescence d'un ou de plusieurs des composés est diminue (cette diminution est appelée *quenching*) lorsqu'il y a transfert de charges et/ou d'énergie [10, 122, 210]. Le *quenching* de PL du polymère est induit par la présence des nanocristaux et dépend de la quantité de NCs ajouté au mélange. Ainsi Ginger et Greenham ont observés une diminution du rendement

quantique de PL de 15 % dans le cas du MEH-PPV pur à 2 % dans le cas d'un mélange contenant 65 % de NCs de CdSe entourés de pyridine en masse [122]. L'importance du *quenching* de photoluminescence est liée à la nature de l'interface polymère-nanocristaux. Ainsi Ginger et Greenham n'avaient pas observé de diminution du rendement quantique de PL du DHeO-CN-PPV pour des mélanges contenant jusqu'à 65 % de nanocristaux de CdSe. Ils ont suggéré que ce phénomène pouvait s'expliquer par la présence de longues chaines alkyles sur le polymère qui inhibaient le transfert de charges.

Les ligands peuvent également jouer un rôle dans le transfert de charges et/ou d'énergie. Il a été montré par Chang *et al.* [210] que l'échange de ligand pouvait contribuer à augmenter l'efficacité du transfert de charges/énergie. Dans leur cas le système étudié est un mélange de MEH-PPV et de nanocristaux de PbS. Les différents ligands testés sont l'oléate, l'octadecylamine, la dodecylamine et l'octylamine. L'efficacité du transfert est multipliée par 3 lorsque l'oléate est remplacée par de l'octylamine. Pour un même groupe fonctionnel (amine), l'efficacité du transfert augmente, plus la longueur de la chaine alkyle diminue.

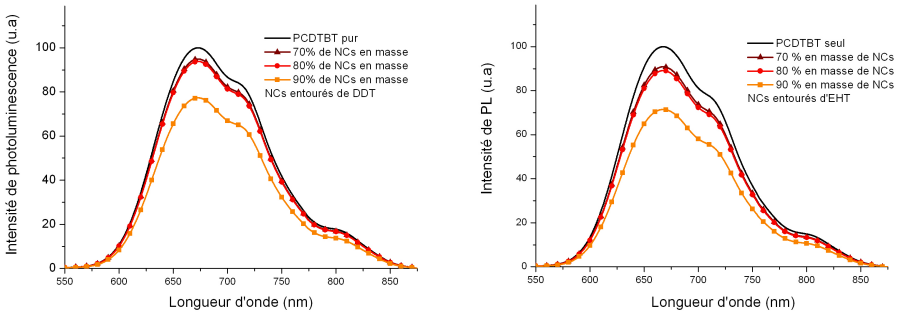
D.1 Préparation des solutions pour les mesures de photoluminescence

Les polymères sont dissous dans du 1,2-dichlorobenzène (DCB) pour obtenir des solutions de concentration 0,5 mg/mL. Les concentrations utilisées pour les mesures de PL sont de 0,008 mg/mL pour les polymères et de 0,5 mg/mL pour les nanocristaux. Les solutions à mesurer sont préparées en boite à gants. Pour chaque mélange hybride (70, 80 et 90 % en masse de nanocristaux), deux tubes Eppendorf sont remplis de 1 mL de la solution de polymère. Dans un des deux tubes, la solution de NCs est ajoutée dans les quantités désirées, tandis que dans le second tube les NCs sont substitués par le même volume de DCB de façon à avoir la même concentration en polymère dans chacun des deux tubes. Les tubes sont ensuite agité 10 minutes à 1200 rpm. Pour effectuer les mesures de PL les solutions sont transférées dans une cuvette en quartz et scellées avec du Parafilm. Les mesures de PL sont effectuées directement après la sortie de la solution de la boite à gants.

D.2 Influence du ligand sur le *quenching* de photoluminescence

Nous allons étudier le mélange du PCDTBT et des nanocristaux de $CuInS_2$ (avant/ après échange de ligand) en photoluminescence. Le *quenching* de la photoluminescence propre au PCDTBT témoigne d'un transfert de charge ou d'énergie. La photoluminescence a été étudiée pour le PCDTBT pur puis après addition de différents % en masse de NCs. L'enregistrement de ces courbes pour différents % en masse de NCs, permet après normalisation de déterminer le pourcentage de *quenching* en fonction du ratio en masse de nanocristaux indiqué dans le Tableau D.1.

Dans le cas du PCDTBT, le *quenching* est plus important pour les nanocristaux entourés d'EHT. Dans le cas d'un mélange contenant 90 % en masse de NCs. Il est de 28 % si les NCs sont entourés d'EHT et de 23 % si les NCs sont entourés de DDT.



(a) **(b)**

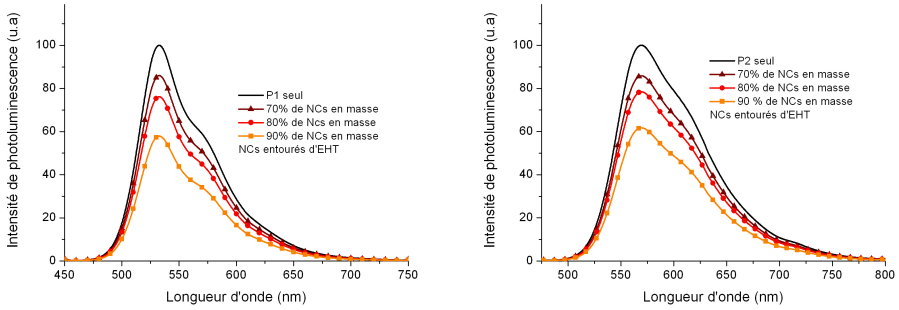
Figure D.3 – *a) Spectres du PCDTBT pour différents ratios en masse de NCs entourés de DDT ; b) spectres du PCDTBT pour différents ratios en masse de NCs entourés d'EHT*

Masse de NCs ajoutés	*Quenching* de PL pour un mélange de PCDTBT et de NCs entourés de :	
	2-éthyl-hexanethiol	dodécanethiol
70 %	9 %	5 %
80 %	11 %	6 %
90 %	28 %	23 %

Tableau D.1 – *Evolution du* quenching *de photoluminescence en fonction du pourcentage en masse de NCs et du ligand entourant les NCs*

D.3 Variation du *quenching* de photoluminescence pour différents polymères mélanges avec des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés d'EHT

Nous avons mesuré la photoluminescence de mélange hybride pour différents polymères (*cf.* Figure D.4). D'après le tableau D.2, nous observons le plus important *quenching* de PL pour le mélange à base de P1 et de NCs entourés d'EHT. Celui-ci est de 42 %. La différence observé entre les différents polymères, peut être du à un meilleur alignement des niveaux d'énergie de P1 avec les NCs ou à une interface de meilleur qualité.



(a) **(b)**

Figure D.4 – *a) Spectres de P1 pour différents ratios en masse de NCs entourés d'EHT ; b) spectres de P2 pour différents ratios en masse de NCs entourés d'EHT*

Masse de NCs ajoutés	*Quenching* de PL pour un mélange de NCs entourés de EHT et de :		
	PCDTBT	P1	P2
70 %	9 %	14 %	14 %
80 %	11 %	24 %	22 %
90 %	28 %	42 %	38 %

Tableau D.2 – *Evolution du* quenching *de photoluminescence en fonction du pourcentage en masse de NCs entourés d'EHT pour différents polymères*

Bien que l'utilisation de la photoluminescence nous donne des informations sur l'intéret de l'échange de ligand, elle ne nous permet pas de distinguer le transfert de charge du transfert d'énergie entre les composants hybrides (polymère:NCs). Pour cette raison par la suite nous avons effectué une étude RPE qui nous permet de distinguer le transfert de charge du transfert d'énergie (uniquement dans le cas du mélange présentant le *quenching* de PL le plus important c'est à dire le mélange P1:NCs de $CuInS_2$ entourés d'EHT).

D.4 Etude RPE de mélange hybride

Comme nous l'avons montré (*cf.* § 3.2), la RPE est une méthode de spectroscopie puissante qui permet d'observer le transfert de charge entre polymère et nanocristaux (dans notre cas pas de signal du aux nanocristaux). Nous présenterons ici seulement le résultat du mélange hybride P1:NCs de $CuInS_2$ entourés d'EHT. Des mesures complémentaires sur P1 et P2 seul ou des mélanges P1:PCBM et P2:PCBM seront disponibles dans un article prochainement ou dans la thèse de Chiara Ottone.

D.4.1 Préparation des films pour les mesures RPE

Les polymères P1 et P2 sont dissous dans de l'orthodichlorobenzène. La concentration des solutions est de 5mg/mL. La solution de nanocristaux utilisée a une concentration de 60 mg/mL. Les nanocristaux sont ajoutés à la solution de polymères de façon à obtenir un ratio en masse de 1/2 (poylmère:NCs). La solution préparée est ensuite déposée par drop-casting sur un substrat flexible de PET/ITO. Puis le film est mis à séché sous vide dans un Büchi à 110 °C pendant trois heures. Le film est introduit dans un tube RPE

après avoir été découpé.

D.4.2 Analyses RPE

L'étude de P1 seul (et la simulation des spectres) a permis de constater un effet de l'éclairement. L'étude du mélange P1:PCBM a aussi permis de montrer un effet de l'éclairement avec l'apparition d'un signal propre au PCBM avec un facteur g de 1,9999 et l'apparition d'un nouveau signal à $g = 2,0029$.

Le signal observé pour le mélange P1:PCBM est plus important que celui observé pour le mélange P1:NCs EHT (*cf.* Figure D.5). Cela peut s'expliquer de deux manières :

- l'interface est plus importante dans le cas du mélange P1:PCBM ;
- le transfert de charges entre P1 et les nanocristaux est moins efficace qu'entre P1 et le PCBM.

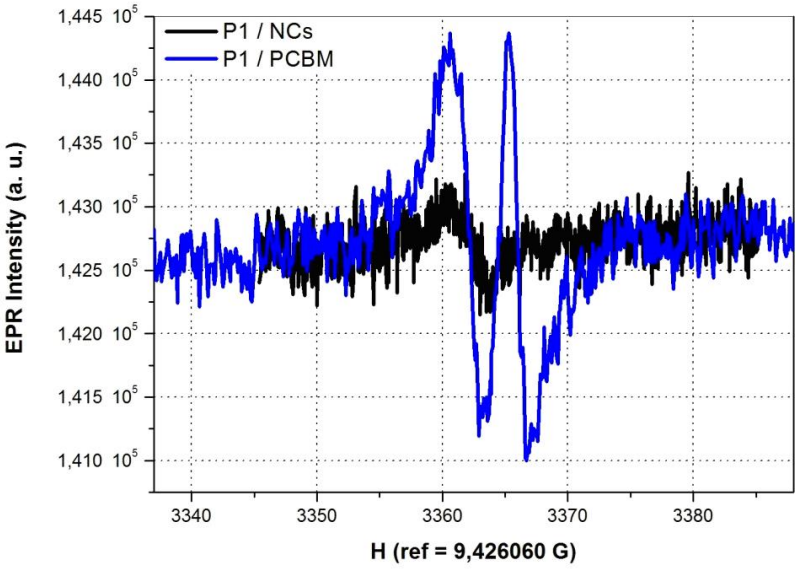


Figure D.5 – *Spectres de RPE P1:NCs (en noir) et P1:PCBM (en bleu) à 20 K sous éclairement*

Le résultat de la simulation du spectre obtenu pour le mélange P1:NCs est que le signal à $g = 2,0029$ est également observé dans le mélange. Il témoigne bien d'un effet de transfert de charge entre P1 et les nanocristaux (*cf.* Figure D.6)

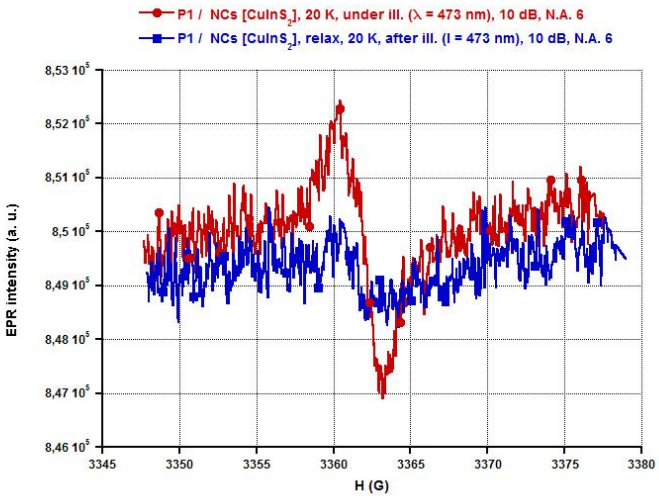


Figure D.6 – *Spectres de RPE P1:NCs à 20 K sous éclairement*

Le transfert de charge a donc pu être observé par RPE, le *quenching* de PL observé provient donc au moins en partie du transfert de charges dans le cas du mélange avec P1.

Annexe E

Mesures I(V) de cellules préparées en boite à gants

Préparation des cellules Des cellules ont été réalisées entièrement en boite à gants (même l'étape de dépot par *spin-coating*). Ces cellules ont été réalisées avec du P3HT de qualité différente et dans un environnement différent (pour différent *spin-coater* les paramètres utilisés pour obtenir un film de même épaisseur varient). Les cellules sont préparées de la même manière qu'auparavant pour la préparation du substrat, le dépot de PEDOT :PSS.

Mesures I(V) Les cellules présentées dans la Figure E.1, sont celles pour lesquelles le meilleur rendement a été obtenu. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau ci-dessous. Les mesures sont effectuées pour des électrodes de 0,04 cm^2 et un éclairement de 18 mW. Les rendements moyens sont très proches pour les deux types de cellules (P3HT:PCBM rendement moyen : 2,36 % et P3HT:PCBM:NCs EHT rendement moyen : 2,56 %). L'effet observé pour les cellules réalisées hors boite à gants ne provient donc pas de l'EHT (en tout cas pas uniquement de l'EHT). Des cellules ternaires à base de nanocristaux n'ont pas pu être réalisées à Hong-Kong, car le *spin-coater* étant différent, les paramètres de dépôt étaient différents. Ceux convenant au dépôt de cellules ternaires n'ont pas été optimisés par manque de temps.

	FF	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	AM 1.5 Eff. (%)
P3HT:PCBM	0,41	0,58	12	3,57
P3HT:PCBM:EHT	0,52	0,58	12	4,52

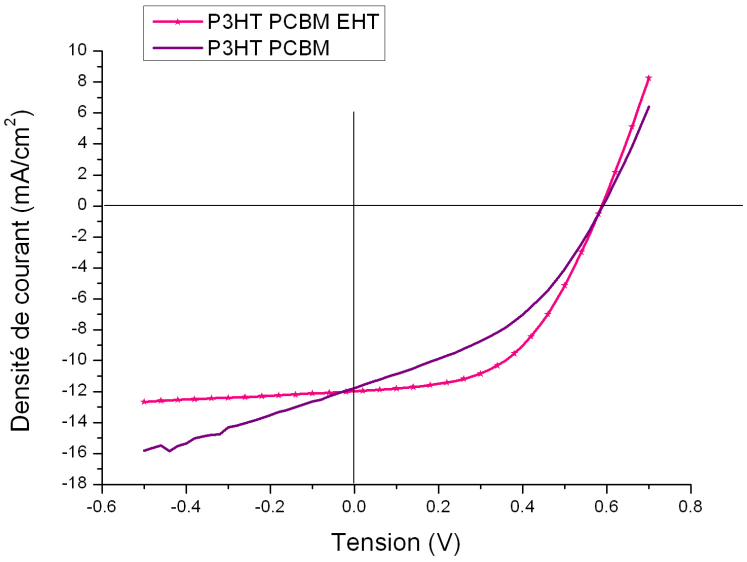


Figure E.1 – *Caractéristiques $I = f(V)$ des cellules à base de P3HT:PCBM (courbe violette en trait plein) et P3HT:PCBM:NCs EHT (courbe rose avec symboles) sous éclairement $80\,mW/cm^2$ après recuit à $100°C$.*

Conclusion L'importance du dépot sous atmosphère controlée sur les cellules à base de P3HT:PCBM a été montrée. De plus la possibilité que le ligand seul conduise à une amélioration drastique du rendement de la cellule à base de P3HT:PCBM a également pu être écarté.

Annexe F

Instrumentation

UV-Vis Les données en absorption UV-Vis sont obtenues avec un spectromètre HP 8452A diode array UV (plage de mesure 190-820 nm). Les mesures sont réalisées dans une cuvette en quartz de 1 cm de large. Les données acquises pour de plus grandes longueur d'onde le sont avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 900.

Mesures de photoluminescence Les données de photoluminescence sont obtenues avec un spectromètre de fluorescence Hitachi F-4500 avec la même cuvette en quartz que pour l'UV-Vis.

STEM* et *TEM Un microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss ultrascan 55 est utilisé en mode *STEM* pour acquérir des images des nanocristaux, les images *TEM* présentées ont été acquises sur un spectromètre JEOL4000EX. La distribution en taille des NCs est mesurée grâce au logiciel ImageJ.

Les échantillons sont préparés de la même manière pour les deux types de mesures : les NCs sont dilués dans du toluène et déposés par *drop-casting* sur des grilles TEM en cuivre, puis une goutte d'éthanol est également déposés sur le substrat pour enlever l'excès de ligand.

Etude de la composition par micro-analyse X Un microscope électronique à balayage muni d'un EDS est utilisé. Les mesures EDX ont été réalisées sur le microscope électronique à balayage JEOL JSM-840A (tension d'accélération des électrons de 20 kV).

Les échantillons sont préparés par *drop-casting* d'une solution colloïdale de nanocristaux sur un substrat de silicium. Une couche épaisse (de l'ordre de la centaine de µm) est obtenue. La composition des nanocristaux est déter-

minée à partir du spectre en énergie par un logiciel d'analyse (SAMx IDFix). (La précision sur les mesures obtenues est de l'ordre de 1 à 2 %.)

Au cours de ma thèse l'appareil mentionné si dessus a été remplacé par un autre EDS sur lequel j'ai également effectué des mesures. La préparation des substrats est restée la même ainsi que la précision des mesures. Le MEB utilisé est un Zeiss ultrascan 55 (tension d'accélération des électrons de 15 kV). Le spectromètre EDS est un Quantax EDS de la marque Brüker, le logiciel d'analyses de la même marque est Esprit. La méthode d'analyse utilisée est une méthode adaptée au couche mince nommée PB-ZAF.

Diffraction des rayons X Les mesures de diffraction aux grands angles réalisées au Service Général des rayons X du CEA Grenoble ont été effectuée sur un diffractomètre PHILIPS X'PERT, dans une géométrie de type Bragg-Brentano en réflection. Cet appareil est doté en aval de l'échantillon des fentes d'anti-diffusion. Et l'échantillon est irradié de manière continue sur une largeur de 10 mm (fente automatique). Au cours de ces trois années de thèse, deux configuration ont été utilisées : la première consistait en un détecteur ponctuel et une longueur d'onde des rayons X correspondant à la raie K_α du cobalt ($\lambda = 1{,}789\,01$ Å) et la deuxième consistait en un détecteur linéaire (X'Celerator) et une longueur d'onde de rayons X correspondant à la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}541\,78$ Å)

Analyse thermogravimétrique Les mesures sont effectuées sur un thermogravimètre Stearam TG 92-12, les nanocristaux préalablement séchés au Büchi sont alors placés dans une nacelle en platine et pesés avant mesures.

Mesures FTIR Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Paragon 500 de la marque Perkin Elmer équipé d'un dispositif ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

Mesures RMN La RMN ^{1}H en solution est réalisée sur un spectromètre Bruker AC 200 MHz. Les nanocristaux ou les ligands purs sont en solution dans du chloroforme deutéré ou du toluène deutéré.

Profilomètre L'épaisseur est déterminée avec un profilomètre Ambios XP2.

AFM La rugosité des films est étudiée avec un AFM Nanosurf mobile S.

Mesures EQE Les mesures EQE sont effectuées à partir d'un banc de mesures Newport composé de :

- une source de lumière 300 W Xe Arc research Source ;
- un monochromateur CS260 ;
- des amplificateurs Merlin.

Tests I(V) sous éclairement Le simulateur solaire utilisé lors des tests sous éclairement effectués en boite à gants à Grenoble est un Oriel Sol3A utilisant une lampe au Xenon. Un Keithley 2400 est utilisé en tant que source de tension.

Mesures de conductivité des films Les mesures $I(V)$ sont réalisées au moyen d'un Keithley 2636A.

CELIV Le laser utilisé pour les mesures photo-CELIV est un Crylas Nd :YAG émettant aux longueurs d'ondes de 532 nm et 355 nm.

Les mesures sont effectuées dans une cage de Faraday. Les pulses et rampes de tension sont générées par un générateur Agilent 33220A. Le courant est mesuré et enregistré par un oscilloscope DPO 7104 1GHz.

RPE Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker EMX, l'illumination à 473 nm est réalisée avec un laser Oxxius 473L-20-COL-PP-LAS-01186 avec une puissance de 21 mW.

Annexe G

Echange de ligand sur nanocristaux de CdSe

View Online
Dynamic Article Links

Journal of
Materials Chemistry

Cite this: DOI: 10.1039/c1jm10538h

www.rsc.org/materials

PAPER

Effect of the treatment with (di-)amines and dithiols on the spectroscopic, electrochemical and electrical properties of CdSe nanocrystals' thin films†

Aurélie Lefrançois, Elsa Couderc, Jérôme Faure-Vincent, Saïd Sadki, Adam Pron* and Peter Reiss*

Received 4th February 2011, Accepted 5th April 2011
DOI: 10.1039/c1jm10538h

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

In recent years the treatment of thin films of nanocrystals (NCs) with short monofunctional or bifunctional bridging ligands has commonly been used to improve the conductivity within the NCs' assemblies. How does this surface ligand exchange in the solid state influence the electronic energy levels of the system? We show that electrochemical studies and in particular differential pulse voltammetry (DPV) can be used to give an answer to this question. Combined UV-vis, DPV and cyclic voltammetry data reveal that a shift of several tens of meV of the NCs' HOMO and LUMO levels takes place upon surface ligand exchange. As objects of our study we have selected thin solid films of stearic acid and oleylamine capped CdSe NCs, which were treated with acetonitrile solutions of 1,2-ethanedithiol, butylamine, phenylenediamine, benzenedithiol and pyridine to induce the ligand exchange in the solid state, confirmed by FTIR spectroscopy. The resulting modified films exhibit strongly enhanced conductivity as compared to the films constituted of pristine NCs.

Introduction

Colloidal semiconductor nanocrystals (NCs) or quantum dots are often called "artificial atoms". Since their size is comparable to the characteristic wavelengths of electrons, they exhibit an atomic-like energy spectrum due to quantum confinement.[1] Moreover, they can be assembled into close-packed 2-D and 3-D structures if their size distribution is sufficiently narrow.[2,3] Even binary superstructures have been realized, which mimic the packing of two types of atoms having the same size ratio as the used nanoparticles.[4,5] The obtained "artificial solids/materials" have been shown to yield interesting properties in field-effect transistors, thermoelectric converters and Schottky type solar cells.[6–9] Controlling NCs' surface chemistry is the key factor to engineer the electronic coupling between individual particles. The stabilizing ligands typically used during NCs' synthesis yield nanomaterials showing very poor charge carrier mobilities. In trioctylphosphine oxide-capped CdSe NCs, for example, Ginger and Greenham measured electron mobilities on the order of 10^{-4} to 10^{-6} cm^2 V^{-1} s^{-1}.[10] On the other hand, the exchange with short and/or crosslinking ligands that improve the electric coupling, in most cases does not provide sufficient colloidal stability to the NCs to enable their solution processing. Therefore surface ligand exchange in the solid state, *i.e.* after deposition of NCs' thin layers on a substrate, has been demonstrated by several groups. To give an example, the treatment of PbSe films with hydrazine resulted in an increase of the mobility by several orders of magnitude up to 0.9 and 0.2 cm^2 V^{-1} s^{-1} for electrons and holes, respectively.[6] In the case of lead chalcogenide based solar cells, several mono- and bifunctional amines, thiols and carboxylic acids have been investigated as capping ligands.[11–16]

Here we present a comparative study on the influence of a series of thiol and amine ligands, introduced to CdSe NCs' thin layers *via* ligand exchange in the solid state, on their spectroscopic and electrical transport properties as well as on the electrochemical response. The successful ligand exchange is confirmed by means of FTIR spectroscopy. Electrochemical studies are of particular interest for probing the modifications of the NCs' electronic energy levels induced by changing the nature of the surface ligands.[17,18] We show that cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) are sensitive tools to probe shifts in the NCs' energy levels induced by their surface functionalization, even in the case of ligands showing electrochemical activity in a potential range close to that of the NCs. The observed electrochemical behaviour is correlated with the spectral shifts in the UV-vis absorption spectra of the films. Finally we present transport measurements of the films after the solid state ligand exchange. In all cases except for pyridine exchange, the measured current densities are at least three orders of magnitude higher than those of the pristine films, which contain stearic acid and oleylamine ligands.

Results and discussion

The solid state exchange with the following ligands was investigated: *n*-butylamine, *p*-phenylenediamine, pyridine, 1,2-ethanedithiol (EDT), *p*-benzenedithiol (BDT). To elucidate the effect of

CEA Grenoble, INAC-SPrAM (UMR 5819 CEA-CNRS-UJF)-LEMOH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France. E-mail: peter.reiss@cea.fr; adam.pron@cea.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1jm10538h

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

the chemical treatment on the CdSe NCs' films, we first prepared a series of films by drop-casting a 40 mg mL^{-1} solution onto glass substrates. These pristine films were compared with films soaked in acetonitrile solutions of the investigated ligands (see Table 1 for the used concentrations and soaking times). The ligand exchange was followed by FTIR spectroscopy.

Fig. 1 and 2 unequivocally demonstrate that under the conditions specified in Table 1, the ligand exchange is effective. The FTIR spectra show a significant decrease in the intensity of the bands ascribed to the presence of the initial ligands (CH stretching in aliphatic groups and deformations of the carboxylate group) with concomitant appearance of bands diagnostic of the introduced new ligands. In the case of the exchange with benzenedithiol, phenylenediamine and pyridine, residual aliphatic C–H stretching bands are still present in the spectra, despite the fact that these ligands do not contain alkyl groups. Thus the ligand exchange is not complete. Apart from these three cases, the analysis of the changes in the intensity of the aliphatic C–H stretching bands is difficult since the other investigated ligands contain alkyl groups.

A broad peak corresponding to the N–H signal is seen at 3230 cm^{-1} in the FTIR spectrum of the untreated film. It may suggest that oleylamine, which was a component of the reaction mixture in the synthesis of the NCs, still remains adsorbed at the surface as a co-ligand. The N–H stretching mode in oleylamine is normally located at 3380 cm^{-1}, but when the molecule is bound to the NCs' surface this peak is shifted to 3230 cm^{-1}.[19] It should be noted that this peak is also seen in the FTIR spectra of NCs capped with butylamine and phenylenediamine. This is not unexpected but makes the diagnostic value of this band limited since its presence may originate from two different sources (oleylamine and the new ligand). The presence of residual oleyamine ligands might perturb the ligand exchange with pyridine since Ji *et al.* reported that even small amounts of bulky amine ligands capable of strong binding to the NCs surface hinder the binding of pyridine.[20] The observation of the pyridine diagnostic peaks in the FTIR spectra suggests that it can bind by replacing the second type of surface ligand *i.e.* stearic acid. With pyridine we have also tested the ligand exchange *prior* to the thin film deposition. As judged from FTIR spectroscopy (ESI†), the two types of ligand exchange procedure gave essentially the same results.

In the case of the thiol ligands (ethanedithiol and benzenedithiol), the absence of the S–H stretch signal at around 2550 cm^{-1} indicates that the ligands bind as thiolates in a bidentate fashion either on single NCs or bridging between NCs.[11,15] The absence of the N–H stretch signal shows that all of the absorbed oleylamine ligands have been removed. This observation is consistent with recent NMR studies, which demonstrate that the displacement of native ligands by thiols in solution is favored by thiol deprotonation in the presence of an amine.[21] Likewise other investigations of the thiol dissociation have proved that the presence of amines accelerates the adsorption of thiols on NCs.[22] The deprotonation of thiols by amines can be explained by simple considerations, taking into account that alkylthiols are weak acids (p$K_a \approx 10$), while alkylamines are intermediate bases (p$K_b \approx 3.5$).[23] Concluding, all these data suggest that the used thiols are deprotonated by the oleylamine ligands present at the NCs' surface. The appearance of sharp C=C peaks originating from the aromatic ring of the diamine capping ligand gives further confirmation of successful ligand exchange. The presence of a C–H peak of an aromatic ring at around 806 cm^{-1} in the spectra of the films soaked in pyridine, benzenedithiol or phenylenediamine is characteristic of the C–H out of plane deformations of the aromatic ring corroborating that the solid-state ligand exchange is efficient. Furthermore the FTIR spectroscopy permitted us to estimate the appropriate soaking times for efficient ligand exchange (*cf.* Table 1). The exchange time with EDT determined from FTIR data is extremely short (6 min). For BDT

Table 1 Size of the studied ligands and conditions used for their exchange on NCs' thin films. The size of the initial capping ligands *i.e.* oleyamine and stearic acid is 2 nm and 2.1 nm, respectively

Ligand (in acetonitrile)	*d*/nm	Concentration in acetonitrile/M	Soaking time
Ethanedithiol	0.5	0.1	6 min
Butylamine	0.4	0.1	48 hours
Benzenedithiol	1	0.025	24 hours
Phenylenediamine	1	0.1	48 hours
Pyridine	0.8	0.1	48 hours

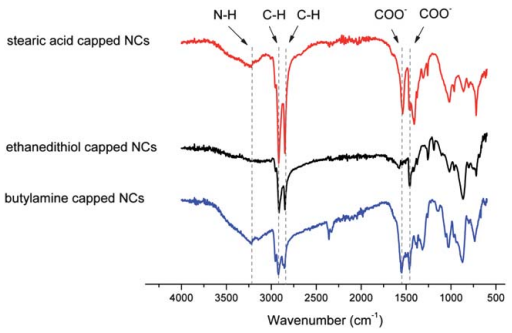


Fig. 1 FTIR spectral changes induced by the solid state ligand exchange with EDT and *n*-butylamine in thin films of CdSe NCs capped with stearic acid/oleylamine initial ligands.

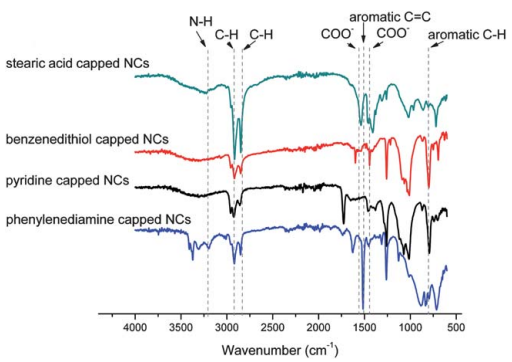


Fig. 2 FTIR spectral changes induced by the solid state ligand exchange with BDT, phenylenediamine and pyridine in thin films of CdSe NCs capped with stearic acid/oleylamine initial ligands.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

View Online

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

we chose 48 h, as this ligand was used at a lower concentration than the other ligands due to its inferior solubility in acetonitrile. In the case of the amines, soaking times of 48 h were necessary until no further evolution of the FTIR spectra was observed. The binding energies in vacuum for thiol, thiolate and amine with CdSe NCs are 34.7, 1283 and 86.8 kJ mol^{-1} respectively.[23] According to these data the binding of thiolates is energetically by far the most favorable case, which also explains the transformation of thiols to thiolates in the presence of amines.

A typical TEM image of the CdSe NCs capped with initial (stearic acid + oleylamine) ligands is presented in Fig. 3a. A statistical analysis of the size distribution (Fig. 3b) results in a diameter of 4.8 ± 0.4. The first excitonic peak in the UV-vis spectrum of this sample (Fig. 3c) is located at 588 nm. A second distinct peak for the next lower energy optical transition is observable thanks to the low size distribution of the NCs in the strong quantum confinement regime. In the case of 6.4 nm NCs also included in Fig. 3c, only the first excitonic peak is clearly resolved. The photoluminescence spectrum of the 4.8 nm (6.4 nm) NCs shows a peak at 600 nm (640 nm) corresponding to an optical band gap of 2.07 eV (1.94 eV). For the evaluation of the band gap after chemical treatment of the films, we used UV-vis spectroscopy as the ligand exchange systematically provoked photoluminescence quenching. Pyridine and thiol ligands are known to act as efficient hole traps on the surface of CdSe NCs.[20,24] The photoluminescence quenching observed with butylamine has been attributed to the electron-donating properties of this compound,[25] an explanation which could also apply to phenylenediamine.

In the UV-vis spectrum of a thin film of the untreated NCs film no spectral shift is observed with respect to the colloidal solution in hexane. Fig. 4 shows that the treatment with dithiols causes the first excitonic peak to shift bathochromically by 14 meV (ethanedithiol) and by 21 meV (benzenedithiol). The origin of this redshift could be manifold: (a) modification of the apparent NCs' size—thiols on the surface of CdSe NCs could lead to a reduction of quantum confinement as observed during the formation of a CdS shell; (b) increased electronic coupling—for the chemically treated films the decrease in the NCs' spacing could trigger a Mott-type insulator-to-conductor transition;[11] (c) a change of the dielectric environment surrounding the NCs, which has recently been attributed to the large bathochromic shift observed for PbSe NCs' solids upon treatment with alkanedithiols.[26] In the

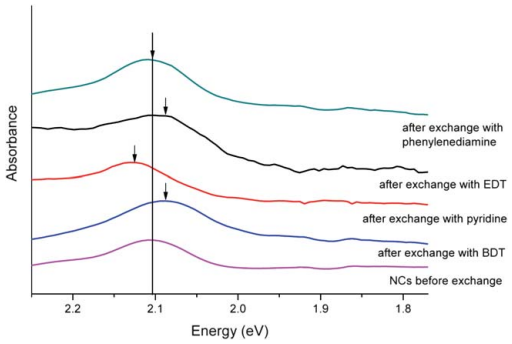


Fig. 4 UV-vis absorption spectra of NC films before and after chemical treatments (spectra vertically shifted for clarity).

spectrum of the pyridine treated film the reverse trend is observed, namely a hypsochromic shift of 21 meV. For the film treated with phenylenediamine no spectral shift in the UV-vis absorption spectrum occurs. While UV-vis absorption spectroscopy reveals changes of the NCs' optical band gap upon surface ligand exchange, this technique does not provide any information about the absolute position of the energy levels. In contrast, carefully designed cyclic voltammetry experiments can be used to determine the HOMO and LUMO level positions of the NCs. Furthermore they can reveal specific interactions between the ligands and the NCs' surface. Such interactions may induce changes in the NCs electronic structure.[18] Complexation of the ligand on the NC's surface can also have an effect on the position of its HOMO and LUMO levels.[27] In elucidating these problems two cases must be taken into account: (i) NCs capped with ligands, which are electrochemically inactive in the studied potential range; (ii) NCs capped with electroactive ligands. In the first case the electrochemical quantum confinement effect can be evidenced which is usually manifested by an increase of the potential of the first oxidation peak with decreasing NC size and by correlated decrease of the first reduction peak potential.[27–30]

Redox peaks in cyclic voltammograms of semiconductor NCs are frequently broad and poorly pronounced. It is therefore advantageous to use, in addition to cyclic voltammetry, the so-called "differential pulse voltammetry" (DPV) which enables

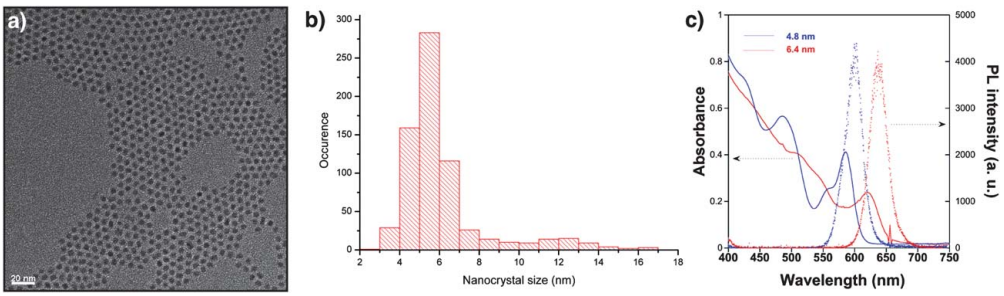


Fig. 3 (a) TEM image of the used 4.8 ± 0.4 nm NCs capped with initial ligands (scale bar: 20 nm); (b) histogram showing the particle size distribution of the smaller NCs; (c) UV-vis absorption and photoluminescence spectra of the same sample in hexane, compared to 6.4 nm NCs.

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

a more precise determination of the maximum of a given redox peak. For all electrochemical measurements the samples were prepared by drop casting 10 μL of a 20 mg mL^{-1} hexane/octane NCs' dispersion on the Pt working electrode (*cf.* Experimental part). We first discuss the DPV response of CdSe NCs capped with stearic acid, which is an electrochemically inactive ligand. The DPV curve obtained for the 4.8 nm CdSe NCs is shown in Fig. 5. For comparison, the DPV curve of bigger NCs of 6.4 nm having the same surface ligands (stearic acid/oleylamine) is also given. From these data the positions of the NCs' HOMO and LUMO levels, with respect to the vacuum level, can be calculated, using eqn (1a) and (b).[29]

$$E_{\mathrm{HOMO}} = -\mathrm{e}(E_{\mathrm{ox}} + 4.8)\ \mathrm{eV} \quad (1a)$$

$$E_{\mathrm{LUMO}} = -\mathrm{e}(E_{\mathrm{red}} + 4.8)\ \mathrm{eV} \quad (1b)$$

The electrochemically determined band gaps/HOMO/LUMO levels were 2.11 eV/−5.67 eV/−3.56 eV and 1.89 eV/−5.42 eV/−3.53 eV for the 4.8 nm and 6.4 nm NCs, respectively. The obtained values are close to the optical band gaps (2.07 and 1.91 eV, respectively) and consistent with the expected size dependence due to quantum confinement.[30]

As compared to cyclic voltamogramms,[30] the DPV curves show much more pronounced peaks whose position can be determined more precisely. On the other hand, DPV studies on NCs' films require a more sensitive equipment for measurement than cyclic voltammetry due to the weak currents observed. Some difficulties in the investigations of the films after the ligand exchange arise from the fact that in the studied potential range some ligands undergo electrochemical reduction or oxidation, which obscure the electrochemical response of the NCs. These effects may perturb the determination of the HOMO level.

Among the ligands studied pyridine is the only one which does not undergo any electrode reaction in the potential range of the oxidation of the NCs. In Fig. 6 a representative cyclic voltammogram of the pure pyridine in acetonitrile solution is compared with the voltammogram of a thin layer of pyridine-capped CdSe NCs of 4.8 nm size. The maximum of the NCs oxidation peak, as determined from the DPV experiment (not shown), is shifted to lower potentials by 70 mV as compared to the case of stearic acid-capped NCs. This can be taken as an indication of a weak electron donating effect of the pyridine ligand, which increases the HOMO level of the NCs to the value of −5.60 eV.

The cyclic voltammograms of nanocrystals' surface functionalized with ligands showing electroactivity at potentials lower than that of the NCs oxidation are totally different. Phenylenediamine-capped NCs can be taken here as an instructive example.

In the cyclic voltammogram of pure phenylenediamine (see Fig. 7a) two quasi-reversible redox couples can be distinguished corresponding to the oxidation of this molecule to a radical cation in the first step and to a dication in the second one, consistent with the following reaction sequence (see Scheme 1). Note also a small pre-peak preceding the second oxidation peak.

For thin films of NCs capped with phenylenediamine at least three, rather poorly resolved oxidation peaks can be

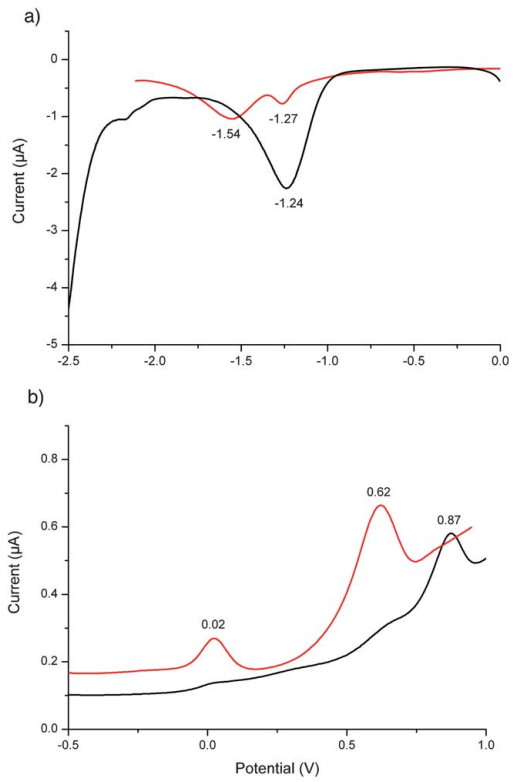


Fig. 5 DPV curves obtained for thin films of CdSe NCs of two different sizes (black: 4.8 nm; red: 6.4 nm). Electrolyte: 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile; potential *vs.* Fc/Fc$^+$, scan rate: 10 mV s^{-1}. (a) Reduction part; (b) oxidation part.

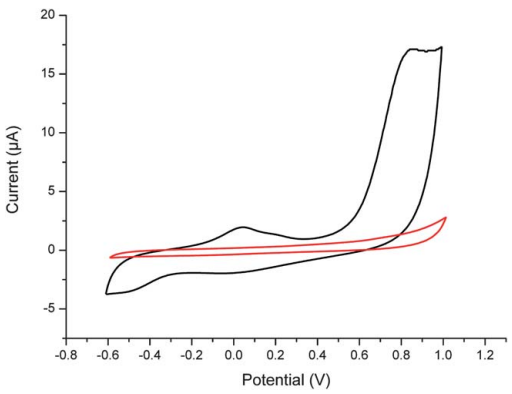


Fig. 6 Cyclic voltammograms of pyridine in solution (red curve); a thin layer of 4.8 nm CdSe NCs capped with pyridine (black curve). Electrolyte: 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile, potential *vs.* Fc/Fc$^+$, scan rate: 60 mV s^{-1}.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

View Online

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

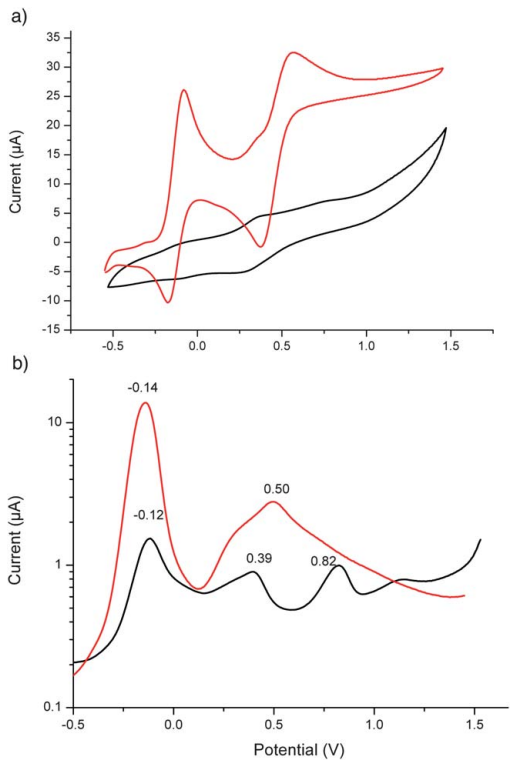


Fig. 7 (a) Cyclic voltammogram of phenylenediamine in solution (red curve); a thin layer of 4.8 nm CdSe NCs capped with phenylenediamine (black curve). (b) DPV curve for p-phenylenediamine (red: phenylenediamine solution in acetonitrile, black: NCs thin film treated with phenylenediamine). Electrolyte: 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile, potential *vs.* Fc/Fc^+, scan rate: 60 mV s^{-1} for CV and 10 mV s^{-1} for DPV.

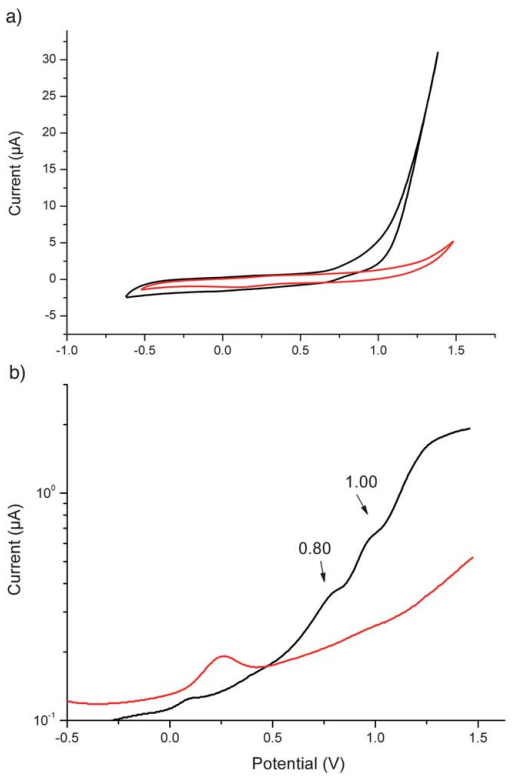
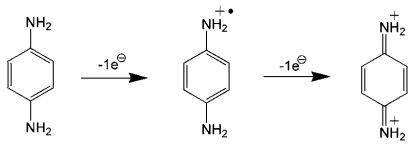


Fig. 8 (a) Cyclic voltammogram of EDT in solution (red curve); a thin layer of 4.8 nm CdSe NCs capped with EDT (black curve). (b) DPV curve for EDT (red: EDT solution in acetonitrile, black: NCs thin film treated with EDT). Electrolyte: 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile, potential *vs.* Fc/Fc^+, scan rate: 60 mV s^{-1} for CV and 10 mV s^{-1} for DPV.

distinguished at different positions as compared to the oxidation peaks in the voltammogram of the "free" ligand.

The cyclic voltammograms of free thiol-type ligands (EDT and BDT) do not exhibit any marked peaks. We present here only the case of EDT since the electrochemical response of both ligands is very similar (see Fig. 8a). For the EDT-treated NCs film a strong oxidation peak starting at around 1.0 V is visible. We attribute this peak to the oxidative crosslinking of EDT molecules under disulfide formation, which is favored in the case of the thin solid film as compared to the diluted EDT solution. Additional data for butylamine-capped NCs' films are given in the ESI (Fig. S4 and S5†). Also in this case the oxidation of the ligands starts before the oxidation of the NCs. Cyclic voltammograms of EDT- and phenylenediamine-capped NCs' thin films show rather poorly resolved peaks. More information can be extracted from the DPV investigations of these systems, which are generally characterized by a higher sensitivity. The results are shown in Fig. 7b and 8b. The DPV curve of pure phenylenediamine in acetonitrile solution clearly shows two oxidation peaks at −0.14 V and at 0.50 V, respectively. The pre-peak, hardly visible in the corresponding cyclic voltammogram is more pronounced here. In the DPV curve of phenylenediamine capped NCs three clearly resolved peaks can be distinguished. The peaks at −0.12 V and 0.39 V *vs.* Fc/Fc^+ correspond to the first and the second step of the ligand oxidation, consistent with Scheme 1.



Scheme 1 Two-step oxidation mechanism of phenylenediamine.

Note that the coordination of the ligand on the NCs' surface makes the oxidation of the molecule slightly more difficult than in the case of free phenylenediamine since the peak corresponding to the first oxidation step is shifted towards higher potentials by 23 mV. This can be attributed to the electron accepting properties of the NC surface. To the contrary, the

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

second oxidation step is facilitated since it occurs at the potential, which is lower by *ca.* 100 mV as compared to the case of free phenylenediamine. This may be caused by the fact that the positive charge introduced during the first oxidation step is more easily delocalized at the ligand/NC interface, facilitating in this manner the introduction of the second charge. The well-resolved peak at 0.825 V, ascribed to the oxidation of the NCs is shifted towards lower potentials as compared to the corresponding peak registered for the stearic acid capped NCs of the same size. This means that the interactions with the surface ligands raise their HOMO level by 45 meV to −5.62 eV. In the case of EDT, constituting a non-conjugated but significantly shorter than phenylenediamine linker between individual NCs, this tendency is even more pronounced. The NCs' oxidation peak is located at 0.80 V and thus the HOMO level position is raised by 70 meV to −5.60 eV. Taking into account the reduction of the band gap by 21 meV for EDT determined by UV-vis spectroscopy and the stable band gap energy in the case of phenylenediamine treatment, we can calculate the LUMO levels of the 4.8 nm CdSe NCs after ligand exchange, which account for −3.51 eV with both ligands.

To conclude this part, the treatment of CdSe NCs' thin films with EDT, pyridine and phenylenediamine results in a raise of both the HOMO and LUMO levels to higher energies by several tens of meV. In addition, surface ligands having redox levels within the band gap of the NCs (*e.g.* phenylenediamine), keep their electrochemical activity although the grafting on the NCs can induce some potential shifts. These results point out that thin films of NCs cross-linked with bifunctional ligands should be considered as complex materials exhibiting different electronic properties than initial NCs. The cross-linking process also affects the properties of the capping ligands. The observed behavior has important consequences for the use of these systems in (opto-) electronic devices and in particular in junctions with other semiconductors.

The impact of the ligand's nature on the electrical transport is clearly demonstrated in Fig. 9, which compares in a semi-logarithmic representation the *I–V* characteristics of untreated and ligand exchanged films in the dark (see Experimental part for details). After chemical treatment, all films exhibit a higher current density compared to the untreated ones. For EDT-exchanged films, the conductivity increases by approximately five orders of magnitude. The enhanced current is attributed to a decrease of the interparticular distance[11,12,31] as the long alkyl chain containing initial capping ligands are replaced by much more compact molecules (*cf.* Table 1). Moreover, if we compare the *I–V* curves obtained for EDT- and BDT-capped NCs, we observe, in the former, a higher current density by one order of magnitude. This may seem surprising since EDT contains an aliphatic spacer whereas BDT has an aromatic one, which should facilitate inter-particle electrical transport. However, the EDT molecule is twice shorter than the BDT one (see Table 1), indicating that the distance between individual NCs imposed by the size of the ligand plays a dominant role in determining the electrical transport properties. The same trend is observed for amine ligands when comparing a shorter aliphatic amine (butylamine) with a longer aromatic amine (phenylenediamine). However, other factors should also be taken into consideration. Jarosz *et al.* showed that the electrical transport in NCs' thin films strongly depends on the degree of ligand exchange. Due to the steric hindrance of the arylene group, the ligand exchange is more difficult in the case of the aromatic ligands as compared to the aliphatic ones.[32] Finally, apart from the molecule size the type of the anchor group also plays an important role in determining the electrical properties of NCs' solids. This is clearly seen by comparing the *I–V* curves of NCs capped with BDT and phenylenediamine. In both ligands the spacer between the complexing groups is the same (phenylene ring). However, BDT yields films of higher conductivity due to the stronger interaction of the thiolate functions with the NCs' surface as compared to the amine groups, leading to enhanced ligand exchange.[23] Films of NCs in which the initial ligands were exchanged for pyridine showed the lowest current densities. Incomplete ligand exchange, clearly evidenced by FTIR studies (see Fig. 1), is presumably at the origin of the reduced conductivity. This finding is consistent with the results obtained by Lokteva *et al.*[33] These authors have determined the degree of initial oleic acid ligands exchange by pyridine using thermogravimetric analysis. It turned out that after a one-step exchange process only 54% of the surface Cd atoms are bound with pyridine, and 26.2% of them are still complexed by oleic acid. Evidently, the presence of significant amounts of initial ligands on the surface impedes to a large extent the transfer of charge carriers between individual NCs.

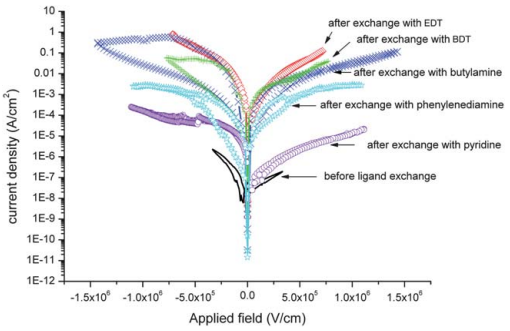


Fig. 9 *I–V* scans of CdSe films carried out in the dark before and after ligand exchange.

Finally, it should be stated that except for phenylenediamine, all *I–V* curves are asymmetric indicating a Schottky-diode behaviour. Experiments on phenylenediamine treated films are in progress in order to understand this discrepancy.

Conclusion

The (post-deposition) treatment of CdSe NCs' thin films with various ligands containing thiol or amine functions leads to an exchange of the initial stearic acid and oleylamine surface ligands. The efficiency of this exchange depends on functional groups of the new ligands. FTIR studies reveal that the replacement with thiols (EDT, BDT) leads to the formation of Cd–thiolate bonds, and proceeds quicker than with amines (butylamine, phenylenediamine). These trends are in accordance with the differences in the binding energies of the ligands with the CdSe surface. The exchange with pyridine is incomplete for both NCs treated before and after thin film deposition. As expected,

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

View Online

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

the replacement of bulky surface ligands by shorter and/or conjugated ones results in an improved electronic coupling between the individual NCs and strongly enhances the conductivity of the NCs' films.

Electrochemical studies reveal that the ligand exchange also modifies the position of the electronic energy levels of the NCs. In particular, both the HOMO and LUMO levels are raised by several tens of meV upon treatment with EDT or phenylenediamine. Furthermore, ligands like phenylenediamine, exhibiting redox levels within the band gap of the NCs, retain their electrochemical activity in the thin film. They thus provide additional energy levels, which have to be considered in the formation of junctions of the thin films with other semiconductors or electrodes and in the design of novel materials for (opto-)electronics. We also demonstrated that differential pulse voltammetry (DPV) is of particular interest for probing the electrochemical properties of NCs' thin films as this technique provides a higher sensitivity and better defined signals than cyclic voltammetry.

Experimental part

Materials

Anhydrous acetonitrile, hexane (99%), pyridine (99.8%), 1,2-ethanedithiol (98%), CdO, stearic acid, oleylamine, 1-octadecene, trioctylphosphine, selenium and tetrabutylammonium hexafluorophosphate were purchased from Aldrich and used as received. Acetonitrile used in electrochemistry was additionally distilled before use. *n*-Butylamine (99.8%) and octane (99.5%) were purchased from Fluka and used as received. *p*-Benzenedithiol (97%) was acquired from Alfa Aesar. ITO substrates were purchased from PGO (10 Ω sq^{-1}) and cleaned prior to use by ultrasonication in acetone and ethanol for 15 min each followed by the passage in an UV-ozone cleaner for 10 min.

Synthesis of 4.8 nm CdSe nanocrystals

0.4 mmol of CdO, 10 mmol of stearic acid, 15 mL of oleylamine and 10 mL of ODE were mixed in a three-neck flask equipped with a condenser and degassed for 15 minutes. Then the flask was refilled with argon and heated to 250 °C. The mixture was left some minutes at this temperature until it became colorless. 5 mL of a 0.4 M solution of selenium in trioctylphosphine (TOP), diluted with 3 mL of ODE and 5 mL of oleylamine, were swiftly injected into the hot solution. The reaction was stopped after 18 minutes by removing the heating source. The NCs were purified by three precipitation (ethanol) and redispersion (hexane) cycles.

Preparation of nanocrystals' films

Stearic acid/oleylamine capped CdSe NCs were deposited on ITO coated glass substrates or, for FTIR measurements, directly on glass substrates. Thin films were spin cast from a hexane solution with a concentration of 80 mg mL^{-1} (10 s @ 4000 rpm, with an acceleration of 3000 rpm s^{-1}), yielding a film thickness of 70 nm ± 20 nm (for the measurement of the film thickness see ESI†).

Thicker NC films used for the FTIR studies were drop cast from a hexane/octane (9 : 1 v/v) solution with a concentration of 40 mg mL^{-1}, yielding a thickness of approximately 1 μm ± 80 nm.

The concentrations of the NCs' colloidal solutions were determined by two methods: (i) a known volume of the purified colloidal solution was allowed to evaporate and then carefully weighed. (ii) The absorbance at the first excitonic peak was used to calculate the concentration using the data reported by Jaseniak *et al.*[34] The results obtained with both methods were in very good accordance.

Ligand exchange

Samples were immersed in ethanedithiol, butylamine, benzenedithiol, phenylenediamine or pyridine solutions in a capped glass vials using the concentrations and incubation times specified in Table 1. After removing the samples from the vials, they were washed with acetonitrile and allowed to dry in the glovebox. The described surface ligand exchange rendered the films insoluble in hexane.

Nanocrystals' films characterisation

Transmission electron microscopy (TEM) characterization of the NCs was performed on a JEOL 4000EX. A Zeiss ultrascan 55 scanning electron microscope (SEM) was used to image the films. Films thicknesses were measured with an Ambios Technology XP-2 Profilometer (films thicker than 100 nm) and with an AFM Nanosurf Mobil S (thinner films). UV-vis absorption and photoluminescence data were acquired with a HP 8452A diode array UV spectrophotometer and a Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer, respectively. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were taken on a Perkin Elmer Paragon 500 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) setup.

For the electrical studies, the CdSe NC films were spin cast onto glass substrates with patterned ITO lines. The ITO lines were patterned using UV lithography and a wet etching processes. A SU-8 2005 resist (MicroChem) was spin-coated on the ITO substrates and pre-baked on a hot plate at 65 °C for 1 min and at 95 °C for 2 min. After exposure and post-baking at 65 °C for 1 min and at 95 °C for 1 min, the surfaces were developed in MicroChem's SU-8 Developer for 1 min in order to remove the unexposed parts of the resist. The surfaces were rinsed in isopropanol for 2 min. Then, the removal of ITO was obtained by soaking the substrates in *aqua regia* for 45 s: the areas of unprotected ITO were etched. The removal of the resists was done in a N-methylpyrrolidone ultrasonic bath at 70 °C for 30 min. The substrates were then rinsed in deionized water and dried under argon. As the post-deposition treatment caused significant film cracking, two rounds of NC deposition and treatment were used to prepare films almost free of through-film cracks. Then 30 nm Al electrodes were deposited onto the film surface, perpendicularly to the ITO lines. Within this geometry, the crossing of the top and bottom electrodes defines a 2 × 2 mm^2 facing area. Except for the evaporation of the Al electrodes and the film deposition, the films were conserved in a glove box before investigation. The current–voltage (*I*–*V*) characteristics of the films were measured in the dark with a Keithley 2636A at room temperature.

Downloaded by CEA Grenoble on 10 June 2011
Published on 05 May 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1JM10538H

Electrochemical measurements

Voltammetric measurements were performed under argon atmosphere and inside a Faraday cage. Electrochemical instrumentation consisted of an Autolab3 potentiostat/galvanostat. Potentials were recorded *versus* an Ag/Ag^+ pseudo reference electrode using a 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile as the electrolyte and Pt counter electrode and work electrode (diameter: 1.9 mm). The samples were prepared by drop casting 10 μL of a 20 mg mL^{-1} hexane/octane NCs' solution on the working electrode and subsequent immersion of the electrode in the solutions of the ligands using concentrations listed in Table 1. The NC's were not dispersible in acetonitrile before and after ligand exchange and the integrity of the film is verified after the electrochemical studies for each film. The free CV and DPV curves for "free" ligands were measured in the same electrolyte at a ligand concentration of 0.01 M.

Acknowledgements

We thank Myriam Protière for providing CdSe nanocrystals and Nicolas Bruyant for help with the electrical measurements. We further acknowledge Abe Wolcott from the University of Texas at Austin for helpful discussions.

References

1 M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**, 477–496.
2 C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**, 545–610.
3 M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15124–15126.
4 Z. Chen and S. O'Brien, *ACS Nano*, 2008, **2**, 1219–1229.
5 E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien and C. B. Murray, *Nature*, 2006, **439**, 55–59.
6 D. V. Talapin and C. B. Murray, *Science*, 2005, **310**, 86–89.
7 R. Y. Wang, J. P. Feser, J. S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman and A. Majumdar, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2283–2288.
8 J. M. Luther, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson and A. J. Nozik, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3488–3492.
9 G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham and E. H. Sargent, *ACS Nano*, 2008, **2**, 833–840.
10 D. S. Ginger and N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 1361–1368.
11 J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard and A. J. Nozik, *ACS Nano*, 2008, **2**, 271–280.
12 M. Law, J. M. Luther, O. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins and A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5974–5985.
13 E. J. D. Klem, H. Shukla, S. Hinds, D. D. MacNeil, L. Levina and E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 212105.
14 D. A. R. Barkhouse, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina and E. H. Sargent, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2356–2362.
15 Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse and M. Law, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1960–1969.
16 M. H. Zarghami, Y. Liu, M. Gibbs, E. Gebremichael, C. Webster and M. Law, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2475–2485.
17 E. Kucur, W. Bücking, R. Giernoth and T. Nann, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20355–20360.
18 M. Soreni-Hararl, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, O. Millo and N. Tessler, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 678–684.
19 B. von Holt, S. Kudera, A. Weiss, T. E. Schrader, L. Manna, W. J. Parak and M. Braun, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2728–2732.
20 X. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5726–5735.
21 J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12279–12281.
22 R. Koole, P. Schapotschnikow, C. de Mello Donegà, T. J. H. Vlugt and A. Meijerink, *ACS Nano*, 2008, **2**, 1703–1714.
23 P. Schapotschnikow, B. Hommersom and T. J. H. Vlugt, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 12690–12698.
24 C. Bullen and P. Mulvaney, *Langmuir*, 2006, **22**, 3007–3013.
25 C. Landes, C. Burda, M. Braun and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2981–2986.
26 A. Wolcott, V. Doyeux, C. A. Nelson, R. Gearba, K. W. Lei, K. G. Yager, A. D. Dolocan, K. Williams, D. Nguyen and X.-Y. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 795–800.
27 S. K. Haram, B. M. Quin and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8860–8861.
28 E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban and T. Nann, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2333.
29 J. De Girolamo, P. Reiss, M. Zagorska, R. De Bettignies, S. Bailly, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, J.-P. Travers and A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 4027–4035.
30 C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorska and A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3204–3209.
31 G. Sarasqueta, K. R. Choudhury and F. So, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3496–3501.
32 M. V. Jarosz, V. J. Porter, B. R. Fisher, M. A. Kastner and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 195327.
33 I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert, J. Parisi and J. Kolny-Olesiak, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 12784–12791.
34 J. Jaseniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney and M. Califano, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19468–19474.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

Abréviations

AFM :*Atomic Force Microscopy* (microscopie à force atomique)
ATG : analyse thermogravimétrique
BC : bande de conduction
BV : bande de valence
CELIV : *Current Extraction by Linearly Increased Voltage*
CV : *Cyclic Voltammetry* (Voltamétrie cyclique)
DAP : *Donor –Acceptor Pair* (paire donneur-accepteur)
DMF : diméthylformamide
DPV : *Differential Pulse Voltammetry* (Voltammétrie différentielle pulsée)
DRX : diffraction des rayons X
DDT : 1-dodécanethiol
EDX : *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* (analyse dispersive en énergie)
EHT : éthylhexanethiol
EMI : 1-ethyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
EQE : *External Quantum Efficiency* (rendement quantique externe)
FF : *Fill Factor* (facteur de forme)
FTIR : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* (spectroscopie infrarouges par transformée de Fourier)
HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie)
ITO : *Indium Tin Oxide*
JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie)
MEB : microscope électronique à balayage
MET : microscope électronique en transmission
NCs : nanocristaux
OA : acide oléique
ODE : octadécène

OLA : oleylamine
PCBM : Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PL : photoluminescence
P3HT : Poly (3-hexylthiophène)
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RPE : Résonnance Paramagnétique Electronique
SAXS : *Small Angle X-ray Scattering* (diffusion des rayons X aux petits angles)
STM : *Scanning Tunneling Microscopy* (microscopie à effet tunnel)
TOOP : trioctylphosphite
TOP : trioctylphosphine
TOPO : oxide de trioctylphosphine
WAXS : *Wide Angle X-ray scattering* (diffraction des rayons X aux grands angles

Bibliographie

[1] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung et S. Nie, « In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. », *Nature biotechnology*, vol. 22, p. 969–76, août 2004.

[2] J. Panyam et V. Labhasetwar, « Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 55, p. 329–347, fév. 2003.

[3] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller et M. Zeisberger, « Magnetic particle hyperthermia : nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, p. S2919–S2934, sept. 2006.

[4] Q. Sun, Y. A. Wang, L. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang et Y. Li, « Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots », *Nature Photonics*, vol. 1, p. 717–722, nov. 2007.

[5] M. C. Schlamp, X. Peng et A. P. Alivisatos, « Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 11, p. 5837–5843, 1997.

[6] Y. L. Wu, C. S. Lim, S. Fu, A. I. Y. Tok, H. M. Lau, F. Y. C. Boey et X. T. Zeng, « Surface modifications of ZnO quantum dots for bioimaging », *Nanotechnology*, vol. 18, p. 215604–215613, mai 2007.

[7] E. Ying, D. Li, S. Guo, S. Dong et J. Wang, « Synthesis and bio-imaging application of highly luminescent mercaptosuccinic acid-coated CdTe nanocrystals. », *PloS one*, vol. 3, p. e2222, jan. 2008.

[8] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing et R. J. Full, « Adhesive force of a single gecko foot-hair. », *Nature*, vol. 405, p. 681–5, juin 2000.

[9] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili et R. Full, « Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. »,

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 99, p. 12252–6, sept. 2002.

[10] N. Greenham, X. Peng et A. Alivisatos, « Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. », *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 54, p. 17628–17637, déc. 1996.

[11] B. Sun et N. Greenham, « Improved efficiency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly(3-hexylthiophene) nanofibers. », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, p. 3557–60, août 2006.

[12] S. Ren, L. Chang, S. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi et S. Gradecak, « Inorganic-organic hybrid solar cell : bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires. », *Nano letters*, vol. 11, p. 3998–4002, sept. 2011.

[13] E. Couderc, N. Bruyant, A. Fiore, F. Chandezon, D. Djurado, P. Reiss et J. Faure-Vincent, « Charge transport in poly(3-hexylthiophene) :CdSe nanocrystals hybrid thin films investigated with time-of-flight measurements », *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 13, p. 133301, 2012.

[14] D. Aldakov, A. Lefrancois et P. Reiss, « Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals : synthesis, properties and applications », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, p. 3756–3776, 2013.

[15] S. Lany et A. Zunger, « Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors », *Physical Review B*, vol. 72, p. 35215–35228, juil. 2005.

[16] F. M. Courtel, R. W. Paynter, B. Marsan et M. Morin, « Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism of n-Type CuInS 2 Colloidal Particles », *Chemistry of Materials*, vol. 21, p. 3752–3762, août 2009.

[17] F. Courtel, A. Hammami, R. Imbeault, G. Hersant, R. Paynter, B. Marsan et M. Morin, « Synthesis of n-type CuInS 2 Particles Using N -methylimidazole, Characterization and Growth Mechanism », *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 3752–3761, juin 2010.

[18] J. Parkes, R. D. Tomlinson et M. J. Hampshire, « The fabrication of p and n type single crystals of CuInSe2 », *Journal of Crystal Growth*, vol. 20, p. 315–318, nov. 1973.

[19] L. L. Kazmerski et G. A. Sanborn, « CuInS2 thin-film homojunction solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 3178, 1977.

[20] K. Müller, R. Scheer, Y. Burkov et D. Schmeiss er, « Preparation of stoichiometric CuInS2 surfaces », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 120–123, mars 2004.

[21] T. Omata, K. Nose et S. Otsuka-Yao-Matsuo, « Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI[sub 2] semiconductor nanocrystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 073106, 2009.

[22] L. E. Brus, « Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, p. 4403–4410, 1984.

[23] L. Brus, « Electronic wave functions in semiconductor clusters : experiment and theory », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, p. 2555–2560, juin 1986.

[24] H. Zhong, S. S. Lo, T. Mirkovic, Y. Li, Y. Ding et G. Scholes, « Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS2 nanocrystals and their size-dependent properties. », *ACS nano*, vol. 4, p. 5253–62, sept. 2010.

[25] B. Mao, C. Chuang, J. Wang et C. Burda, « Synthesis and Photophysical Properties of Ternary I III VI AgInS 2 Nanocrystals : Intrinsic versus Surface States », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 8945–8954, 2011.

[26] S. Hong, H. K. Park, J. H. Oh, H. Yang et Y. Do, « Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS2, t-AgInS2, and c-AgIn5S8 nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 36, p. 18939–18949, 2012.

[27] T. K. C. Tran, Q. P. Le, Q. L. Nguyen, L. Li et P. Reiss, « Time-resolved photoluminescence study of CuInS 2 /ZnS nanocrystals », *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, p. 025007–025013, juin 2010.

[28] T. Torimoto, T. Adachi, K. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A. Kudo et S. Kuwabata, « Facile Synthesis of ZnS-AgInS 2 solid solution nanoparticles for a color adjustable luminophore », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 4, p. 12388–12389, 2007.

[29] L. Li, A. Pandey, D. Werder, B. Khanal, J. Pietryga et V. Klimov, « Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 1176–9, fév. 2011.

[30] H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. Otsuka-yao matsuo, M. Miyazaki et H. Maeda, « Tunable Photoluminescence Wavelength of Chalcopyrite CuInS 2 -Based Semiconductor Nanocrystals Synthesized in a Colloidal System », *Chemistry of Materials*, vol. 18, p. 3330–3335, 2006.

[31] K. Nose, T. Omata et S. Otsuka-yao matsuo, « Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 3455–3460, 2009.

[32] B. Chen, H. Zhong, W. Zhang, Z. Tan, Y. Li, C. Yu, T. Zhai, Y. Bando, S. Yang et B. Zou, « Highly Emissive and Color-Tunable CuInS2-based Colloidal Semiconductor Nanocrystals : Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance », *Advanced Functional Materials*, vol. 22, p. 2081–2088, mars 2012.

[33] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. Kim Chi, N. Liem et P. Reiss, « Highly Luminescent CuInS 2 /ZnS Core/Shell Nanocrystals : Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging », *Chemistry of Materials*, vol. 21, p. 2422–2429, juin 2009.

[34] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, K. K. Banger et A. F. Hepp, « Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS 2 Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, p. 12429–12435, août 2004.

[35] Y. Hamanaka, T. Kuzuya, T. Sofue, T. Kino, K. Ito et K. Sumiyama, « Defect-induced photoluminescence and third-order nonlinear optical response of chemically synthesized chalcopyrite CuInS2 nanoparticles », *Chemical Physics Letters*, vol. 466, p. 176–180, déc. 2008.

[36] T. Ogawa, T. Kuzuya, Y. Hamanaka et K. Sumiyama, « Synthesis of Ag–In binary sulfide nanoparticles–structural tuning and their photoluminescence properties », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 11, p. 2226, 2010.

[37] K. Nose, Y. Soma, T. Omata et S. Otsuka-Yao-Matsuo, « Synthesis of Ternary CuInS 2 Nanocrystals ; Phase Determination by Complex Ligand Species », *Chemistry of Materials*, vol. 21, p. 2607–2613, juil. 2009.

[38] L. D. Trizio, M. Prato, A. Genovese, A. Casu, M. Povia, R. Simonutti, M. J. P. Alcocer, C. D. Andrea, F. Tassone et

L. Manna, « Strongly Fluorescent Quaternary Cu – In – Zn – S Nanocrystals Prepared from Cu 1 – x InS 2 Nanocrystals by Partial Cation Exchange », *Chemistry of Materials*, vol. 24, p. 2400–2406, 2012.

[39] J. Zhang, R. Xie et W. Yang, « A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu-Zn-In-S Nanocrystal Emitters », *Chemistry of Materials*, vol. 23, p. 3357–3361, juil. 2011.

[40] Z. Tan, Y. Zhang, C. Xie, H. Su, J. Liu, C. Zhang, N. Dellas, S. E. Mohney, Y. Wang, J. Wang et J. Xu, « Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots. », *Advanced materials*, vol. 23, p. 3553–8, août 2011.

[41] L. Li, N. Coates et D. Moses, « Solution-processed inorganic solar cell based on in situ synthesis and film deposition of CuInS2 nanocrystals. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 22–3, jan. 2010.

[42] T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal et B. Dubertret, « Cadmium-free CuInS2/ZnS quantum dots for sentinel lymph node imaging with reduced toxicity. », *ACS nano*, vol. 4, p. 2531–8, mai 2010.

[43] J. Park et S.-W. Kim, « CuInS2/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 11, p. 3745–3750, 2011.

[44] A. Rockett et R. W. Birkmire, « CuInSe2 for photovoltaic applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 70, p. R81, 1991.

[45] W.-S. Song et H. Yang, « Fabrication of white light-emitting diodes based on solvothermally synthesized copper indium sulfide quantum dots as color converters », *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 18, p. 183104–183108, 2012.

[46] M. Nam, S. Lee, J. Park, S.-W. Kim et K.-K. Lee, « Development of Hybrid Photovoltaic Cells by Incorporating CuInS 2 Quantum Dots into Organic Photoactive Layers », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 06GF02, juin 2011.

[47] J.-J. He, W.-H. Zhou, M. Li, Z.-L. Hou, Y.-F. Du et S.-X. Wu, « One-pot route for preparation of monodisperse CuInS2 nanocrystals », *Materials Letters*, vol. 66, p. 96–98, jan. 2012.

[48] X. Tang, W. Cheng, E. S. G. Choo et J. Xue, « Synthesis of CuInS2-ZnS alloyed nanocubes with high luminescence. », *Chemical communications*, vol. 47, p. 5217–9, mai 2011.

[49] C. Yu, J. C. Yu, H. Wen et C. Zhang, « A mild solvothermal route for preparation of cubic-like CuInS2 crystals », *Materials Letters*, vol. 63, p. 1984–1986, sept. 2009.

[50] K. Das, S. K. Panda, S. Gorai, P. Mishra et S. Chaudhuri, « Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS2 prepared by solvothermal route », *Materials Research Bulletin*, vol. 43, p. 2742–2750, oct. 2008.

[51] A. Pein, M. Baghbanzadeh, T. Rath, W. Haas, E. Maier, H. Amenitsch, F. Hofer, C. O. Kappe et G. Trimmel, « Investigation of the formation of CuInS2 nanoparticles by the oleylamine route : comparison of microwave-assisted and conventional syntheses. », *Inorganic Chemistry*, vol. 50, p. 193–200, jan. 2011.

[52] M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura et H. Maeda, « Synthesis of CuInS2 fluorescent nanocrystals and enhancement of fluorescence by controlling crystal defect. », *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, p. 134709–134715, oct. 2008.

[53] M.-y. Chiang, S.-h. Chang, C.-y. Chen, F.-w. Yuan et H.-y. Tuan, « Quaternary CuIn (S 1-x Se x) 2 Nanocrystals : Facile Heating-Up Synthesis , Band Gap Tuning , and Gram-Scale Production », *Journal of Physical Chemistry C*, p. 1592–1599, 2011.

[54] T.-L. Li et H. Teng, « Solution synthesis of high-quality CuInS2 quantum dots as sensitizers for TiO2 photoelectrodes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 18, p. 3656–3664, 2010.

[55] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara et B. A. Korgel, « Synthesis of CuInS2,CuInSe2 and CIGS Nanocrystal “ Inks ” for Printable Photovoltaics », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 49, p. 16770–16777, 2008.

[56] D. Pan, L. An, Z. Sun, W. Hou, Y. Yang, Z. Yang et Y. Lu, « Synthesis of Cu-In-S Ternary Nanocrystals with Tunable », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, p. 5620–5621, avril 2008.

[57] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, Z. Liang, Z. Ren et X. Liu, « Synthesis and Characterization of Nanostructured Wurtzite CuInS 2 : A New Cation Disordered Polymorph of CuInS 2 », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 3939–3944, 2009.

[58] M. E. Norako et R. L. Brutchey, « Synthesis of Metastable Wurtzite CuInSe 2 Nanocrystals », *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 1613–1615, mars 2010.

[59] X. Sheng, L. Wang, Y. Luo et D. Yang, « Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS2 via a simple solution route. », *Nanoscale research letters*, vol. 6, p. 562–568, jan. 2011.

[60] J.-J. Wang, Y.-Q. Wang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo et L.-J. Wan, « Synthesis of monodispersed wurtzite structure CuInSe2 nanocrystals and their application in high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 12218–21, sept. 2010.

[61] M. Kruszynska, H. Borchert, J. Parisi et J. Kolny-Olesiak, « Synthesis and shape control of CuInS(2) nanoparticles. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 15976–86, nov. 2010.

[62] S. T. Connor, C.-M. Hsu, B. D. Weil, S. Aloni et Y. Cui, « Phase transformation of biphasic Cu2S-CuInS2 to monophasic CuInS2 nanorods. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 4962–6, avril 2009.

[63] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng et Y. Li, « Controlled synthesis of wurtzite CuInS2 nanocrystals and their side-by-side nanorod assemblies », *CrystEngComm*, vol. 13, no. 12, p. 4039–4045, 2011.

[64] S. K. Batabyal, L. Tian, N. Venkatram, W. Ji et J. J. Vittal, « Phase-Selective Synthesis of CuInS 2 Nanocrystals », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 15037–15042, août 2009.

[65] W. Zhang et X. Zhong, « Facile synthesis of ZnS-CuInS2-alloyed nanocrystals for a color-tunable fluorchrome and photocatalyst. », *Inorganic Chemistry*, vol. 50, p. 4065–72, mai 2011.

[66] W. Yue, S. Han, R. Peng, W. Shen, H. Geng, F. Wu, S. Tao et M. Wang, « CuInS2 quantum dots synthesized by a solvothermal route and their application as effective electron acceptors for hybrid solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 35, p. 7570, 2010.

[67] Z. Luo, H. Zhang, J. Huang et X. Zhong, « Journal of Colloid and Interface Science One-step synthesis of water-soluble AgInS 2 and ZnS – AgInS 2 composite nanocrystals and their photocatalytic activities », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 377, p. 27–33, 2012.

[68] R. Xie, M. Rutherford et X. Peng, « Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 5691–7, avril 2009.

[69] E. Cassette, T. Pons, C. Bouet, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal et B. Dubertret, « Synthesis and Characterization

of Near-Infrared Cu–In–Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In vivo Imaging », *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 6117–6124, nov. 2010.

[70] H. Zhong, Y. Zhou, M. Ye, Y. He, J. Ye, C. He, C. Yang et Y. Li, « Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS 2 Nanocrystals », *Chemistry of Materials*, vol. 20, p. 6434–6443, oct. 2008.

[71] L. Shi, C. Pei et Q. Li, « Ordered arrays of shape tunable CuInS(2) nanostructures, from nanotubes to nano test tubes and nanowires. », *Nanoscale*, vol. 2, p. 2126–30, oct. 2010.

[72] Q. Lu, J. Hu, K. Tang et Y. Qian, « Synthesis of Nanocrystalline CuMS 2 (M = In or Ga) through a Solvothermal Process », *Inorganic Chemistry*, vol. 39, no. 12, p. 1606–1607, 2000.

[73] Y. Jiang, Y. Wu, X. Mo, W. Yu, Y. Xie et Y. Qian, « Elemental Solvothermal Reaction To Produce Ternary Semiconductor CuInE 2 (E = S , Se) Nanorods », *Inorganic Chemistry*, vol. 39, p. 2964–2965, 2000.

[74] A. Zhang, Q. Ma, M. Lu, G. Yu, Y. Zhou et Z. Qiu, « Copper-Indium Sulfide Hollow Nanospheres Synthesized by a Facile Solution-Chemical Method & DESIGN 2008 », *Crystal Growth & Design*, vol. 8, no. 7, p. 5–8, 2008.

[75] S. Liu, H. Zhang, Y. Qiao et X. Su, « One-pot synthesis of ternary CuInS2 quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution », *RSC Advances*, vol. 2, no. 3, p. 819–825, 2012.

[76] W. Du, X. Qian, J. Yin et Q. Gong, « Shape- and phase-controlled synthesis of monodisperse, single-crystalline ternary chalcogenide colloids through a convenient solution synthesis strategy. », *Chemistry a european journal*, vol. 13, p. 8840–6, jan. 2007.

[77] A. L. Abdelhady, M. a. Malik et P. O'Brien, « iso-Propylthiobiuret-copper and indium complexes as novel precursors for colloidal synthesis of CuInS2 nanoparticles », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 9, p. 3781–3785, 2012.

[78] S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaelle, K. K. Banger et A. F. Hepp, « Nanocrystalline Chalcopyrite Materials (CuInS 2 and CuInSe 2) via Low-Temperature Pyrolysis of Molecular Single-Source Precursors », *Chemistry of Materials*, vol. 15, p. 3142–3147, août 2003.

[79] C. Sun, J. S. Gardner, G. Long, C. Bajracharya, A. Thurber, A. Punnoose, R. G. Rodriguez et J. J. Pak, « Controlled Stoichiometry for Quaternary CuIn x Ga 1– x S 2 Chalcopyrite Nanoparticles

from Single-Source Precursors via Microwave Irradiation », *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 2699–2701, mai 2010.

[80] Y. Cui, J. Ren, G. Chen, Y. Qian et Y. Xie, « A Simple Route to Synthesize MInS 2 (M = Cu , Ag) Nanorods from Single-Molecule Precursors », *Chemistry Letters*, vol. 2, p. 236–237, 2001.

[81] J. Xu, C.-s. Lee, Y.-b. Tang, X. Chen, Z.-h. Chen, W.-j. Zhang, S.-t. Lee, W. Zhang et Z. Yang, « Large-Scale Synthesis and Phase », *ACS nano*, vol. 4, no. 4, p. 1845–1850, 2010.

[82] W. Zhou, Z. Yin, D. H. Sim, H. Zhang, J. Ma, H. H. Hng et Q. Yan, « Growth of dandelion-shaped CuInSe2 nanostructures by a two-step solvothermal process. », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 195607–195613, mai 2011.

[83] Y. Min, G. D. Moon, J. Park, M. Park et U. Jeong, « Surfactant-free CuInSe2 nanocrystals transformed from In2Se3 nanoparticles and their application for a flexible UV photodetector. », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 465604–465614, nov. 2011.

[84] N. Bao, X. Qiu, Y.-H. a. Wang, Z. Zhou, X. Lu, C. a. Grimes et A. Gupta, « Facile thermolysis synthesis of CuInS2 nanocrystals with tunable anisotropic shape and structure. », *Chemical communications*, vol. 47, p. 9441–3, oct. 2011.

[85] M. Kruszynska, M. Knipper, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert et J. Parisi, « Charge transfer in blends of P3HT and colloidally prepared CuInS2 nanocrystals », *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 7374–7377, août 2011.

[86] Y.-H. a. Wang, X. Zhang, N. Bao, B. Lin et A. Gupta, « Synthesis of shape-controlled monodisperse wurtzite CuIn(x)Ga(1-x)S2 semiconductor nanocrystals with tunable band gap. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 11072–5, juil. 2011.

[87] M. E. Norako, M. a. Franzman et R. L. Brutchey, « Growth Kinetics of Monodisperse Cu–In–S Nanocrystals Using a Dialkyl Disulfide Sulfur Source », *Chemistry of Materials*, vol. 21, p. 4299–4304, sept. 2009.

[88] K.-T. Yong, I. Roy, R. Hu, H. Ding, H. Cai, J. Zhu, X. Zhang, E. J. Bergey et P. N. Prasad, « Synthesis of ternary CuInS(2)/ZnS quantum dot bioconjugates and their applications for targeted cancer bioimaging. », *Integrative biology*, vol. 2, p. 121–9, mars 2010.

[89] S.-H. Choi, E.-G. Kim et T. Hyeon, « One-pot synthesis of copper-indium sulfide nanocrystal heterostructures with acorn, bottle, and

larva shapes. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, p. 2520–1, mars 2006.

[90] M. Kruszynska, H. Borchert, J. Parisi et J. Kolny-Olesiak, « Investigations of solvents and various sulfur sources influence on the shape-controlled synthesis of CuInS2 nanocrystals », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, p. 5815–5824, mai 2011.

[91] V. LaMer et R. Dinegar, « theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 11, p. 4847–4854, 1950.

[92] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, « Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, p. 8706–8715, sept. 1993.

[93] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park et T. Hyeon, « Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by "heating-up" process. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, p. 12571–84, oct. 2007.

[94] S. Supothina, R. Rattanakam et M. Suwan, « Microelectronic Engineering Effect of precursor morphology on the hydrothermal synthesis of nanostructured potassium tungsten oxide », *microelectronic engineering*, vol. 108, p. 182–186, 2013.

[95] H. Reiss, « The Growth of Uniform Colloidal Dispersions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 4, p. 482, 1951.

[96] X. Peng, J. Wickham et A. Alivisatos, « Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth : "focusing" of size distributions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, p. 5343–5344, 1998.

[97] A. Rogach, *Semiconductor nanocrystal quantum dots.* Wien-New York : Springer, 2008.

[98] G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-abraham et E. H. Sargent, « Efficient , Stable Infrared Photovoltaics Quantum Dots », *ACS nano*, vol. 2, no. 5, p. 833–840, 2008.

[99] J. Tang, X. Wang, L. Brzozowski, D. A. R. Barkhouse, R. Debnath, L. Levina et E. H. Sargent, « Schottky quantum dot solar cells stable in air under solar illumination. », *Advanced materials*, vol. 22, p. 1398–402, mars 2010.

[100] J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard et A. J. Nozik, « Structural , Optical , and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1,2-ethanedithiol », *ACS nano*, vol. 2, no. 2, p. 271–280, 2008.

[101] J. M. Luther, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson et A. J. Nozik, « Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films. », *Nano letters*, vol. 8, p. 3488–92, oct. 2008.

[102] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse et M. Law, « Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids. », *Nano letters*, vol. 10, p. 1960–9, mai 2010.

[103] D. A. R. Barkhouse, A. G. Pattantyus-Abraham, L. Levina et E. H. Sargent, « Thiols passivate recombination centers in colloidal quantum dots leading to enhanced photovoltaic device efficiency. », *ACS nano*, vol. 2, p. 2356–62, nov. 2008.

[104] M. Law, J. M. Luther, Q. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins et A. J. Nozik, « Structural , Optical , and Electrical Properties of PbSe Nanocrystal Solids Treated Thermally or with Simple Amines », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 18, p. 5974–5985, 2008.

[105] Y. Wu et G. Zhang, « Performance enhancement of hybrid solar cells through chemical vapor annealing. », *Nano letters*, vol. 10, p. 1628–31, mai 2010.

[106] J. Olson, G. Gray et S. Carter, « Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, p. 519–523, avril 2009.

[107] D. Milliron, a.P. Alivisatos, C. Pitois, C. Edder et J. Fréchet, « Electroactive Surfactant Designed to Mediate Electron Transfer Between CdSe Nanocrystals and Organic Semiconductors », *Advanced Materials*, vol. 15, p. 58–61, jan. 2003.

[108] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny et D. V. Talapin, « Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals : S2-, HS-, Se2-, HSe-, Te2-, HTe-, TeS3(2-), OH-, and NH2- as surface ligands. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 10612–20, juil. 2011.

[109] W. Liu, J.-S. Lee et D. V. Talapin, « III-V Nanocrystals Capped with Molecular Metal Chalcogenide Ligands : High Electron Mobility and Ambipolar Photoresponse. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, p. 1349–57, jan. 2013.

[110] M. V. Kovalenko, M. Scheele et D. V. Talapin, « Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands. », *Science*, vol. 324, p. 1417–20, juin 2009.

[111] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, J. Zaumseil, J.-S. Lee et D. V. Talapin, « Expanding the chemical versatility of colloidal nanocrystals capped with molecular metal chalcogenide ligands. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 10085–92, juil. 2010.

[112] A. T. Fafarman, W.-k. Koh, B. T. Diroll, D. K. Kim, D.-K. Ko, S. J. Oh, X. Ye, V. Doan-Nguyen, M. R. Crump, D. C. Reifsnyder, C. B. Murray et C. R. Kagan, « Thiocyanate-capped nanocrystal colloids : vibrational reporter of surface chemistry and solution-based route to enhanced coupling in nanocrystal solids. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 15753–61, oct. 2011.

[113] I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert et J. Kolny-olesiak, « Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells : The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine », *Journal of Physical Chemistry C*, no. 114, p. 12784–12791, 2010.

[114] D. Yu, C. Wang et P. Guyot-Sionnest, « n-Type conducting CdSe nanocrystal solids. », *Science*, vol. 300, p. 1277–80, mai 2003.

[115] D. V. Talapin et C. B. Murray, « PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. », *Science*, vol. 310, p. 86–9, oct. 2005.

[116] J.-H. Choi, A. T. Fafarman, S. J. Oh, D.-K. Ko, D. K. Kim, B. T. Diroll, S. Muramoto, J. G. Gillen, C. B. Murray et C. R. Kagan, « Bandlike transport in strongly coupled and doped quantum dot solids : a route to high-performance thin-film electronics. », *Nano letters*, vol. 12, p. 2631–8, mai 2012.

[117] W.-k. Koh, S. R. Saudari, A. T. Fafarman, C. R. Kagan et C. B. Murray, « Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes : Ambipolar Transport Enables », *Nano letters*, vol. 11, no. 11, p. 4764–4767, 2011.

[118] F. Hetsch, X. Xu, H. Wang, S. V. Kershaw et A. L. Rogach, « Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots as Solar Cell Components », *the journal of physical chemistry letters*, vol. 2, p. 1879–1887, 2011.

[119] K. W. Johnston, A. G. Pattantyus-Abraham, J. P. Clifford, S. H. Myrskog, S. Hoogland, H. Shukla, E. J. D. Klem, L. Levina et E. H. Sargent, « Efficient Schottky-quantum-dot photovoltaics : The roles of depletion, drift, and diffusion », *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 12, p. 122111–122114, 2008.

[120] W. Ma, S. L. Swisher, T. Ewers, J. Engel, V. E. Ferry, H. a. Atwater et a. P. Alivisatos, « Photovoltaic performance of ultrasmall PbSe quantum dots. », *ACS nano*, vol. 5, p. 8140–7, oct. 2011.

[121] P. Reiss, E. Couderc, J. De Girolamo et A. Pron, « Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials–preparation, electrical transport properties and applications. », *Nanoscale*, vol. 3, p. 446–89, fév. 2011.

[122] D. Ginger et N. Greenham, « Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to CdSe nanocrystals », *Physical Review B*, vol. 59, p. 10622–10629, avril 1999.

[123] J.-M. Nunzi, « Organic photovoltaic materials and devices », *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, p. 523–542, jan. 2002.

[124] E. J. D. Klem, C. W. Gregory, G. B. Cunningham, S. Hall, D. S. Temple et J. S. Lewis, « Planar PbS quantum dot/C60 heterojunction photovoltaic devices with 5.2% power conversion efficiency », *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 17, p. 173109–173113, 2012.

[125] M. a. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson et S. R. Forrest, « Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence », *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 1, p. 4–7, 1999.

[126] E. Arici, N. Sariciftci et D. Meissner, « Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS2 in Organic Matrices », *Advanced Functional Materials*, vol. 13, p. 165–171, fév. 2003.

[127] S. K. Saha, A. Guchhait et A. J. Pal, « Cu2ZnSnS4 (CZTS) nanoparticle based nontoxic and earth-abundant hybrid pn-junction solar cells. », *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 14, p. 8090–6, juin 2012.

[128] W. U. Huynh, J. J. Dittmer et a. P. Alivisatos, « Hybrid nanorod-polymer solar cells. », *Science*, vol. 295, p. 2425–7, mars 2002.

[129] B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff et N. C. Greenham, « Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1, p. 014914, 2005.

[130] M. D. Goodman, J. Xu, J. Wang et Z. Lin, « Semiconductor Conjugated Polymer-Quantum Dot Nanocomposites at the Air / Water Interface and Their Photovoltaic Performance », *Langmuir*, no. 17, p. 934–938, 2009.

[131] R. C. Advincula, « Hybrid organic-inorganic nanomaterials based on polythiophene dendronized nanoparticles. », *Dalton transactions*, p. 2778–84, juin 2006.

[132] S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley et G. Rumbles, « Photovoltaic devices with a low band gap polymer and CdSe nanostructures exceeding 3% efficiency. », *Nano letters*, vol. 10, p. 239–42, jan. 2010.

[133] Y. Yang, H. Zhong, Z. Bai, B. Zou, Y. Li et G. D. Scholes, « Transition from Photoconductivity to Photovoltaic Effect in P3HT/CuInSe 2 Composites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 7280–7286, avril 2012.

[134] S. F. Tedde, J. Fu, M. V. Kovalenko, T. Rauch, M. Bo, U. Lemmer, W. Heiss et O. Hayden, « Near-infrared imaging with quantum-dot- sensitized organic photodiodes », *nature photonics*, vol. 3, p. 332–336, 2009.

[135] J. N. de Freitas, I. R. Grova, L. C. Akcelrud, E. Arici, N. S. Sariciftci et A. F. Nogueira, « The effects of CdSe incorporation into bulk heterojunction solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 23, p. 4845, 2010.

[136] H. Fu, M. Choi, W. Luan, Y.-S. Kim et S.-T. Tu, « Hybrid solar cells with an inverted structure : Nanodots incorporated ternary system », *Solid-State Electronics*, vol. 69, p. 50–54, mars 2012.

[137] H.-c. Liao, C.-s. Tsao, T.-h. Lin, M.-h. Jao et C.-m. Chuang, « of a Bulk Heterojunction Hybrid Solar Cell with Enhanced Performance », *ACS nano*, no. 2, p. 1657–1666, 2012.

[138] Y. Feng, D. Yun, X. Zhang et W. Feng, « Solution-processed bulk heterojunction photovoltaic devices based on poly(2-methoxy,5-octoxy)-1,4-phenylenevinylene-multiwalled carbon nanotubes/PbSe quantum dots bilayer », *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 9, p. 093301–4, 2010.

[139] M. Reyes-Reyes, K. Kim et D. L. Carroll, « High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C[sub 61] blends », *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 8, p. 083506–083509, 2005.

[140] Y. Zhou, F. S. Riehle, Y. Yuan, H.-F. Schleiermacher, M. Niggemann, G. a. Urban et M. Krüger, « Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene) », *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 1, p. 013304, 2010.

[141] H.-C. Liao, S.-Y. Chen et D.-M. Liu, « In-Situ Growing CdS Single-Crystal Nanorods via P3HT Polymer as a Soft Template for Enhancing Photovoltaic Performance », *Macromolecules*, vol. 42, p. 6558–6563, sept. 2009.

[142] N. Radychev, D. Scheunemann, M. Kruszynska, K. Frevert, R. Miranti, J. Kolny-olesiak, H. Borchert et J. Parisi, « Investigation of the morphology and electrical characteristics of hybrid blends based on poly(3-hexylthiophene) and colloidal CuInS2 nanocrystals of different shapes », *Organic Electronics*, vol. 13, p. 3154–3164, déc. 2012.

[143] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante et A. J. Heeger, « Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. », *Science*, vol. 317, p. 222–5, juil. 2007.

[144] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, a. J. Heeger et C. J. Brabec, « Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells–Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency », *Advanced Materials*, vol. 18, p. 789–794, mars 2006.

[145] J. I. Langford et A. J. C. Wilson, « Scherrer after sixty years : A survey and some new results in the determination of crystallite size », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, p. 102–113, avril 1978.

[146] M. Soreni-Harari, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, O. Millo et N. Tessler, « Tuning energetic levels in nanocrystal quantum dots through surface manipulations. », *Nano letters*, vol. 8, p. 678–84, fév. 2008.

[147] A. Lefrançois, E. Couderc, J. Faure-Vincent, S. Sadki, A. Pron et P. Reiss, « Effect of the treatment with (di-)amines and dithiols on the spectroscopic, electrochemical and electrical properties of CdSe nanocrystals' thin films », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 31, p. 11524–11531, 2011.

[148] I. Polec, a. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Adriaensens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande et N. S. Sariciftci, « Convenient synthesis and polymerization of 5,6-disubstituted dithiophthalides toward soluble poly(isothianaphthene) : An initial spectroscopic characterization of the resulting low-band-gap polymers », *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 41, p. 1034–1045, avril 2003.

[149] A. Antony, a.S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj et M. Jayaraj, « Growth of CuInS2 thin films by sulphurisation of Cu–In alloys », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81, p. 407–417, mars 2004.

[150] C. R. Bullen et P. Mulvaney, « Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene », *Nano Letters*, vol. 4, p. 2303–2307, déc. 2004.

[151] B. Abécassis, F. Testard, O. Spalla et P. Barboux, « Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle X-ray scattering. », *Nano letters*, vol. 7, p. 1723–7, juin 2007.

[152] W. Han, L. Yi, N. Zhao, A. Tang, M. Gao et Z. Tang, « Synthesis and shape-tailoring of copper sulfide/indium sulfide-based nanocrystals. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, p. 13152–61, oct. 2008.

[153] P. Espinet, M. C. Lequerica et J. M. Martín-Alvarez, « Synthesis, Structural Characterization and Mesogenic Behavior of Copper(I)n-Alkylthiolates », *Chemistry - A European Journal*, vol. 5, p. 1982–1986, juil. 1999.

[154] Y. Wang, A. Tang, K. Li, C. Yang, M. Wang, H. Ye, Y. Hou et F. Teng, « Shape-controlled synthesis of PbS nanocrystals via a simple one-step process. », *Langmuir*, vol. 28, p. 16436–43, nov. 2012.

[155] I. G. Dance, K. J. Fisher, R. M. H. Banda et M. L. Scudder, « Layered structure of crystalline compounds silver thiolates (AgSR) », *Inorganic Chemistry*, vol. 30, p. 183–187, jan. 1991.

[156] J. van Embden et P. Mulvaney, « Nucleation and growth of CdSe nanocrystals in a binary ligand system. », *Langmuir*, vol. 21, p. 10226–33, oct. 2005.

[157] Y. Gao, M. Aerts, C. S. S. Sandeep, E. Talgorn, T. J. Savenije, S. Kinge, L. D. a. Siebbeles et A. J. Houtepen, « Photoconductivity of PbSe quantum-dot solids : dependence on ligand anchor group and length. », *ACS nano*, vol. 6, p. 9606–14, nov. 2012.

[158] A. Dong, X. Ye, J. Chen, Y. Kang, T. Gordon, J. M. Kikkawa et C. B. Murray, « A generalized ligand-exchange strategy enabling sequential surface functionalization of colloidal nanocrystals. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 998–1006, fév. 2011.

[159] E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes, A. M. Sawvel, D. J. Milliron et B. a. Helms, « Exceptionally mild reactive stripping of native ligands from nanocrystal surfaces by using Meerwein's salt. », *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 51, p. 684–9, jan. 2012.

[160] C. Querner, A. Benedetto, R. Demadrille, P. Rannou et P. Reiss, « Carbodithioate-Containing Oligo- and Polythiophenes for Nanocrystals ' Surface Functionalization », *Chemistry of Materials*, no. 18, p. 4817–4826, 2006.

[161] S. Morin, *Déposition galvanostatique du semi-conducteur CuInS2 sur un substrat de titane.* Thèse doctorat, 2006.

[162] O. Voznyy, D. Zhitomirsky, P. Stadler, Z. Ning, S. Hoogland et E. H. Sargent, « A charge-orbital balance picture of doping in colloidal quantum dot solids. », *ACS nano*, vol. 6, p. 8448–55, sept. 2012.

[163] H. Mattoussi, A. Cumming, C. Murray, M. Bawendi et R. Ober, « Properties of CdSe nanocrystal dispersions in the dilute regime : Structure and interparticle interactions », *Physical Review B*, vol. 58, p. 7850–7863, sept. 1998.

[164] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva et R. H. Friend, « Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. », *The Journal of chemical physics*, vol. 130, p. 074904–074920, fév. 2009.

[165] S. BERSON, *Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques.* Thèse doctorat, 2007.

[166] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert et J. Parisi, « Charge Transfer Complexes in Organic–Inorganic Hybrid Blends for Photovoltaic Applications Investigated by Light-Induced Electron Spin Resonance Spectroscopy », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, p. 2999–3003, oct. 2010.

[167] M. Pientka, « Photogeneration of charge carriers in blends of conjugated polymers and semiconducting nanoparticles », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 48–53, mars 2004.

[168] A. Carrington et McLaclan A.D., *In introduction to magnetic Resonance with applications to Chemistry and Chemical physics.* New York : Harper and Row, 1967.

[169] V. I. Krinichnyi, *LEPR spectroscopy of charge carriers photoinduced in polymer/fullerene composites.* Hauppauge, New York, : In Encyclopedia of Polymer Composites, 2009 éd.

[170] R. Alger, « Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Applications », *American Journal of Physics*, vol. 37, no. 8, p. 847, 1968.

[171] J. Weil, J. Bolton et J. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance : Elementary Theory and Practical Applications*. New York : John Wiley and Sons, 1994.

[172] J. P. C.P., *Electron Spin Resonance : A comprehensive Treatrise on Experimental Techniques, 2 nd ed.* New York : John Wiley and Sons, 1983.

[173] M. D. Heinemann, K. von Maydell, F. Zutz, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, I. Riedel et J. Parisi, « Photo-induced Charge Transfer and Relaxation of Persistent Charge Carriers in Polymer/Nanocrystal Composites for Applications in Hybrid Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 19, p. 3788–3795, déc. 2009.

[174] V. I. Krinichnyi, E. I. Yudanova et N. N. Denisov, « Light-induced EPR study of charge transfer in poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction. », *The Journal of chemical physics*, vol. 131, p. 044515–044526, juil. 2009.

[175] D. J. Keeble, E. a. Thomsen, A. Stavrinadis, I. D. Samuel, J. M. Smith et A. a.R. Watt, « Paramagnetic Point Defects and Charge Carriers in PbS and CdS Nanocrystal Polymer Composites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 17306–17312, oct. 2009.

[176] J. Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, J. Hummelen et V. Dyakonov, « High-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of the photoinduced charge transfer in conjugated polymer-fullerene composites », *Physical Review B*, vol. 64, p. 195206–195212, oct. 2001.

[177] K. Marumoto, Y. Muramatsu et S. Kuroda, « Quadrimolecular recombination kinetics of photogenerated charge carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene)/fullerene composites », *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 8, p. 1317–1320, 2004.

[178] S.-H. Choi, H. Song, I. K. Park, J.-H. Yum, S.-S. Kim, S. Lee et Y.-E. Sung, « Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe–conjugated polymer blends for hybrid solar cells », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 179, p. 135–141, avril 2006.

[179] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J. C. Hummelen, « 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells », *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 6, p. 841–844, 2001.

[180] H. Hoppe et N. S. Sariciftci, « Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 1, p. 45–61, 2006.

[181] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. a. J. Michels et R. a. J. Janssen, « Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. », *Nano letters*, vol. 5, p. 579–83, avril 2005.

[182] V. D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom et L. J. A. Koster, « Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl C[sub 61]-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 1, p. 012107–012110, 2006.

[183] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. a. Koster et D. E. Markov, « Device Physics of Polymer :Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 19, p. 1551–1566, juin 2007.

[184] P. Schilinsky, « Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 5, p. 2816–2820, 2004.

[185] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee et a. J. Heeger, « Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, p. 1617–1622, oct. 2005.

[186] B. I. MacDonald, A. Martucci, S. Rubanov, S. E. Watkins, P. Mulvaney et J. J. Jasieniak, « Layer-by-layer assembly of sintered CdSe(x)Te1-x nanocrystal solar cells. », *ACS nano*, vol. 6, p. 5995–6004, juil. 2012.

[187] A. Pivrikas, P. Stadler, H. Neugebauer et N. S. Sariciftci, « Substituting the postproduction treatment for bulk-heterojunction solar cells using chemical additives », *Organic Electronics*, vol. 9, p. 775–782, oct. 2008.

[188] G. Juska, K. Arlauskas, M. Viliunas et J. Kocka, « Extraction current transients : new method of study of charge transport in microcrystalline silicon », *Physical review letters*, vol. 84, p. 4946–9, mai 2000.

[189] a. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling et G. Juška, « Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique », *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 11, p. 112104–112107, 2005.

[190] A. Pivrikas, N. Sariciftci, G. Juska et R. Österbacka, « A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer / Fullerene », *progress in photovoltaics*, vol. 15, no. 8, p. 677–696, 2007.

[191] J. Huang, G. Li et Y. Yang, « Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C[sub 61]-butyric acid methyl ester blends », *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 11, p. 112105, 2005.

[192] S. Schorr, « The crystal structure of kesterite type compounds : A neutron and X-ray diffraction study », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, p. 1482–1488, juin 2011.

[193] Q. Guo, H. W. Hillhouse et R. Agrawal, « Synthesis of Cu 2 ZnSnS 4 Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 33, p. 11672–11673, 2009.

[194] S. C. Riha, B. a. Parkinson et A. L. Prieto, « Solution-based synthesis and characterization of Cu2ZnSnS4 nanocrystals. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 12054–5, sept. 2009.

[195] C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo et B. a. Korgel, « Synthesis of Cu(2)ZnSnS(4) nanocrystals for use in low-cost photovoltaics. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 12554–5, sept. 2009.

[196] L. Shi, C. Pei, Y. Xu et Q. Li, « Template-directed synthesis of ordered single-crystalline nanowires arrays of Cu2ZnSnS4 and Cu2ZnSnSe4. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, p. 10328–31, juil. 2011.

[197] M. Cao et Y. Shen, « A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu2ZnSnS4 nanoparticles », *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, p. 1117–1120, mars 2011.

[198] W. Liu, M. Wu, L. Yan, R. Zhou, S. Si, S. Zhang et Q. Zhang, « Noninjection synthesis and characterization of Cu2ZnSnSe4 nanocrystals in triethanolamine reaction media », *Materials Letters*, vol. 65, p. 2554–2557, sept. 2011.

[199] Y.-l. Zhou, W.-h. Zhou, M. Li, Y.-f. Du et S.-x. Wu, « Hierarchical Cu 2 ZnSnS 4 Particles for a Low-Cost Solar Cell : Morphology Control and Growth Mechanism », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 19632–19639, 2011.

[200] A. Khare, A. W. Wills, L. M. Ammerman, D. J. Norris et E. S. Aydil, « Size control and quantum confinement in Cu2ZnSnS4 nanocrystals. », *Chemical communications*, vol. 47, p. 11721–3, nov. 2011.

[201] Y. K. Jung, J. I. Kim et J.-K. Lee, « Thermal decomposition mechanism of single-molecule precursors forming metal sulfide nanoparticles. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, p. 178–84, jan. 2010.

[202] S. D. Disale et S. S. Garje, « A convenient synthesis of nanocrystalline chalcopyrite, CuFeS 2 using single-source precursors », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 23, p. 492–497, déc. 2009.

[203] J. Hu, Q. Lu, B. Deng, K. Tang, Y. Qian, Y. Li, G. Zhou et X. Liu, « a hydrothermal reaction to synthesize CuFeS2 nanorods », *Inorganic Chemistry Communications*, p. 569–571, 1999.

[204] E. J. Silvester, T. W. Healy, F. Grieser et B. A. Sexton, « Hydrothermal Preparation and Characterization of Optically Transparent Colloidal Chalcopyrite (CuFeS2) », *Langmuir*, no. 3, p. 19–22, 1991.

[205] M. Wang, L. Wang, G. Yue, X. Wang, P. Yan et D. Peng, « Single crystal of CuFeS2 nanowires synthesized through solventothermal process », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 115, p. 147–150, mai 2009.

[206] Y.-H. a. Wang, N. Bao et A. Gupta, « Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS2 nanocrystals », *Solid State Sciences*, vol. 12, p. 387–390, mars 2010.

[207] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang et S. Feng, « A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance. », *Nanoscale*, vol. 4, p. 6265–8, oct. 2012.

[208] S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee et A. J. Heeger, « Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 % », *nature photonics*, vol. 3, no. April, p. 297–303, 2009.

[209] C. Ottone, P. Berrouard, G. Louarn, S. Beaupré, D. Gendron, M. Zagorska, P. Rannou, A. Najari, S. Sadki, M. Leclerc et A. Pron, « Donor–acceptor alternating copolymers containing thienopyrroledione electron accepting units : preparation, redox behaviour, and application to photovoltaic cells », *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 9, p. 2355–2365, 2012.

[210] T.-W. F. Chang, S. Musikhin, L. Bakueva, L. Levina, M. a. Hines, P. W. Cyr et E. H. Sargent, « Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals », *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 21, p. 4295–4297, 2004.

Cette thèse porte sur l'étude de nanocristaux semi-conducteurs ternaires, et leur application dans des cellules solaires hybrides organiques/inorganiques. Les nanocristaux semi-conducteurs absorbent la lumière à des longueurs d'ondes déterminées par leur taille et leur composition, et conduisent les charges électriques. Ils sont stables en solution, ce qui permet un dépôt de couches minces à bas cout. Aujourd'hui les meilleurs rendements en cellules solaires hybrides sont obtenus à partir de nanocristaux binaires contenant soit du plomb, soit du cadmium. Les nanocristaux ternaires conservent les propriétés particulières des nanocristaux binaires tout en permettant de s'affranchir des éléments toxiques. Cependant, leur synthèse reste à optimiser pour contrôler de leur structure cristalline et leur composition.
Nous avons réalisé, par voie chimique, la synthèse de nanocristaux de $CuInS_2$ de taille et de composition contrôlées. En suivant *in situ* la synthèse de ces nanocristaux par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron nous avons trouvé que les précurseurs s'organisent avant nucléation sous forme de plans espacés par deux longueurs du ligand utilisé (ici dodécanethiol, DDT). Cela impacte nucléation et croissance des nanocristaux. Les ligands stabilisent les nanocristaux en solution colloïdale, mais leur caractère isolant peut inhiber le transfert et le transport de charges. Le remplacement du ligand d'origine (DDT) par un ligand plus court, l'éthylhexanethiol (EHT), modifie les niveaux d'énergie et permet d'augmenter la conductivité des films de nanocristaux. Nous avons intégré des nanocristaux de $CuInS_2$ entourés d'EHT dans des cellules hybrides constituées d'un polymère conjugué (P3HT) et d'un fullerène (PCBM). L'efficacité des cellules solaires contenant des nanocristaux entourés d'EHT est significativement améliorée par rapport à celle des cellules de P3HT :PCBM réalisées dans les mêmes conditions. Le transfert et la mobilité des charges sont étudiés par RPE sous éclairement et photo-CELIV respectivement. De ces études il ressort que l'amélioration des cellules provient d'une meilleure génération et dissociation des charges.

Mots clés : nanocristaux semi-conducteurs,$CuInS_2$, cellules solaires hybrides, fonctionnalisation de surface, ligands, voltammétrie différentielle pulsée (DPV) .

This work is devoted to the study of ternary semiconductor nanocrystals, and their application in hybrid organic/inorganic solar cells. Semiconductor nanocrystals absorb light at controlled wavelength (depending on their size and composition) and are able to transport charges. They form a colloidal solution in organic solvent compatible with low-cost deposition in thin films. Nowadays, the best efficiency for such hybrid solar cells is obtained with binary nanocrystals containing lead or cadmium. Ternary nanocrystals preserve the opticla and electronic properties of binary nanocrystals without relying on toxic elements, but it is still a challenge to control their composition and structure.
In this thesis, $CuInS_2$ nanocrystals of controlled size and composition were syntesized. A study of nucleation and growth was carried out by following the synthesis in situ with X-ray radiation at the synchrotron. This has shown that precursors' organize themselves into plans of atoms separated by two times the length of the ligand (here dodecanethiol, DDT). Ligands stabilize the nanocrystals in colloidal solution, but their insulating character inhibits efficient charge transfer and transport. Ligand exchange with ethylhexanethiol (EHT) improves the conductivity of thin films and changethe energetic level of the nanocrystals. We studied an approach of hybrid solar cell design, consisting in a bulk heterojunction of two semiconductor organic components (P3HT and PCBM) and $CuInS_2$ nanocrystals. The efficency of the cells where nanocrystals are added are better than the one with only P3HT:PCBM. The charge transfer and mobility was studied by the mean of light induced ESR and CELIV respectively. It has shown that the improvement of the solar cell efficiency is mainly related to an improvement of the charge generation and dissociation in the ternary blend.

Keywords: semiconductor nanocrystals, $CuInS_2$, hybrid solar cell, ligand exchange, differential pulse voltammetry (DPV)