



HAL
open science

Nanoparticules pour la réalisation de couches de transport de trous appliquées au photovoltaïque organique

Clément Bottois

► **To cite this version:**

Clément Bottois. Nanoparticules pour la réalisation de couches de transport de trous appliquées au photovoltaïque organique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI025 . tel-01358565

HAL Id: tel-01358565

<https://theses.hal.science/tel-01358565>

Submitted on 1 Sep 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Clément BOTTOIS

Thèse dirigée par **Jean-Paul GARANDET**

préparée au sein du **Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques de l'Institut National de l'Energie Solaire** et du **Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux du CEA Grenoble** dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Nanoparticules pour la réalisation de couches de transport de trous appliquées au photovoltaïque organique

Thèse soutenue publiquement le **22 avril 2015**, devant le jury composé de :

M. Daniel BELLET

Professeur, LMGP-Phelma, Président

Mme Mireille RICHARD-PLOUET

Chargée de Recherche, IMN (Nantes), Rapporteur

M. Thomas HEISER

Professeur, Université de Strasbourg, Rapporteur

Mme Corine GERARDIN

Directrice de Recherche, ICGM (Montpellier), Examinatrice

M. Jean-Paul GARANDET

Chef de laboratoire, CEA-Saclay, Directeur de thèse

M. Régis PECQUET

Responsable R&D, PCAS Longjumeau, Co-encadrant de thèse

Mme Noëlla LEMAITRE

Ingénieur de recherche, CEA INES (Le Bourget du Lac), Invité

M. Konstantin TARASOV

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Invité



Remerciements

Je ne peux parler de cette thèse sans évoquer ces débuts/déboires. Je tiens donc à remercier la bureaucratie française et sa lenteur caractéristique pour m'avoir permis de vivre des moments psychologiquement difficiles. Mais ne dit-on pas que ce qui ne nous tue pas nous rend plus fort ?

Je remercie chaleureusement Noëlla Lemaître, Konstantin Tarasov et Régis Pecquet pour l'encadrement de ce travail, ainsi que Jean-Paul Garandet, pour avoir bien voulu chapeauter cette thèse. Leurs conseils et avis éclairés m'ont aidé et guidé. J'ai également apprécié les discussions non-liées à la thèse que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années.

J'adresse ici toute ma sincère gratitude à Thomas Heiser et Mireille Richard-Plouet pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce modeste travail et à Corine Gerardin et Daniel Bellet d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je tiens également à remercier les différents chefs de laboratoire et d'équipe qui m'ont accueilli au sein de leur unité, dont je ne me risquerai pas à nommer puisque les appellations semblent changer très rapidement au CEA. Merci donc, à Solenn Berson pour sa bonne humeur, à Olivier Poncelet, source intarissable de discussions et d'histoire, à Stéphane Guillerez, Rémi de Bettignies, Philippe Capron et Jean-Pierre Simonato, ainsi qu'à Didier Schneider de PCAS.

Merci aux « collègues » de PCAS Longjumeau que je n'aurais pas suffisamment croisé : Pierre-Antoine Bonnardel, Olivia Chignon, Sandrine Morin, Alexa Pierson et Christophe Pincebourde.

Je remercie également l'aide précieuse, face aux tâches administratives, de M'dame Baguet, Priscilla, Gabriela, Christine et Marie-Pierre.

La réalisation de cette thèse doit également une belle part à :

- Jérôme, Tariq et Isabelle, qui m'ont laissé un peu de place dans leur boîte à gants du C4
- Denis Mariolle pour son aide précieuse avec l'AFM/KPFM ainsi que pour son humour pince-sans-rrire qui rendait mes heures au LETI plutôt agréables
- Aux dames du DEHT, Agnès Brun pour ses mesures de BET, Carole Bourbon pour ses quelques conseils en DRX mais surtout ses discussions de couloirs toujours motivantes et bien sûr Claude Chabrol qui réalise (ah ah) de magnifiques diffractogrammes RX et dont la gentillesse et la disponibilité sont aussi grandes que son sourire ! On était toujours bien accueilli au C1 au bout de l'aile B !
- Aux différentes personnes qui m'ont également formé sur des équipements divers et variés ou qui m'ont prodigué des conseils et que j'ai oublié ici de nommer...

Cette expérience fut riche en enseignement, mais elle le fût également en rencontres. Il serait trop long d'adresser à tous les compliments qu'ils méritent. Je tiens tout de même à exprimer à mes collègues mes plus chaleureuses salutations. Côté Grenoble d'abord. Il n'est pas très heureux de séparer les filles des garçons et

les féministes les plus redoutables me tomberont certainement dessus, à raison, mais cela impose à ma mémoire un effort moins important. Merci donc à SakSak l'amie des thésards, Stéphanie « Cambridge » Desrousseaux, Caroline Celle (voleuse de bureau !), Chloé « Quechiz » Blondeau, Aurore « Capitaine » Marcellini, Céline « X-Mas », Anne Zi, Stouffi (et les montées à la Bastille à 6h du mat'), Sonia, Chloé S., Sylvie (merci pour XRF), Marilynne (le MEB et la piscine !), Emilie, Angela et bien sûr Véronique. Merci également à Aurélien « Go Norwich » Auger, Jonathan «le Dijerrois» Skrzypski, Jean-Gabriel « l'authentique corse », Daniel « le papa du labo », Fifi « le cinéphile », Gilles, Pascal, Tristan, Sébastien P., Sébastien J., Christophe, Simon, Bertrand, Brice, Alexandre, Oliver Fox, Bruno ainsi qu'à mon co-bureau des premiers instants Samuel, et bien sûr Nono et sa sempiternelle bonne humeur !

Mes allers-retours réguliers à Chambéry n'auraient pas été aussi motivants et enjoués sans la présence de : l'irremplaçable Matthieu « Sa Mancerie », ami du sport et de l'expression francisée, l'S.Cros de service, râleur devant l'éternel, Bobo le sportif, toujours motivé, Speedy Marion, sa bonne humeur et son oreille attentive, Coolette l'ouragan de joie, Anaïs et sa méthode brevetée de nettoyage de la tournette, Aurélie et ses repas « bonne nouvelle », Florence, « le faux » Clément, Muriel « la MuM », Caroline, Nathalie N., Nathalie B., Pascal, Marion « bon public » G., Anthony, Fabien, et les différents stagiaires qui ont peuplé ce laboratoire.

Je salue également les amis thésards de Grenoble ou Chambéry pour les échanges d'expériences malheureuses ou de blagues plus ou moins drôles : Thibaut pour avoir partagé son bureau pendant un an, Théo même s'il vient de CP, Balzinzin « The Oak » et ses avis pertinents, Pat l'incarnation de Boston et ses casquettes indémodables, Mélodie Chaperon et sa joie communicative, sans oublier Mathilde et Nico W pour les quelques mois passés ensemble au LCSN.

Je me dois de rendre un vibrant hommage aux Grenoblois qui m'ont rendu la vie plus agréable en dehors du boulot. Thomtom, dont je ne pourrai pas souligner assez l'importance dans les moments difficiles, les biologistes autant qu'elles sont : Eglantine Meï, Morgane et Jo, Mélissa et Sylvain, Florie, Stéphanie, Boubou et Pauline, et tous les autres des afterworks. Merci également aux PC1 grenoblois et notamment à Dorian de la coloc la plus classe du monde. Sans oublier Caroline et Thomas, les premiers sur le pont à mon arrivée à Grenoble, soutiens d'importance dans mes heures sans collègues (et leurs fameuses soirées).

Merci également aux foteux du mercredi, aux camarades du handball, les randonneurs (François !) et bien sûr aux apnéistes (Subatomic, CPAE et GUC) et leur merveilleuse ambiance.

Il serait ingrat de ma part d'évoquer cette thèse sans les PC1, qui sont toujours là pour moi comme j'espère être là pour eux. Ils sont trop nombreux pour être tous nommés ici, mais je pense en particulier à Paul, Mac, Perrine, Brice et Jimi. Merci également à ceux qui sont là depuis le bac et même avant (la Normandie en force).

Je ne peux finir sans évoquer l'importance de ceux qui, depuis maintenant bien longtemps, m'ont toujours fait sentir leur présence bienveillante, surtout dans les moments de grande détresse (cf. paragraphe n°1). Je veux bien sûr parler de ma famille : mes grands-parents, tantes, oncles, cousin, cousines, ma marraine et mon parrain, en finissant par mes chers parents, Andrée et Dominique ainsi que mon grand frère Vincent et sa petite Camille.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Etude bibliographique	11
I. Le photovoltaïque organique	11
I.1 Principe de fonctionnement	11
I.1.1 L'effet photovoltaïque	11
I.1.2 Grandeurs caractéristiques.....	12
I.2 Structure des cellules photovoltaïques organiques	14
I.2.1 La couche active.....	14
I.2.2 Transport des charges, électrodes et substrat	15
I.2.3 Structures	16
I.3 Performances et stabilité des cellules solaires organiques	17
I.3.1 Performances actuelles	17
I.3.2 Stabilité	17
I.3.2.1 Un facteur peu étudié	17
I.3.2.2 Dégradations des cellules	18
I.3.2.3 Dégradations spécifique à la couche formée de PEDOT:PSS.....	19
II. Matériaux inorganiques pour le transport des trous dans les cellules solaires organiques	19
II.1 Généralités	19
II.1.1 Rôles des couches d'interface	19
II.1.2 Propriétés des matériaux utilisés comme couches de transport	20
II.1.3 Conductivité et mécanismes d'extraction de charges pour les couches de transport de trous	21
II.1.3.1 Extraction de trous dans le cas d'un matériau de type p	21
II.1.3.2 Extraction de trous dans le cas d'un matériau de type n	21
II.2 Oxydes de métaux de transition	22
II.2.1 Avant-propos et premiers pas.....	22
II.2.1.1 Notations et stoechiométrie	22
II.2.1.2 Bref historique	23

II.2.2	Dépôts par voie non-liquide.....	23
II.2.3	Dépôts par voie liquide.....	25
II.3	Autres matériaux.....	30
II.4	Tests de vieillissement.....	31
II.5	Quels matériaux et quelle approche développer ?	32
III.	Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène et de thiocyanate de cuivre.....	33
III.1	Oxyde de tungstène	33
III.1.1	Propriétés et applications.....	33
III.1.2	Synthèse en solvant aqueux	34
III.1.3	Synthèse dans l'alcool benzylique	35
III.1.4	Aperçu de quelques structures cristallines	37
III.1.5	Dopage de l'oxyde de tungstène	38
III.2	Thiocyanate de cuivre	39
III.2.1	Propriétés	39
III.2.2	Méthodes de formation de films minces par dépôt <i>in situ</i>	39
III.2.3	Synthèse de particules.....	40
IV.	Conclusions du chapitre	42
 Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....		45
I.	Obtention de nanoparticules.....	45
I.1	Synthèse d'oxyde de tungstène	45
I.1.1	Principe de la synthèse micro-onde et appareil.....	45
I.1.2	Produits utilisés	45
I.1.3	Protocoles expérimentaux.....	46
I.2	Synthèse de nanoparticules de thiocyanate de cuivre	46
I.3	Préparation de nanoparticules de thiocyanate de cuivre par broyage.....	47
II.	Techniques de caractérisation des particules	48
II.1	Diffraction des rayons X sur poudre	48
II.2	Analyses thermiques.....	49
II.3	Microscopie électronique.....	49
II.3.1	Microscopie électronique à balayage	49
II.3.2	Microscopie électronique en transmission et méthodes dérivées	50
II.4	Spectrométrie de fluorescence X.....	50

III.	Techniques de caractérisation des solutions et dépôts	51
III.1	Diffusion de la lumière.....	51
III.2	Potentiel zêta.....	52
III.3	Elaboration des couches de nanoparticules pour les tests optoélectroniques	52
III.4	Morphologie de surface et caractérisation de l'épaisseur	53
III.4.1	Profilomètre.....	53
III.4.2	Microscopie à force atomique	53
III.5	Mesure des propriétés optiques.....	53
III.6	Mesure de la conductivité électrique.....	54
III.7	Mesure du travail de sortie.....	55
III.7.1	Microscopie à sonde de Kelvin.....	55
III.7.2	Sonde de Kelvin macroscopique.....	56
IV.	Cellules solaires organiques	56
IV.1	Préparation des substrats.....	56
IV.2	Solutions.....	56
IV.2.1	Couche active.....	56
IV.2.2	Couche de transport de trous	57
IV.2.3	Couche de transport d'électrons	57
IV.3	Procédés d'élaboration des cellules organiques	57
IV.3.1	Techniques de dépôt	57
IV.4	Mesure des performances photovoltaïques.....	58
IV.5	Méthodologie des études de vieillissement.....	59

Chapitre 3 : Oxyde de tungstène..... 61

I.	Synthèse de nanoparticules	61
I.1	Rappels sur la synthèse et premières observations.....	61
I.1.1	Avant-propos sur la synthèse	61
I.1.2	Considérations chromatiques	61
I.1.3	Chauffage et température	61
I.1.4	Structure cristalline et présence de sous-produits.....	62
I.1.4.1	Observations.....	62
I.1.4.2	Diffraction de rayons X et séparation des sous-produits	63
I.2	Influence de la concentration en précurseur sur la formation des particules .	64
I.2.1	Influence sur la structure cristalline	64

I.2.2	Taille et morphologie	66
I.2.2.1	Morphologie	66
I.2.2.2	Taille des particules	66
I.2.2.3	Mécanisme de formation des particules	68
I.2.3	Distribution en taille	69
I.3	Comportement thermique	71
I.3.1	ATG-DSC	71
I.3.2	Influence du recuit	71
I.3.2.1	Perte de masse	71
I.3.2.2	Structures cristallines	72
I.3.2.3	Couleurs des poudres	73
I.4	Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène dopé au titane	74
I.4.1	Avant-propos	74
I.4.2	Synthèse	74
I.4.3	Evaluation de la quantité de titane incorporée	74
I.4.3.1	Fluorescence X	74
I.4.3.2	Structure cristalline	76
I.4.3.3	Imagerie électronique STEM-HAADF	77
II.	De la préparation des solutions aux films minces	78
II.1	Stabilité des dispersions colloïdales dans différents solvants	78
II.1.1	Solvants et solutions étudiées	78
II.1.2	Stabilité électrostatique et potentiel zêta	78
II.2	Dépôts en films minces	79
II.2.1	Homogénéité et épaisseur du dépôt	79
II.2.2	Etude de la surface par AFM	80
II.2.3	Couches multi-dépôts	81
III.	Propriétés optoélectroniques	83
III.1	Propriétés optiques	83
III.2	Travail de sortie	83
III.2.1	Couches non dopées	83
III.2.2	Couches d'oxydes dopés	85
III.3	Conductivité électrique	85
III.3.1	Problèmes rencontrés avec les méthodes « classiques »	85
III.3.2	Méthode de mesure de la conductivité, perpendiculairement au plan	86
III.3.2.1	Conductivité de la couche de tungstite	86

III.3.2.2	Dopage	86
III.3.2.3	Discours sur la méthode	87
IV.	Conclusions du chapitre	88

Chapitre 4 : Thiocyanate de cuivre 91

I.	Approche chimique : synthèse de nanoparticules.....	91
I.1	Contexte.....	91
I.2	Observations et séparation des produits	91
I.3	Diffraction des rayons X.....	92
I.3.1	Identification des phases cristallines.....	92
I.3.2	Taille de grains.....	92
I.4	Microscopie électronique.....	93
I.5	Synthèses sans gélatine	94
I.5.1	Synthèse sans inhibiteur de croissance	94
I.5.2	PVP comme inhibiteur de croissance	95
II.	Approche physique : broyage de particules	96
II.1	Méthode et paramètres du broyage	96
II.2	Particules après broyage.....	97
II.2.1	Observations en microscopie électronique.....	97
II.2.2	Comparaison des structures cristallines	97
II.3	Choix du solvant de broyage	98
II.4	Durée du broyage.....	98
II.5	Vitesse de rotation du bol de broyage	99
II.6	Taille des billes de broyage	101
III.	Dispersions colloïdales et dépôts en couches minces	102
III.1	Préparation des dispersions de nanoparticules.....	102
III.2	Stabilité colloïdale	103
III.3	Dépôts en couches minces	103
IV.	Propriétés optoélectroniques	105
IV.1	Propriétés optiques.....	105
IV.2	Travail de sortie et structure de bande.....	106
V.	Conclusions du chapitre.....	107

Chapitre 5 : Cellules solaires organiques109

I.	Oxyde de tungstène comme couche de transport de trous	109
I.1	Structure classique	109
I.1.1	Performances	109
I.1.1.1	Oxyde de tungstène hydraté	110
I.1.1.2	Cas des cellules incorporant du WO ₃ recuit	111
I.1.2	Influence d'un traitement thermique de la couche.....	111
I.1.3	Effet de l'épaisseur de la couche.....	113
I.1.4	Vieillessement	114
I.2	Structure inverse.....	116
I.2.1	Performances des oxydes non dopés	116
I.2.1.1	Etude comparative	116
I.2.1.2	Oxyde de tungstène hydraté non dopé.....	118
I.2.2	Couches d'oxydes dopés	120
I.2.2.1	Comparaison à « faible » épaisseur.....	120
I.2.2.2	Comparaison à épaisseur plus importante	121
I.2.2.3	Conclusion sur le dopage des particules	123
I.2.3	Influence du recuit sur les performances	123
I.2.3.1	WO ₃ ·H ₂ O	123
I.2.3.2	WO ₃ recuit à 400°C.....	126
I.2.3.3	Insertion d'une couche de PEDOT:PSS entre la couche active et la couche inorganique	126
I.2.4	Vieillessement des cellules à structure inverse.....	128
I.2.4.1	Comparaison entre PEDOT:PSS et WO ₃ ·H ₂ O	128
I.2.4.2	Comparaison entre WO ₃ ·H ₂ O et WO ₃ recuit	130
II.	Thiocyanate de cuivre.....	131
II.1	Structure inverse.....	131
II.1.1	Avant-propos	131
II.1.2	Performances et influence des paramètres de broyage.....	132
II.1.3	Influence d'un traitement thermique sur les performances	133
II.2	Vieillessement des cellules CuSCN	134
III.	Conclusion du chapitre	136
	Annexe : Productions scientifiques	145

Introduction générale

L'énergie est un des enjeux sociétaux majeurs du XXI^e siècle. Elle est à ce jour très majoritairement fournie par les énergies fossiles. Ceci pose le problème des émissions de gaz à effet de serre engendrées par l'activité humaine qui provoquent une accélération du réchauffement climatique. D'autre part, les besoins grandissants dus aux croissances économique et démographique se heurtent, à plus ou moins long terme, à l'épuisement des ressources de la planète. Dans ce contexte, les énergies renouvelables (EnR) paraissent donc attrayantes, notamment pour la production d'électricité. Dans le but de fournir de l'électricité, certaines sources, comme l'hydraulique ou la biomasse, sont déjà utilisées depuis de nombreuses années. D'autres n'ont connu leur essor qu'au cours de ce début de siècle, c'est le cas du photovoltaïque, dont la source virtuellement inépuisable est le soleil. Son potentiel est immense : une hypothétique couverture de 50 % des toitures de France permettrait de fournir 500 TWh, soit l'équivalent de la production annuelle en France [1]. Quasi-nulle il y a encore dix ans, sa part dans la production d'électricité a connu une forte croissance. En Europe par exemple, le photovoltaïque compte pour 3,3 % du total d'électricité produite (en France, cette part ne vaut que 1,3 % avec 5,9 TWh produits [2]). En 2014, la capacité mondiale connaissait une augmentation de 46 GWc (Giga Watt crête : puissance maximale) et se chiffrait à un total de 184 GWc (soit une croissance de +33 % sur l'année). D'ici 2018, elle pourrait atteindre entre 320 et 430 GW [3].

Le marché du photovoltaïque progresse donc très rapidement. Il reste néanmoins très largement dominé par le silicium cristallin, qui assoit sa domination sur le prix bas du silicium, sur des connaissances solides et des procédés maîtrisés. D'autres technologies tentent malgré tout de se faire une place dans le marché. Parmi elles, les technologies dites émergentes, dont fait partie le photovoltaïque organique, qui tire son nom du fait que la couche photo-active est formée de polymères ou de petites molécules organiques. Cette technologie présente de nombreux avantages : la flexibilité des cellules fabriquées, la légèreté (W/g important), la possibilité de semi-transparence ou encore d'avoir différentes colorations pour les cellules. Egalement le temps de retour sur investissement énergétique (temps mis pour fournir l'énergie qui a été utilisée à fabriquer le panneau photovoltaïque) est faible. A titre d'exemple, une installation de photovoltaïque organique installée au Danemark a mis à peine plus de neuf mois à avoir un bilan énergétique positif [4], ce qui prend plusieurs années pour le silicium. Malgré leurs nombreux avantages, les technologies photovoltaïques organiques, dont les développements sont encore relativement récents, doivent encore franchir certaines barrières avant de voir leur évolution portée à un échelon industriel. Si les rendements sont en amélioration, avec des cellules atteignant 12 % (petites molécules en multi-jonctions), ils restent encore assez faibles comparés aux autres technologies (près de 30 % pour le GaAs, plus de 25 % pour les hétérojonctions silicium amorphe sur silicium cristallin). De fait, et en tenant compte de ses avantages, la technologie organique se dirige davantage vers des applications nomades ou l'intégration dans le mobilier urbain.

Outre les rendements, un point important qui bloque l'essor de la technologie organique est la faible durée de vie des cellules. Une cause identifiée de ce vieillissement prématuré est le mélange de polymère PEDOT:PSS (poly (3,4-éthylènedioxythiophène) et poly (styrène sulfonate)), très largement utilisé comme matériau de transport de trous entre la couche photo-active et l'électrode. Une solution potentiellement attrayante pour remédier à ce problème est de remplacer ces matériaux organiques par des matériaux inorganiques, réputés intrinsèquement plus stables. Néanmoins, pour conserver le caractère bas coût des procédés, il est important de développer des méthodes de dépôts de ces matériaux inorganiques par voie liquide. Une approche consiste à utiliser une dispersion colloïdale de nanoparticules du matériau à déposer. L'avantage est alors que le matériau est déjà formé et la couche fonctionnelle, ce qui peut permettre d'économiser une étape de conversion lors du procédé de fabrication des cellules, contrairement aux voies sol-gel.

C'est dans ce contexte que l'industriel PCAS (Produits Chimiques et Auxiliaires de Synthèse) a entamé une collaboration avec le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). Deux laboratoires du CEA sont impliqués dans cette thèse : le Laboratoire de Synthèse et d'Intégration des Nanomatériaux (LSIN), situé sur le centre de Grenoble et le Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO), faisant partie de l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES) au Bourget-du-Lac.

Cette thèse s'articule en plusieurs volets. Dans un premier temps, le but est de synthétiser des nanoparticules de matériaux inorganiques, de les caractériser et de les disperser dans un solvant. Ensuite, ces dispersions doivent permettre la formation de couches minces, dont les propriétés optoélectroniques doivent garantir la possibilité d'une utilisation en cellules. Enfin, les nanoparticules inorganiques précédemment synthétisées sont utilisées comme couches de transport de trous dans des dispositifs solaires organiques. L'évaluation des performances des cellules ainsi fabriquées en termes de rendement et de vieillissement doit alors permettre de valider ou non le choix des matériaux et leur dépôt via des nanoparticules.

L'attention s'est portée sur deux matériaux : l'oxyde de tungstène (WO_3) et le thiocyanate de cuivre (CuSCN). Le premier est un oxyde de métal de transition dont les bonnes propriétés optoélectroniques, la faible toxicité et la possibilité de l'obtenir à l'échelle nanométrique en font un bon candidat pour le développement de couches via des nanoparticules. Il est également intéressant de développer un matériau non oxyde comme le CuSCN, notamment car ce type de matériau est beaucoup plus rarement utilisé et apparaît donc comme un défi intéressant.

Ce document s'articule en cinq chapitres. Une bibliographie est d'abord présentée. Elle comprend trois parties : une présentation générale des principes de la technologie photovoltaïque organique, un recensement des matériaux inorganiques et des techniques utilisés pour remplacer le PEDOT:PSS, et une présentation de l'état de l'art sur la synthèse de nanoparticules des matériaux choisis. À l'issue de ce panorama sont justifiés les arguments ayant conduit au choix des deux matériaux développés au cours de cette thèse.

Le chapitre suivant rassemble l'ensemble des protocoles et des techniques expérimentales mis en œuvre dans ce travail.

Le troisième chapitre présente les travaux effectués sur l'oxyde de tungstène. La synthèse micro-onde de nanoparticules et la caractérisation de ces dernières sont d'abord décrites. Plusieurs études sont notamment effectuées, sur la modification de la taille des particules ou encore leur dopage. Une fois les nanoparticules formées, leur dispersion dans un alcool permet le dépôt de ces matériaux sur tout type de surface (verre, oxydes, polymères) ainsi que la formation de couches minces, dont l'état de surface et les propriétés optoélectroniques sont mesurés et discutés.

Le chapitre quatre est similaire au chapitre précédent, mais traite du thiocyanate de cuivre. Deux approches pour l'obtention de nanoparticules sont exposées : la synthèse par voie liquide et le broyage de particules commerciales.

Enfin, le dernier chapitre rassemble les résultats obtenus avec les nanoparticules incorporées dans des cellules solaires organiques en tant que couche de transport de trous. Plusieurs paramètres (structure, épaisseur, recuit, dopage) pouvant influencer sur le fonctionnement des cellules sont étudiés et les performances photovoltaïques des cellules ainsi fabriquées sont comparées à des cellules de référence (formée avec du PEDOT:PSS comme couche de transport de trous). Finalement des expériences de vieillissement sous éclairage sont alors présentées pour les différents types de nanoparticules, oxyde de tungstène – hydraté ou non - et le thiocyanate de cuivre.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Le photovoltaïque organique

I.1 Principe de fonctionnement

I.1.1 L'effet photovoltaïque

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques, toutes technologies confondues, repose sur la conversion de la lumière en électricité, appelé effet photovoltaïque. Ce phénomène a été découvert par le scientifique français Edmond Becquerel en 1839 [5], mais il aura fallu attendre 1905 et Einstein pour qu'il soit expliqué comme un effet photoélectrique. Un photon absorbé par un matériau semi-conducteur va former une paire électron-trou, sous la forme d'un exciton, qui peut se dissocier dans le cas des semi-conducteurs inorganiques (Si, GaAs, CdTe...), les deux charges pouvant alors diffuser indépendamment jusqu'aux électrodes. Pour les matériaux organiques, l'énergie thermique ne suffit pas à dissocier la paire électron-trou et cela ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre deux matériaux dont les niveaux énergétiques sont différents. Il est à noter que si l'exciton n'est pas dissocié, l'électron et le trou peuvent se recombiner, réduisant d'autant l'efficacité du processus de conversion. Cependant, les charges provenant d'un exciton dissocié ne sont pas nécessairement collectées aux électrodes, car elles peuvent être piégées ou se recombiner sur des défauts des matériaux de la cellule.

Si l'effet photovoltaïque est possible dans les cellules solaires organiques, c'est qu'il existe des polymères ou molécules organiques, capables de faire circuler du courant. Cela provient principalement des liaisons π conjuguées, qui permettent la circulation des charges dans le nuage électronique, partagé entre un ensemble de liaisons et d'atomes (recouvrement orbitalaire entre les unités adjacentes). Dans le cas des petites molécules, il peut y avoir conduction par transfert de charges. Pour la découverte et le développement des polymères conducteurs, le prix Nobel 2000 a été attribué à Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et Hideki Shirakawa [6]. Ces phénomènes de conduction par des molécules et polymères organiques sont expliqués plus en détails dans la littérature [7].

Si pour les semi-conducteurs inorganiques classiques, il est question de dopage et de conduction de type p ou n, pour les molécules organiques, la nomenclature est donneur-accepteur. Cette capacité à être donneur ou accepteur est définie en fonction de l'électronégativité du matériau. Plus un matériau est électronégatif, plus il attire les électrons et plus son caractère accepteur est prononcé. Inversement, un matériau moins électronégatif aura tendance à céder facilement ses électrons et sera considéré comme donneur. Une nouvelle distinction apparaît entre matériaux inorganiques et matériaux organiques dans la nomenclature : les termes de bande de valence et bande de conduction sont usuellement utilisés pour les semi-conducteurs inorganiques. Dans les matériaux organiques, sont considérées les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Les électrons les plus énergétiques se situent dans l'orbitale moléculaire occupée la plus haute, dite HOMO (Highest

Occupied Molecular Orbital). L'orbitale la plus basse inoccupée est désignée comme LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La bande d'énergie interdite, ou gap, est alors définie comme l'écart énergétique entre ces deux orbitales ($E_G = E_{LUMO} - E_{HOMO}$).

Le fonctionnement des cellules solaires organiques est souvent illustré par un schéma tel celui montré en Figure 1. Il illustre le principe de l'effet photovoltaïque et les différentes étapes du processus de formation de charges libres, lors de l'absorption d'un photon :

- En premier lieu, le photon est absorbé par le matériau et un exciton est créé (paire électron-trou).
- L'exciton diffuse au sein du matériau jusqu'à une interface donneur/accepteur. Ce procédé est limité par la faible longueur de diffusion (de l'ordre de 10 nm) des excitons dans les matériaux organiques avant recombinaison.
- La paire électron-trou se dissocie et il y a création de charges libres.
- Les charges sont alors transportées dans les matériaux et collectées aux électrodes.

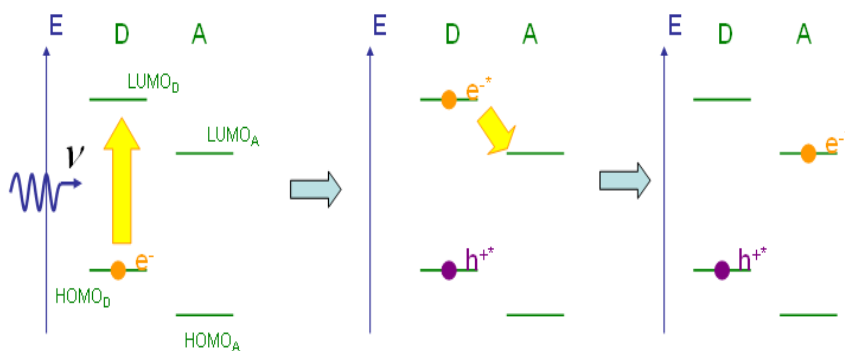


Figure 1. Principe de l'effet photovoltaïque et du transfert de charge lors de la création d'un exciton dans le polymère donneur

Si ce modèle est très souvent présenté, les mêmes mécanismes de création d'excitons et de séparation de charges libres par photo-excitation au sein de l'accepteur ont été mis en évidence dans la littérature ces dernières années [8]–[10]. Néanmoins, ce phénomène semble plus minoritaire, notamment à cause de la longueur de diffusion encore plus courte de ces excitons [9].

I.1.2 Grandeurs caractéristiques

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont quantifiables grâce aux grandeurs classiques des générateurs électriques, qui apparaissent sur le tracé sous éclaircissement de la caractéristique intensité-tension, classiquement appelée courbe $J(V)$, comme montré sur la Figure 2.

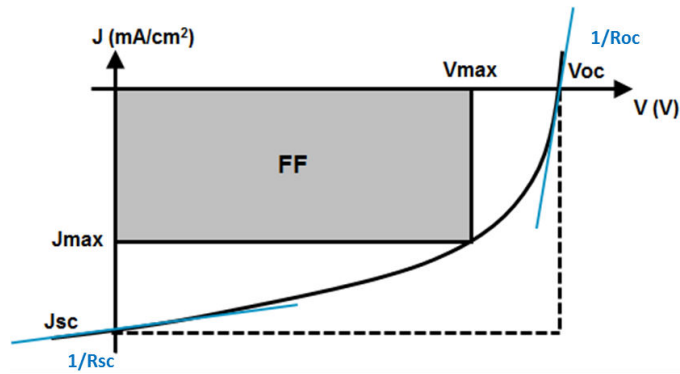


Figure 2. Courbe J(V) caractéristique des systèmes photovoltaïques

La J_{sc} est la densité de courant de court-circuit, qui correspond à la densité de courant traversant la cellule à tension nulle et sous illumination. Elle dépend de l'efficacité des différentes étapes du processus de création et de collecte des charges évoquées précédemment. La V_{oc} est la tension en circuit ouvert, lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule. Elle dépend directement de la différence du niveau énergétique HOMO de l'accepteur et LUMO du donneur [11]. La V_{oc} est aussi liée à la structure du dispositif, aux interfaces ainsi qu'à la nature des matériaux utilisés. Du point de vue macroscopique, une cellule photovoltaïque se comporte comme une diode et une source de courant en parallèle. La puissance délivrée par un tel dispositif serait égale à $V_{oc} * J_{sc}$. Cependant, de nombreuses imperfections limitent cette puissance. L'écart à cette idéalité est mesuré par le facteur de forme, qui est obtenu en fonction du point de puissance maximale (défini par J_{max} et V_{max} pouvant être extraits de la cellule) et est donné par la formule suivante :

$$FF = \frac{V_{max} * J_{max}}{V_{oc} * J_{sc}}$$

Les résistances considérées dans cette étude sont : R_{oc} (prise en $V=V_{oc}$), R_{sc} ($V=0$ V), la résistance série R_s et la résistance de shunt R_{sh} . Par convention, R_s et R_{sh} seront mesurées aux valeurs de tensions respectives de 1 V et -1 V. Ces quatre résistances sont définies comme l'inverse du coefficient directeur de la tangente aux points où elles sont calculées. R_{oc} et R_s sont directement liées à des problèmes de transport de charges, tandis que R_{sh} et R_{sc} traduisent des problèmes de fuite dans le dispositif, qui est censé être bloquant à tension inférieure à V_{oc} . Dans la suite de ce travail, notamment lorsqu'il sera question d'étudier les performances de cellules photovoltaïques, ce seront R_s et R_{sh} qui seront très majoritairement discutées pour l'analyse des résultats. Enfin, le rendement de la cellule (parfois aussi appelé efficacité de conversion ou PCE, de l'anglais Power Conversion Efficiency) est défini de la façon suivante (où P_i est la puissance lumineuse incidente) :

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{FF * V_{oc} * J_{sc}}{P_i}$$

I.2 Structure des cellules photovoltaïques organiques

I.2.1 La couche active

Le cœur même de la cellule solaire est la couche photo-active où sont absorbés les photons, plus communément appelée couche active (CA ou parfois désignée AL – Active Layer). Dans les premières cellules solaires développées en 1978, elle était composée d'un seul type de molécules [12]. Par cette méthode, très peu de photons étaient effectivement convertis en porteurs de charge et les premiers rendements étaient excessivement faibles. Une première avancée a été faite lorsqu'en 1986 fut publiée une nouvelle méthode qui permit d'accéder à des rendements de près de 1% [13]. Deux matériaux, l'un donneur, l'autre accepteur, constituaient une bicouche active. Cependant, malgré les progrès effectués dans ce domaine, les rendements maximaux de ce type de cellule sont restés limités, car les seuls excitons dissociés sont ceux qui ont diffusé jusqu'à l'interface entre les deux couches. Comme il en a déjà été fait mention, la longueur de diffusion est de l'ordre de 10 nm dans les semi-conducteurs organiques, et par conséquent, l'épaisseur de la couche photo-active est limitée à cet ordre de grandeur, ce qui réduit le nombre de photons absorbés (dépendant de cette même épaisseur). Quelques années plus tard, une structure hétérojonction en volume est réalisée, résultant d'un mélange de l'accepteur et du donneur (elle est souvent désignée par le terme anglophone BHJ : Bulk Heterojunction). Cela permet une meilleure absorption des photons, via la réalisation d'une couche plus épaisse, entre 50 et 500 nm, tout en minimisant les recombinaisons. Elle compose désormais une majorité des cellules solaires organiques fabriquées de nos jours. Le donneur est souvent un polymère tandis que l'accepteur est constitué de petites molécules. De nombreux types de donneurs différents sont utilisés et référencés dans la littérature. Le MDMO-PPV a connu ses heures de gloire dans les années 2000 mais n'est plus utilisé de nos jours. Actuellement, le polymère donneur le plus étudié est le P3HT [14], mais il tend à se faire remplacer par d'autres polymères, comme le PCDTBT, qui donnent de meilleurs rendements. Les noms complets correspondant à ces acronymes sont disponibles dans Tableau 1 et les structures sont visibles en Figure 3. Concernant les accepteurs, des matériaux de type fullerène sont généralement utilisés. Il faut néanmoins distinguer le PC₆₀BM et le PC₇₀BM, qui dérivent de fullerènes n'ayant pas le même nombre de carbones, ce nombre étant indiqué dans le nom et l'acronyme du composé.

Tableau 1. Quelques polymères utilisés pour la couche active

Acronymes	Type	Noms complets
MDMO-PPV	donneur	poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
P3HT	donneur	poly(3-hexylthiophène)
PCDTBT	donneur	poly[[9-(1-octyl-nonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]
PC ₆₀ BM	accepteur	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PC ₇₀ BM	accepteur	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle

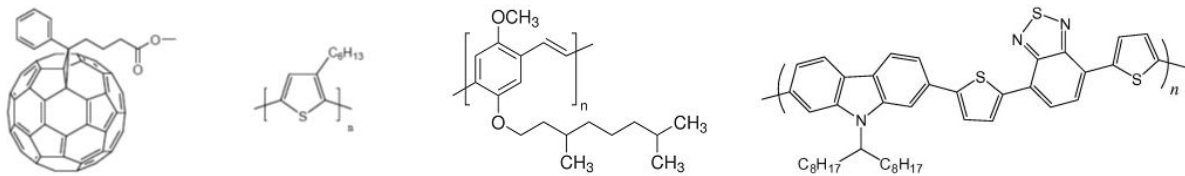


Figure 3. De gauche à droite : PC₆₀BM, P3HT, MDMO PPV, PCDTBT

I.2.2 Transport des charges, électrodes et substrat

En général, la couche active est entourée de deux couches dont le but est de transporter les charges : la couche de transport de trous (HTL – Hole Transporting Layer) les conduit vers l'électrode collectant les trous et, réciproquement, la couche de transport d'électrons (ETL – Electron Transporting Layer) achemine les charges négatives vers l'électrode opposée. Les propriétés requises pour ces couches, et notamment la couche de transport de trous, seront détaillées ultérieurement. Des oxydes semi-conducteurs de type n sont souvent utilisés pour transporter les électrons (ZnO, TiO_x, CsCO₃, LiF...), les performances photovoltaïques variant selon la composition. Un mélange de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly (styrène sulfonate), aussi noté PEDOT:PSS (Figure 4), est couramment utilisé comme couche de transport de trous. Cependant, ces dernières années, de nombreuses études ont porté sur le développement d'oxydes inorganiques pour le transport de trous dans les cellules solaires organiques. Ceci fera l'objet d'une étude plus poussée par la suite. Les propriétés de ces couches seront également davantage détaillées par la suite.

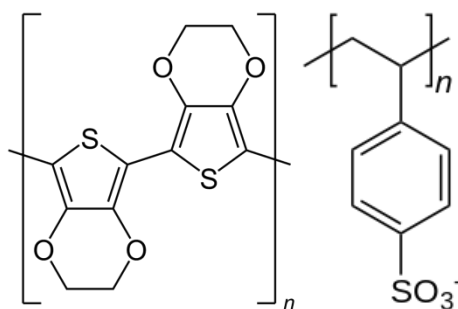


Figure 4. Motifs des polymères PEDOT et PSS

Deux électrodes sont en contact, chacune avec une différente couche de transport de charges. Leur but est de collecter les charges créées et transportées jusqu'à elles. Il est important de spécifier quelles conventions seront suivies dans ce travail. Contrairement à ce qui est généralement fait pour les circuits électriques, l'électrode collectant les charges positives sera ici dénommée anode. Corrélativement, l'électrode collectant les charges négatives sera la cathode. Cette convention est habituellement utilisée pour les dispositifs photovoltaïques organiques. Le choix des électrodes se fait principalement en fonction de leur travail de sortie (noté WF : Work Function en anglais). Le travail de sortie est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron du matériau. Concrètement, il renseigne sur le niveau de Fermi du métal et donc sur les niveaux d'énergie participant à la conduction des charges dans le dispositif. Plus le travail de sortie est élevé, plus le niveau de Fermi est bas en énergie.

Il faut veiller à ce que les niveaux énergétiques soient ajustés respectivement par rapport à l'orbitale LUMO du matériau accepteur pour la cathode et de l'orbitale HOMO du matériau donneur pour l'anode. Ce raisonnement vaut d'ailleurs également pour les couches intermédiaires de transport des charges. Un cas pratique est d'ailleurs présenté en Figure 5. Il est à noter que les échelles d'énergie sont opposées pour les électrons et les trous (question de charge).

L'ensemble des couches repose généralement sur un substrat qui se doit d'être transparent pour laisser passer un maximum de photons, la lumière pénétrant par cette face dans la cellule. Le verre est un matériau qui convient, mais tend à être de moins en moins utilisé, au profit des matériaux flexibles comme les dérivés du polyéthylène (polytéréphtalate d'éthylène PET ou polynaphtalate d'éthylène) ou le polysulfonate d'éthylène (PES).

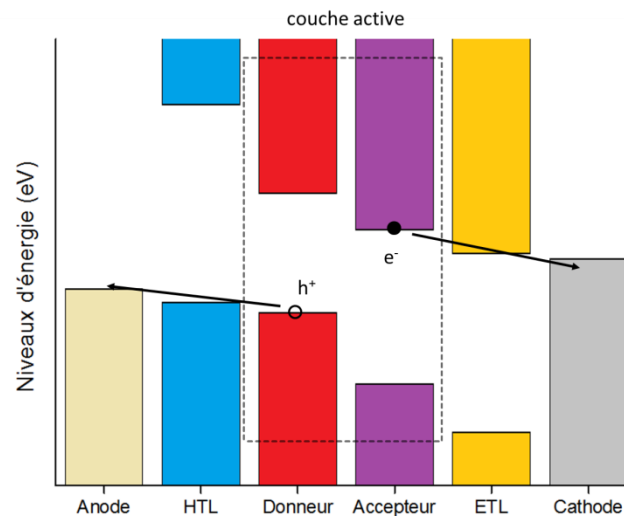


Figure 5. Schéma des niveaux énergétiques classiques dans une cellule solaire organique à structure standard, représenté avec les charges libres et leur sens de migration

I.2.3 Structures

Deux structures sont à distinguer (voir Figure 6) : en premier lieu, la structure dite classique, dont l'empilement suit cet ordre : substrat/anode/HTL/CA/ETL/cathode. Des travaux proposent cependant des structures classiques où la couche active est directement en contact avec la cathode [15], [16], bien souvent métallique (sans couche de transport d'électrons). L'anode est généralement composée d'ITO, oxyde d'indium dopé par de l'étain, bien que beaucoup de travaux tendent à remplacer cet oxyde coûteux par d'autres matériaux comme les nanofils métalliques [17]. La cathode est généralement en aluminium. Mais sont également utilisées des cellules à structure inverse, composée comme suit : substrat/cathode/ETL/CA/HTL/anode. Il est aisé de voir que l'électrode apposée au substrat et celle de l'électrode supérieure ont inversé le type de charges collectées. Dans ce cas, la cathode est généralement constituée d'ITO ou d'un matériau alternatif, tandis que le métal utilisé comme anode est l'argent, dont le travail de sortie élevé permettra une meilleure collecte des trous et le rend moins sensible à l'oxydation, entraînant une meilleure stabilité.

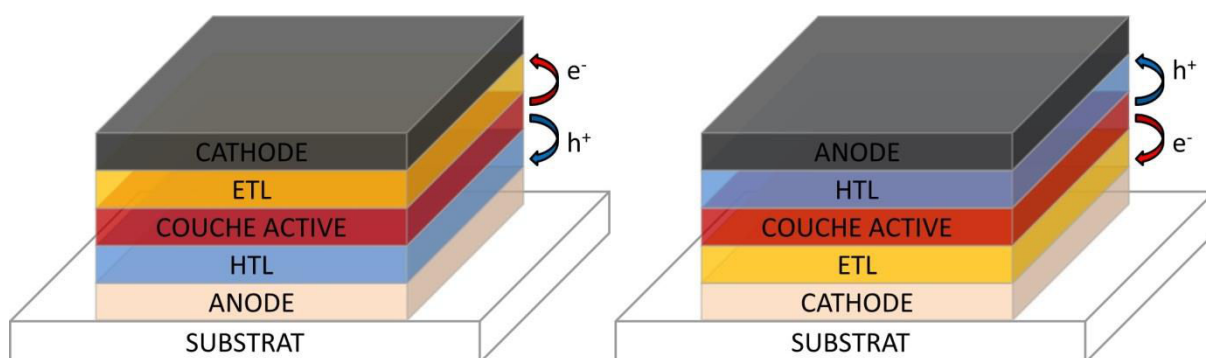


Figure 6. Cellules photovoltaïques organiques, schéma des structures classique et inverse

I.3 Performances et stabilité des cellules solaires organiques.

I.3.1 Performances actuelles

Dans le domaine du photovoltaïque organique en pleine expansion, les chiffres concernant le rendement des cellules fabriquées varient beaucoup, du fait du grand nombre de paramètres impliqués : diversité des matériaux employés, des méthodes de dépôts, des traitements post-dépôt... Chaque point de cette liste largement non-exhaustive, renferme un nombre encore plus grand d'aspects influant sur les performances de la cellule : pour un même polymère, par exemple, il est possible de faire varier la masse moléculaire, l'indice de polydispersité ou encore la régiorégularité et obtenir des rendements différents [14].

A l'heure actuelle, les meilleures performances d'une cellule solaire organique sont à mettre au profit de la société Heliatek avec un rendement de 12,0 % [18]. Pour l'hétérojonction en volume P3HT:PCBM, qui sera utilisée comme couche active dans les travaux présentés ici, les meilleurs rendements atteints sont d'un peu plus de 6,5 %. Cependant cette performance a été obtenue pour une taille très limitée de cellule (1,5 mm * 1,5 mm) [19]. De manière plus systématique, la plupart des performances publiées pour les cellules à base de P3HT:PCBM est située entre 3 % et 4 % [14]. Les structures inverses ont généralement un rendement initial plus faible, mais en contrepartie ont des durées de vie plus importantes, du fait des matériaux utilisés.

I.3.2 Stabilité

I.3.2.1 Un facteur peu étudié

Si par certains aspects le photovoltaïque organique se montre très attractif par rapport aux technologies classiques du photovoltaïque, il doit encore surmonter des problèmes de stabilité et donc de durée de vie avant de devenir compétitif et s'industrialiser à grande échelle : bien que la durée de vie des cellules soit en augmentation, elle reste limitée et se compte en milliers d'heures, lors des tests en laboratoire.

Comme pour les performances, la stabilité est dépendante d'un grand nombre de paramètres : composition, interfaces... Malgré l'essor et l'intérêt considérables qu'a suscités le

photovoltaïque organique, l'étude des dégradations des cellules n'a fait l'objet de publications qu'à partir de 2006 [20]. Ceci montre à quel point cet aspect, pourtant primordial, a été mis de côté pendant plusieurs années. Quelques points essentiels concernant la dégradation des matériaux et l'influence de celle-ci sur la longévité des cellules solaires organiques vont être abordés dans cette partie.

1.3.2.2 Dégradations des cellules

Une partie des réactions de dégradation intervenant dans les cellules sont illustrées dans la Figure 7. Une molécule ou un polymère soumis à un rayonnement est susceptible d'être le siège de réactions photochimiques et photolytiques, entraînant une dégradation inhérente à son caractère organique, faisant de la lumière du soleil, source de l'énergie générée par la cellule, une cause de vieillissement des cellules. La couche active est donc la plus à même de se dégrader par réaction photochimique et cela se traduit donc directement par une diminution du nombre de charges créées et par conséquent du rendement. Une étude empirique de la stabilité d'un certain nombre de polymères a établi que la vitesse de dégradation des polymères de la couche active dépend fortement de la nature de ceux-ci et notamment de la présence ou non de chaîne latérale [21].

Concernant le P3HT, une perte d'absorbance sous éclairage a été mise en évidence [22]. Toutefois le processus est ralenti par la présence de PCBM. L'hétérojonction en volume est soumise à des modifications morphologiques au cours de l'éclairage, avec la création de phases distinctes macroscopiques [22], diminuant l'efficacité de la cellule. Des réactions de photo-oxydation peuvent aussi avoir lieu au sein des couches organiques, impliquant les molécules d'oxygène.

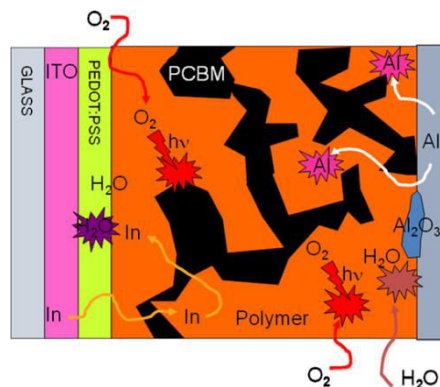


Figure 7. Schéma résumant les différentes dégradations intervenant dans une cellule solaire organique sous l'action de l'oxygène, l'eau et la lumière. D'après Jorgensen et al. [20]

L'oxygène et l'eau contenus dans l'air sont deux autres causes de baisses significatives de l'efficacité des cellules. Il a été montré que ces deux espèces s'infiltrèrent dans toutes les couches, jusqu'à l'ITO, et que le phénomène de dégradation induit (dont l'action dépend de la nature des couches) est accéléré sous illumination [23]. Les métaux utilisés (Ca, Al) comme électrode dans le cas de la structure standard sont à faibles travaux de sortie et réagissent donc plus facilement avec l'oxygène de l'air pour créer des oxydes métalliques isolants (en particulier le calcium). Pour les

cellules à structure inverse, l'utilisation de l'argent comme électrode supérieure réduit la réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité.

1.3.2.3 Dégradations spécifique à la couche formée de PEDOT:PSS

Comme expliqué précédemment, la couche de transport de trous des cellules solaires organiques est, en large majorité, composée d'un mélange de polymère PEDOT:PSS. Ce matériau comporte certains avantages pour remplir cette fonction : niveaux d'énergie adaptés, très bonne conductivité de type p, mise en œuvre par voie liquide. Cependant, l'utilisation de ces polymères présente de nombreux désavantages en termes de durée de vie pour la cellule. Tout d'abord, il est à noter que ces deux polymères sont soumis aux réactions photochimiques endommageant de nombreux matériaux organiques. De plus, cette couche est hygroscopique, or il est connu que la présence d'eau à l'interface ITO/organique, engendre la diffusion d'indium dans les couches organiques de la cellule [24]. De plus le caractère acide de certaines formulations utilisées pour déposer le PEDOT:PSS de cette couche conduit à la dégradation de l'interface ITO/PEDOT:PSS¹⁸. Enfin, Manceau et al. [22] ont observé que la dégradation de l'hétérojonction en volume P3HT:PCBM pouvait être plus rapide lorsqu'elle est déposée sur une couche de PEDOT:PSS par rapport à un substrat inerte.

Ces problèmes de dégradations liées au PEDOT:PSS, ont poussé au développement d'alternatives. Par exemple, l'une d'elles est basée sur l'utilisation de matériaux inorganiques, réputés plus stables que le PEDOT:PSS. De nombreuses études se sont intéressées à ce sujet. Elles sont en grande partie décrites dans la partie suivante.

II. Matériaux inorganiques pour le transport des trous dans les cellules solaires organiques

II.1 Généralités

II.1.1 Rôles des couches d'interface

L'empilement constituant une cellule solaire organique a précédemment été décrit (I.2). Le rôle des couches d'interface sera ici approfondi. Dans le cas d'un empilement électrode/Couche active/électrode, les rendements obtenus sont très faibles. L'ajout de couches d'interface permet d'améliorer les performances des cellules. Certaines propriétés et phénomènes physiques liés à ces couches peuvent également expliquer ces améliorations [25], listées ici et expliquées par la suite :

1. Détermination de la polarité des contacts et de la cellule et transport des charges
2. Diminution de la barrière énergétique
3. Formation des contacts pouvant être sélectifs
4. Limitation des réactions entre la couche active et l'électrode
5. Rôle d' « optical spacer »

L'ITO est utilisé comme électrode transparente en structure standard et en structure inverse et tient le rôle, respectivement, d'anode et de cathode. D'autres matériaux peuvent également jouer le rôle d'électrode dans les deux types de structure. La polarité de la cellule n'est alors pas déterminée. Les couches d'interface de transport de charges permettent alors selon leur nature de la déterminer, et ainsi fixer le sens de migration des charges dans la cellule (1.). Cette propriété est intimement liée aux niveaux d'énergie des matériaux employés. Ces niveaux d'énergie sont également responsables de la diminution de la barrière énergétique entre la couche active et l'électrode. Dans le cas d'une structure standard, l'écart énergétique est significatif entre l'ITO (Travail de sortie : 4,8 eV) et la HOMO du donneur (HOMO(P3HT)=5,1 eV) et l'ajout d'une couche d'interface avec un travail de sortie intermédiaire peut s'avérer utile pour améliorer le passage des charges, comme illustré précédemment dans la Figure 5 (2.). Les contacts formés peuvent également, telle une diode, bloquer les charges de signes opposés (3.), ce point sera davantage approfondi dans le paragraphe suivant. Ces couches peuvent aussi protéger la couche active, notamment lors de l'évaporation de l'électrode métallique supérieure dont les atomes via une migration dans la couche active peuvent fortement la dégrader [26], [27] (4.). Enfin, un rôle méconnu de ces couches est d'améliorer la récupération d'énergie au sein de la couche active en renforçant le champ électromagnétique dans la cellule [16], [28]. L'intensité lumineuse est alors augmentée dans la couche active pour une meilleure récupération (5.), comme illustré sur la Figure 8.

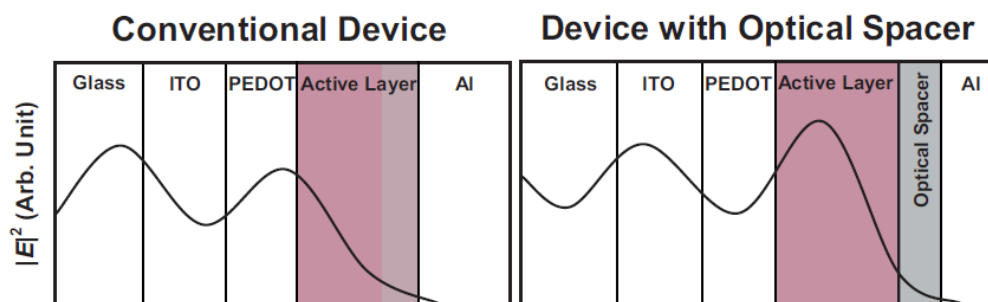


Figure 8. Représentation du carré de la norme du champ électrique dans des dispositifs avec ou sans couche de TiO_x jouant le rôle d'optical spacer. D'après Kim et al.[28]

II.1.2 Propriétés des matériaux utilisés comme couches de transport

Les rôles explicités dans le paragraphe précédent dépendent fortement des propriétés des matériaux choisis pour former ces couches. Pour transporter les charges de la couche active vers les électrodes, il est nécessaire que le matériau ne soit pas un isolant électrique et donc que sa conductivité soit significative. Dans le cas des couches de transport d'électrons, des études ont montré une amélioration des performances photovoltaïques corrélée à une augmentation de la conductivité de la couche intermédiaire, notamment dans le cas de couches plus épaisses [29].

La bonne extraction des charges, comme il a déjà été mentionné précédemment, dépend du bon alignement des niveaux d'énergie (les mécanismes d'extraction de charges seront détaillés dans le paragraphe suivant : II.1.3). Le matériau doit donc posséder un travail de sortie adéquat. Pour la couche de transport de trous par exemple, il est préférable que celui-ci soit situé entre la HOMO du donneur et le travail de sortie de l'anode (pour les électrons : il faut considérer la LUMO du donneur et le travail de sortie de la cathode).

La valeur du gap optique peut également être importante pour deux raisons. La première est le blocage des charges de signe opposé. Ce phénomène sera détaillé ultérieurement car il dépend du mécanisme de transport de charges (II.1.3). La seconde est d'assurer une certaine transparence de la couche. Une des deux couches de transport de charges est traversée par la lumière avant d'arriver à la couche active, il est donc préférable que peu d'intensité lumineuse soit perdue avant d'être absorbée par la couche créant les charges libres. Ceci est en partie conditionné par la valeur du gap optique du matériau. Pour la seconde couche, la transparence est moins primordiale. Cependant, il peut être intéressant que la lumière qui n'a pas été absorbée lors du premier passage dans la couche active puisse être réfléchi sur l'électrode métallique supérieure. Elle aura alors un passage supplémentaire dans la couche active, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter le rendement.

II.1.3 Conductivité et mécanismes d'extraction de charges pour les couches de transport de trous

II.1.3.1 Extraction de trous dans le cas d'un matériau de type p

Pour tenir le rôle de couche de transport de trous, il est intuitif d'utiliser un matériau de type p et qui aura donc le trou comme porteur de charge majoritaire. Un oxyde de type p, de par sa structure électronique (intrinsèque ou liée à du dopage), possède un niveau de Fermi proche de la bande de valence (BV). La bande de conduction se retrouve plus haute, espacée de la BV par le gap. Dans une telle configuration, le mécanisme de transfert de charges paraît simple : les trous à l'interface passent dans les niveaux énergétiques proches de la bande de valence. Les éventuels électrons venant de la couche active se retrouvent bloqués par une barrière énergétique (ΔE) à franchir trop importante et qui les empêche de passer dans les niveaux libres de la bande de conduction de la HTL. Ces mécanismes de transport des trous et de blocage des électrons sont illustrés en Figure 9.

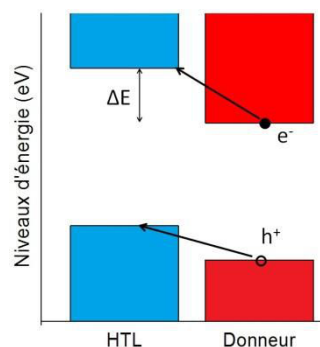


Figure 9. Niveaux d'énergie favorables au passage des trous créés dans la couche active vers la HTL et barrière d'énergie bloquant le passage des électrons.

II.1.3.2 Extraction de trous dans le cas d'un matériau de type n

Dans le cas de l'utilisation de matériaux inorganiques de type n (oxydes de vanadium, molybdène et tungstène), les mécanismes précédemment évoqués ne semblent pas pertinents. En premier lieu, il est important de remarquer que dans le cas d'oxydes strictement stœchiométriques, ces trois matériaux sont des isolants. La présence de lacunes d'oxygène crée des charges libres

engendrant la conductivité et donne le caractère n de ces matériaux. Dans ce cas, le niveau de Fermi se trouve proche de la bande de conduction. Si le niveau de Fermi est adapté à la collecte des charges, cela se traduit par les premiers niveaux de la bande de conduction très bas en énergie, comme illustré dans la Figure 10, mettant en jeu une couche de MoO₃ formée par évaporation thermique sous vide et une couche de CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphényl). De ce fait, le blocage des électrons comme précédemment décrit ne semble pas réalisable. L'utilisation de ces oxydes ainsi que les mécanismes de transfert de charges ont été étudiés par Meyer et al. [30]: le trou est « extrait » de la couche active en se recombinant à l'interface avec un électron de l'oxyde, situé autour du niveau de Fermi. Ce mécanisme génère alors un courant d'électrons dans la couche HTL dans le sens opposé au courant de trous provenant de la couche active. De plus, cette extraction est favorisée par un phénomène de *band bending*, créant un champ électrique local qui favorise dans la couche active la conduction des trous vers l'interface [31]. De plus, le positionnement de la bande de conduction dans le cas discuté ici ne permet pas d'attribuer un caractère bloquant à la couche HTL [30]. Les faibles courants de fuite et fortes Rsh observés dans les cellules incorporant ces matériaux ne sont donc pas dus à la nature de la HTL. Des phénomènes de transport de charges, via des niveaux situés dans le gap et liés aux défauts, sont également décrits dans la littérature [32]. Le mécanisme semble similaire à celui expliqué dans ce paragraphe.

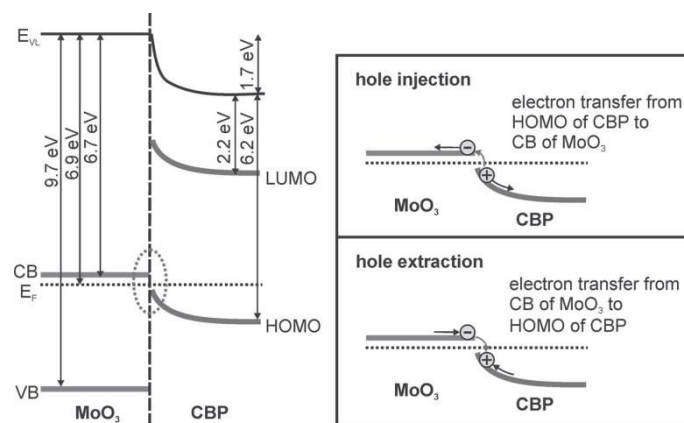


Figure 10. A gauche : structure électronique d'oxyde de molybdène évaporé en contact avec CBP et phénomène de band bending. A droite : mécanisme d'injection (OLED) et d'extraction (OPV) de trous à l'interface. D'après Meyer et al.[30]

II.2 Oxydes de métaux de transition

II.2.1 Avant-propos et premiers pas

II.2.1.1 Notations et stœchiométrie

Les notations concernant les oxydes varient fortement dans la littérature. La stœchiométrie des oxydes n'est pas toujours contrôlée et bien souvent la formule strictement stœchiométrique n'est pas obtenue. De fait, pour l'oxyde de tungstène, par exemple, la notation WO_x est souvent utilisée. Cependant, ce sont les lacunes d'oxygène qui créent les charges libres dans ce matériau et la notation WO_{3-x}, traduisant mieux ce phénomène, pourrait être préférée. Quand les ratios atomiques sont obtenus par l'intermédiaire de mesures physiques (type XPS/UPS), une formule précise (exemple WO_{2,75}) est fournie. Le choix pourrait être fait de rapporter pour chaque publication, la

notation choisie par ses auteurs. Cependant, dans un souci d'homogénéisation et de clarté, les oxydes seront dénotés ici par leur formule strictement stœchiométrique (WO_3 , V_2O_5 , NiO , etc...), sauf dans des cas très spécifiques, comme notamment quand l'influence de cette stœchiométrie est étudiée.

II.2.1.2 *Bref historique*

Les premières utilisations de ces matériaux appliqués à des dispositifs organiques remontent à 1996, quand Tokito et al. utilisèrent des oxydes de vanadium et de molybdène (V_2O_5 et MoO_3) pour l'injection de trous dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [33]. En 2002, des travaux sur des couches $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ pour l'injection de trous et le blocage d'électrons dans ces mêmes OLED sont publiés [34]. Ces matériaux apparaissent pour la première fois dans des cellules organiques en 2006 quand sont publiés des travaux sur V_2O_5 et MoO_3 par Shrotriya et al. [35] avec une couche active de P3HT:PCBM. La même année paraissent les travaux de Chan et al. [36] où le WO_3 est utilisé comme couche de transport de trous, sur des cellules à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de C_{60} . L'intérêt pour ces oxydes métalliques croît fortement dans les années suivantes et se développe aussi pour d'autres matériaux tels que l'oxyde de nickel [37] et plus timidement pour les oxydes de chrome [38] et de cuivre [39].

II.2.2 Dépôts par voie non-liquide

En premier lieu, il convient de prévenir le lecteur que les tableaux présentés dans les paragraphes suivants (du Tableau 2 au Tableau 5) font état de rendements très différents pour les cellules PEDOT:PSS/P3HT:PCBM, mais il a été choisi de présenter ces valeurs pour permettre la comparaison avec les couches de transport de trous inorganiques pour des conditions d'élaboration de cellules données.

La formation de couche d'oxyde métallique pour le transport de trous s'est d'abord effectuée via des approches non-liquides sous vide, comme la pulvérisation [40], l'évaporation sous vide [35], [41]–[44], l'ALD (Atomic Layer Deposition)[45] ou par ablation laser pulsé ou PLD (Pulsed-Laser Deposition) [37]. Ces techniques ont l'avantage majeur d'assurer un contrôle de la stœchiométrie et de permettre le dépôt de couches très fines, jusqu'au nanomètre [35], améliorant ainsi sensiblement le contact entre l'électrode et la couche active sans augmentation substantielle de la résistance globale. Le Tableau 2 contient les principaux résultats publiés par ces méthodes de dépôts pour des cellules dont la couche active est composée de P3HT:PCBM. Il ne se veut pas exhaustif, mais représentatif des différentes techniques et des différents matériaux utilisés. Il est à noter que le dépôt par les méthodes sous vide permet la réalisation de cellules à structure standard comme inverse, même si les premières sont plus souvent étudiées. Les résultats, présents dans ce tableau, montrent les paramètres photovoltaïques obtenus dans la littérature ainsi que les comparaisons associées (sans couche p ou PEDOT:PSS) qui sont faites dans les publications. Les rendements obtenus avec ces matériaux peuvent être égaux voire supérieurs à ceux obtenus avec le PEDOT:PSS. Cependant le coût de ces méthodes est élevé.

Tableau 2. Utilisation d'oxydes de métaux de transition comme couche de transport de trous déposée par voie non liquide. P3HT:PCBM est systématiquement utilisé comme couche active.

Couche p	Technique de dépôt	Structure	PCE (%)	FF	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Ref
Aucune			2	0,51	0,49	7,82	
PEDOT:PSS	Voie liq.	Standard	3,2	0,60	0,59	8,95	[35]
V ₂ O ₅	Evap. Th.		3,1	0,59	0,59	8,83	
MoO ₃	Evap. Th.		3,33	0,62	0,6	8,94	
PEDOT:PSS	Voie liq.	Standard	3,28	0,64	0,57	7,7	[45]
MoO ₃	ALD		3,40	0,61	0,57	9,6	
MoO ₃	Pulvérisation	Standard	3,28	0,58	0,63	10,05	[46]
MoO ₃ dopé S			3,69	0,55	0,61	9,68	
WO ₃ Tamb	Evap. Th.	Standard	0,94	0,30	0,52	6,0	[41]
WO ₃ 200°C			2,20	0,49	0,59	7,6	
WO ₃ 350°C			3,04	0,64	0,60	7,8	
Aucune	Evap. Th.	Inverse	0,13	0,3	0,11	3,99	[42]
WO ₃			2,58	0,6	0,6	7,2	
WO ₃	Evap. Th.	Standard	3,1	0,7	-	-	[43]
PEDOT:PSS	Voie liq.		2,5	0,6	-	-	
Aucune	Voie liq.	Standard	2,87	0,40	0,515	10,7	[37]
PEDOT:PSS			2,40	0,51	0,624	9,5	
NiO			PLD	5,16	0,69	0,638	
PEDOT:PSS	Voie liq.	Standard	3,31	0,57	0,56	9,6	[44]
NiO	Evap. Th.		3,14	0,59	0,52	10,6	
Oxide de chrome amorphe (ACO)	Pulvérisation	Standard	3,02	0,54	0,53	10,6	[40]
ACO dopé N			3,17	0,54	0,53	11,25	

L'influence du traitement thermique sur une couche d'oxyde de tungstène de 40 nm déposée par évaporation thermique sous vide a été étudiée par Lee et al. [41]. Ils ont montré que l'augmentation de la température de recuit permettait de mieux cristalliser la couche, favorisait un bon dépôt de la couche active et modifiait favorablement le travail de sortie de l'oxyde de tungstène. Les différents résultats sont visibles dans le Tableau 2.

Les travaux de Qin et al.[40] sur l'oxyde de chrome amorphe déposé par pulvérisation présentent des tests intéressants de dopage de la couche p pour tenter d'augmenter la conductivité de la couche de transport de trous. Pour ce faire, ils dopent l'oxyde de chrome avec de l'azote (en substitution de certains atomes d'oxygène dans la structure) et observent une légère augmentation de la densité de courant Jsc. Cette même équipe a effectué des travaux sur le dépôt par pulvérisation de film de MoO₃ dopé au soufre [46]. Ce dopage permet de moduler la présence des différents cations du molybdène (Mo⁴⁺, Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺) présents dans la couche, ce qui affecte directement la structure de bande. Un caractère de type p apparaît pour ce matériau et amène à un transfert de charge via la bande de valence, améliorant la sélectivité de la couche.

Ces premiers résultats de dépôts sous vide montrent que des performances supérieures à celle du PEDOT:PSS peuvent être obtenues. Cependant, ces méthodes de dépôts possèdent un inconvénient majeur. Il réside dans le fait qu'il est difficile de les appliquer sur des grandes surfaces de substrats sans voir les coûts considérablement augmentés. Des dépôts par voie liquide ont alors été développés pour répondre à cette problématique industrielle.

II.2.3 Dépôts par voie liquide

Deux approches sont à distinguer dans les dépôts par voie liquide. La première, la plus commune, est le dépôt via une méthode sol-gel. Le matériau, sous forme d'un précurseur dissous dans un solvant, est déposé en une fine couche puis un traitement permet la conversion du précurseur vers le matériau final. La seconde est l'utilisation d'une dispersion de nanoparticules. Le matériau est déjà formé et l'obtention d'une couche du matériau est généralement plus rapide qu'avec la première méthode. Le cheminement reste cependant similaire depuis la conception de la solution, jusqu'à la formation d'une couche fonctionnelle. La Figure 11 résume la démarche de ces deux approches, depuis le choix des précurseurs (pour la voie sol-gel ou pour la synthèse de nanoparticules), la formulation des encres, le choix de la méthode de dépôt et la conversion post dépôt pour la fonctionnalisation.



Figure 11. Cheminement classique des dépôts par voie liquide. D'après Zilberberg et al.[47]

De nombreux travaux utilisant des oxydes de métaux de transition par voie liquide sont rassemblés dans le Tableau 3. Comme précédemment, ce tableau n'a pas vocation à être exhaustif, mais de donner un aperçu des différents choix qui peuvent être effectués à chaque étape. Ce tableau rend en effet compte d'un grand nombre de précurseurs pouvant être utilisés. Pour les oxydes de vanadium et de tungstène, les précurseurs les plus utilisés restent les alcoolates de métaux : éthanoate ou isopropanoate. La dissolution de ces précurseurs dans des solvants similaires permet le dépôt du précurseur en structure inverse [48], [49] car la transformation en une couche d'oxyde fonctionnelle ne nécessite pas de recuit à forte température. De faibles températures de fonctionnalisation du dépôt sol-gel sont aussi trouvées pour les acétylacétonates : recuit à 70°C (10') pour le précurseur de l'oxyde de molybdène [50] et 60°C (10') pour le complexe de cuivre [51]. L'oxyde de nickel semble à part, les précurseurs utilisés nécessitent généralement des températures de recuit élevées pour parachever une conversion de la couche, avec un minimum de 150°C, rédhibitoire pour la réalisation de cellules à structure inverse. En effet, un tel traitement thermique n'est pas supporté par les couches actives organiques. Des traitements Ultraviolet-ozone (UVO) peuvent également être appliqués en complément pour éliminer des traces de résidus carbonés.

Pour les nanoparticules, les traitements appliqués sont globalement plus doux, avec des températures de recuit dépassant pas les 100°C, permettant la réalisation de structure inverse. Cependant la température de recuit n'est pas le seul facteur qui peut permettre la réalisation de telles cellules. En effet, le solvant peut s'avérer discriminant : les nanoparticules de MoO₃, par exemple, sont dispersées dans le xylène, solvant qui endommagerait fortement la couche active en cas de dépôt sur celle-ci. Au contraire, les solutions dispersées dans les alcools ne rencontrent pas de problème d'incompatibilité avec les couches inférieures. Les nanoparticules peuvent être obtenues

via des solutions commerciales [52], [53] dont la synthèse n'est pas détaillée. Cependant, certains travaux font mention des voies d'obtention. Huang et al. broient en voie liquide des poudres d'oxydes pour obtenir des solutions de particules dans l'isopropanol[54]. Il est aussi intéressant de noter que Hu et al. [55] synthétisent des nanoparticules d'oxyde de molybdène via le précurseur $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est également utilisé par un autre groupe en voie sol-gel [56]. La confrontation de ces deux travaux illustre parfaitement les choix qui motivent les deux approches : l'ajout d'une phase de synthèse préliminaire avant dépôt, qui permet de s'affranchir d'une phase de recuit, contre la réalisation directe d'un film, nécessitant une transformation post-déposition. Il est néanmoins important de préciser que dans la majorité des cas, la solution de nanoparticules est stabilisée par l'ajout d'un dispersant qui n'est éliminé qu'après un traitement plasma.

Un autre inconvénient de la formation de films via une dispersion de nanoparticules est la rugosité de la couche obtenue. L'utilisation d'une solution de MoO_3 dispersé dans du xylène conduit à des couches de rugosité comprise en 15 et 25 nm [53], [57], du fait de la présence d'agrégats et ce malgré l'ajout d'un dispersant. Néanmoins, des valeurs plus faibles sont généralement obtenues ([5 nm ; 10 nm]). Stubhan et al. dans le cas d'oxyde de tungstène observent une légère diminution de la rugosité en augmentant l'épaisseur de la couche [52]. A titre de comparaison, la méthode sol-gel mène à des films bien plus lisses, où la valeur de la rugosité dépasse très rarement 2 nm. De même, le PEDOT:PSS forme une couche lisse lorsqu'il est déposé sur l'ITO, avec des très faibles rugosités, autour de 1 nm [43], [58]. En structure standard, la couche active est déposée sur la couche de transport de trous, le dépôt sera d'autant plus homogène que la couche précédente est lisse. Toutefois, certaines études montrent qu'une rugosité plus importante ne semble pas limiter la capacité d'injection et d'extraction de ce type de couches [57]. A contrario, dans des couches similaires de type n formé par du TiO_2 (couche de transport d'électrons), la qualité du dépôt et sa morphologie semblent améliorer les propriétés de collecte de charges [59].

Tableau 3. Utilisation d'oxydes de métaux de transition comme couche de transport de trous déposée par voie liquide. P3HT:PCBM est systématiquement utilisé comme couche active.

Couche p	Précurseur en solution	Solvant	Traitement post dépôt	Structure	PCE (%)	FF	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Ref
PEDOT:PSS					3,77	0,68	0,60	9,5	
MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	H ₂ O	160°C ; 10'	standard	3,74	0,69	0,60	9,0	[56]
MoO ₃	Nanoparticules	p-xylène + dispersant	Plasma	standard	3,35	0,66	0,60	8,45	[55]
PEDOT:PSS	Bis(2,4-pentanedionato)				3,2	0,58	0,56	9,8	
MoO ₃	Molydenum dioxyde	IPA	150°C ; 20'	standard	3,3	0,65	0,54	9,2	[60]
MoO ₃	MoO ₂ (acac) ₂	Methanol	70°C	standard	3,8	0,68	0,59	9,5	[50]
PEDOT:PSS					2,53	0,58	0,56	7,8	
MoO ₃	Nanoparticules	Xylène	100°C ; 10' / O ₂ -Plasma	standard	2,47	0,57	0,56	7,6	[53]
PEDOT:PSS					3,68	0,63	0,633	9,3	
MoO ₃	H _x MoO ₃	EtOH	80°C	standard	3,94	0,67	0,625	9,4	[58]
V ₂ O ₅	H _x V ₂ O ₅	EtOH	100°C		3,86	0,64	0,625	9,7	
PEDOT:PSS					2,64	0,45	0,54	10,1	
V ₂ O ₅ .0,5H ₂ O	V ₂ O ₅ .0.5H ₂ O gel	IPA	120°C ; 5'	inverse	2,58	0,47	0,54	9,5	[61]
PEDOT:PSS					2,7	0,54	0,53	9,7	
V ₂ O ₅	VO(isoPr) ₃	IPA	1h à l'air	standard	3,0	0,59	0,53	9,6	[62]
PEDOT:PSS					2,9	0,51	0,53	10,7	
V ₂ O ₅	VO(IsoPr) ₃	IPA	1h à l'air	inverse	3,0	0,6	0,52	9,5	[48]
PEDOT:PSS					3,86	0,66	0,60	9,74	
MoO ₃	Nanoparticules	IPA	aucun	standard	3,68	0,62	0,57	10,36	[54]
V ₂ O ₅					3,51	0,62	0,57	9,86	
WO ₃					3,25	0,62	0,56	9,33	
PEDOT:PSS					3,77	0,69	0,63	8,78	
WO ₃	W(OEt) ₆	EtOH	à l'air toute une nuit	standard	3,37	0,63	0,62	8,63	[63]
PEDOT:PSS					3,2	0,65	0,564	8,7	
WO ₃	Nanoparticules	Alcool (IPA ou EtOH)	O ₂ -plasma	standard	3,2	0,65	0,585	8,5	[52]
WO ₃	Nanoparticules	Alcool (IPA ou EtOH)	80°C ; 5'	inverse	2,4	0,51	0,54	8,5	[52]
Aucune					2,16	0,57	0,40	9,5	
PEDOT:PSS					3,77	0,63	0,59	10,2	[64]
WO ₃	Tungsten isopropoxide	IPA	150°C ; 10' air	standard	4,33	0,70	0,58	10,7	
Aucune					1,5	0,39	0,4	9,7	
WO ₃	W(OEt) ₆	IPA / acide acétique	aucun	inverse	3,5	0,55	0,51	12,2	[49]
PEDOT:PSS					3,6	0,66	0,58	9,4	[65]

NiO	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2](\text{HCO}_2)_2$	Breveté, non explicité.	250°C 1h air / plasma		3,6	0,71	0,58	8,6	
PEDOT:PSS				standard	3,09	0,65	0,61	8,24	[66]
NiO	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2-méthoxy-éthanol	150°C 10'/UV-O	standard	3,08	0,62	0,58	8,12	[66]
NiO	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-méthoxy-éthanol	500°C 5h air	standard	1,97	0,52	0,57	6,67	[67]
CuO	$\text{Cu}(\text{OEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	IPA/Ethanolamine/H ₂ O	aucun	inverse	4,0	0,64	0,53	11,9	[39]
Cr ₂ O ₃	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	o-DCB	60°C 10'/UV-O	standard	4,27	0,61	0,62	11,25	[68]

IPA : isopropanol / o-DCB : orthodichorobenzène / EtOH : éthanol / OEt : éthanoate / acac : acétylacétone / UV-O : Ultraviolet-Ozone

Le dépôt par voie sol-gel, comme la formation de nanoparticules, ne mène pas forcément à des structures stœchiométriques ni à des phases pures. De nombreuses mesures de spectrométrie photoélectronique X sont effectuées pour obtenir des informations sur ces couches. Ces mesures montrent la présence des lacunes d'oxygène dans le matériau et de cations moins valents (W^{5+} , Mo^{5+} ou V^{4+}). Par exemple, Zilberberg et al. ont observé cette présence de V^{4+} pour leur film déposé par sol-gel [48], ce qui n'est pas observé pour les films obtenus par évaporation thermique. Des liaisons OH en surface des couches ont également été mises en évidence [49]. Pour l'oxyde de nickel par voie liquide, il a été montré qu'en surface, coexistaient plusieurs espèces $Ni(OH)_2$, $NiOOH$, NiO_x qui influent directement sur la structure de bande [69]. Un traitement O_2 -plasma augmente la teneur en $NiOOH$ en surface, créant des dipôles en surface. Une conséquence directe est l'amélioration du caractère bloqueur d'électron de la couche ainsi que du courant de fuite. Ceci produit un effet bénéfique sur la Voc et le FF et permet d'améliorer le rendement de 2,7 % à 3,7%. Ces observations confirment ce qui avait été énoncé plus tôt sur les mécanismes de transfert de charges (II.1.3), où le rôle de bloqueur d'électrons est important dans le cas des matériaux de type p.

Une approche originale est développée par Xie et al [58], avec l'utilisation de bronzes d'oxydes de molybdène (H_xMoO_3) et de vanadium ($H_xV_2O_5$) comme précurseurs, transformés en oxydes par un recuit à 100°C maximum. Ces matériaux sont obtenus par oxydation (H_2O_2) de poudres des métaux (Mo et V). En jouant sur la présence d'éthanol lors du traitement oxydant, la présence de lacunes d'oxygène est contrôlée. Les deux premières lignes du Tableau 4 représentent les résultats des cellules incorporant des oxydes où la présence de lacune d'oxygène est importante (notés ici : MoO_3^- et $V_2O_5^-$). Les rendements sont bien meilleurs que pour les oxydes quasi-stœchiométriques (MoO_3^+ et $V_2O_5^+$). Pour ces derniers, les auteurs expliquent que les propriétés isolantes vont inhiber le transfert de charge, donc diminuer la Jsc. Une autre conséquence est une meilleure conductivité de la couche HTL (R_s plus faibles pour MoO_3^- et $V_2O_5^-$). Outre l'originalité de l'approche, cette étude souligne l'importance des lacunes d'oxygène pour l'emploi d'oxydes de métaux de transition de type n comme couche de transport de trous. Ceci est en accord avec ce qui a été expliqué précédemment (II.1.3). Une étude très similaire [70] montre la même tendance avec un oxyde de molybdène hydrogéné (la stœchiométrie étant ici contrôlée par le recuit à différentes températures).

Tableau 4. Comparatif des performances en cellule de couche d'oxydes non stœchiométriques. D'après Xie et al.[58]

	PCE (%)	FF	Voc (V)	Jsc ($mA.cm^{-2}$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	Réf.
MoO_3^-	3,94	0,67	0,625	9,38	1,6	[58]
$V_2O_5^-$	3,86	0,64	0,625	9,71	1,7	
MoO_3^+	0,73	0,52	0,575	2,45	42,9	
$V_2O_5^+$	2,76	0,59	0,625	7,54	4,9	
$H_xMoO_{2,4}$	4,0	0,62	0,65	10,0	3,1	[70]
$H_xMoO_{2,75}$	4,6	0,65	0,68	10,4	3,2	
MoO_3	2,4	0,54	0,60	7,5	17	
PEDOT:PSS	2,9	0,62	0,62	8,4	11	

Alors qu'il pourrait paraître étonnant d'utiliser un matériau hydraté dans un dispositif organique où les molécules d'eau sont à éviter, Terán-Escobar et al. utilisent un oxyde de vanadium hydraté ($V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$) comme couche de transport de trous avec des résultats convaincants [61] (cf.

Tableau 3). La stabilité de la structure cristalline hydratée jusqu'à une température de 200 °C semble permettre l'utilisation en dispositif sans dégradation de la couche active par la forme hydratée.

II.3 Autres matériaux

Comme exposé précédemment, l'utilisation des oxydes de métaux de transition comme couche de transport de trous fait l'objet de nombreuses études. Cependant, d'autres matériaux plus originaux sont parfois testés dans ce rôle. Des bicouches MoS₂/MoO₃ avaient été utilisées pour l'injection de trous pour les OLED [34]. Si l'oxyde a été largement étudié dans les cellules, le sulfure de molybdène MoS₂ n'a pas obtenu la même attention. Son utilisation en structure inverse a néanmoins été rapportée par Gu et al. par dépôt en voie liquide [71].

Des composés inorganiques à base de cuivre ont également été utilisés comme HTL. Des couches de sulfure de cuivre CuS ont été formées par Lei et al. [72] et testées en dispositif avec des résultats intéressants, montrés dans le Tableau 5. Shao et al. font usage de l'iodure de cuivre CuI comme couche de transport de trous [73]. Ce matériau favorise la ségrégation de nano-domaines P3HT et PCBM lors du dépôt de la couche active en standard ainsi que l'orientation des chaînes carbonées du P3HT, ce qui améliore les performances. Cependant, les rendements des cellules de référence (PEDOT:PSS) dans ces travaux semblent excessivement faibles.

Le thiocyanate de cuivre CuSCN est connu pour être utilisé dans les cellules solaires à colorants pour composer l'électrolyte solide [74], [75]. Il a également été déposé comme HTL par voie électrochimique en phase aqueuse dans des cellules solaires organiques à structure standard [76], [77]. Son très haut travail de sortie (5,3 eV) permet un très bon alignement des niveaux d'énergie avec des polymères dont la HOMO est plus haute en énergie que le P3HT (5,1 eV), comme le PCDTBT (5,4 eV) [77]. Cela permet d'obtenir de meilleures Voc qu'avec du PEDOT:PSS pour ce polymère. Cependant, les performances restent légèrement en deçà de ce qui est obtenu avec le PEDOT:PSS (cf. Tableau 5). Très récemment, ce matériau a été utilisé comme couche de transport de trous dans les cellules dites « pérovskites » à base d'absorbeur CH₃NH₂PbI₃ ; la couche HTL étant formée à partir d'une solution de CuSCN dissous dans du sulfure de propyle [78]–[80].

Tableau 5. Matériaux non oxydes utilisés pour le transport des trous

Couche p	Couche Active	Structure	PCE (%)	FF	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Ref
MoO ₃ évaporé	P3HT:PCBM	Inverse	3,78	0,64	0,61	9,38	[71]
MoS ₂			3,85	0,62	0,61	10,47	
PEDOT:PSS	P3HT:PCBM	Standard	3,0	0,59	0,56	9,20	[72]
CuS			3,4	0,56	0,55	10,96	
PEDOT:PSS	P3HT:PCBM	Standard	0,83	0,42	0,69	2,85	[73]
CuI			3,1	0,65	0,58	8,21	
PEDOT:PSS	P3HT:PCBM	Standard	2,6	0,58	0,59	7,7	[76]
CuSCN			2,5	0,57	0,56	7,9	
PEDOT:PSS	PCDTBT:PCBM	Standard	5,5	0,56	0,88	11,1	[77]
CuSCN			5,1	0,59	0,90	9,6	

II.4 Tests de vieillissement

Malgré l'objectif initial (limiter la dégradation des cellules par le remplacement du PEDOT:PSS par des matériaux inorganiques), très peu d'études évoquent des tests de vieillissement. Cette partie a pour but de rassembler les différents tests qui ont été mentionnés dans la littérature, sur des cellules solaires organiques incorporant des matériaux inorganiques pour le transport de trous. Préalablement, il est à noter que de nombreux facteurs peuvent être pris en compte et éventuellement contrôlés lors de la tenue de tels tests : l'éclairement, le type de source lumineuse, la température, le taux d'humidité, l'encapsulation, etc... Cette diversité est fortement susceptible de créer un manque d'harmonisation entre les différents tests. En 2011, suite à une conférence internationale (ISOS : International Summit on Organic photovoltaic Stability) des protocoles standard ont été proposés[81]. Cependant, peu de publications rapportées ici y font référence. Un certain nombre d'études rapportent des études de vieillissement, mais toutes ne proposent pas d'étude comparative avec des cellules de référence. Parmi les matériaux non oxydes référencés dans la littérature, aucune mention n'est faite de tests de vieillissement.

La stabilité des cellules exposées à l'air ambiant, apparaît meilleure lorsque la couche de transport de trous est formée par un matériau inorganique. Des cellules utilisant une couche de transport de trous constituée de NiO [44] sont stockées à une température de 23°C et 56% d'humidité et dans l'obscurité. Elles montrent une stabilité nettement améliorée, puisque les cellules se dégradent avec une constante de temps de 303 h (temps de demi-vie) soit près de 30 fois moins vite qu'avec du PEDOT:PSS. Des résultats similaires sont trouvés par Zilberberg et al. pour des oxydes de molybdène [60] et de vanadium [62] par voie sol gel. Pour le MoO₃, l'exposition à l'air pendant 30 jours affecte peu les cellules incorporant ce matériau (16% de perte) mais fortement les cellules de référence (100% de perte d'efficacité), comme montré en Figure 12. Cette tendance est également observée lors d'une étude comparative entre cellules incorporant du WO₃ ou du PEDOT:PSS : la chute est bien plus brutale avec le matériau organique [82]. Ces résultats ne sont pas surprenants : la nature hygroscopique du PEDOT:PSS le rend très sensible à l'humidité de l'air et cause des dégradations rapides de cette couche. Cependant un moins bon vieillissement est également observé lors du stockage en atmosphère contrôlée à très faible teneur en O₂ et H₂O (quelques ppm). Cela a été montré pour l'oxyde de molybdène [60], [70] (cf. Figure 12), l'oxyde de nickel [67], [83], ou encore l'oxyde de tungstène [63].

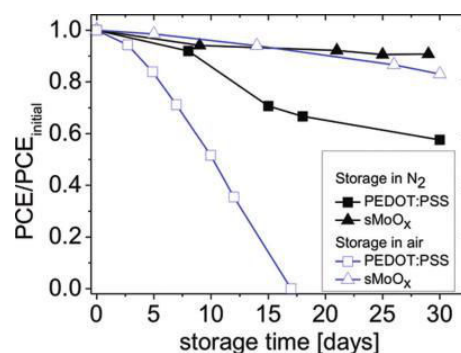


Figure 12. Comparaison de vieillissement sous obscurité à l'air et en atmosphère contrôlée de cellules organiques ayant pour HTL PEDOT:PSS ou MoO₃ déposé par voie sol-gel. D'après Zilberberg et al.[60]

Une seule étude montre des études de vieillissement sous éclairage continu [63]. Les cellules en structure standard, sont exposées à une source de 100 mW/cm^2 à l'air ambiant. Les dégradations sont rapides (voir Figure 13), quelle que soit la couche de transport de trous, mais le sont davantage lorsque du PEDOT:PSS est utilisé. Les études complémentaires sur l'exposition des matériaux seuls (ITO/HTL sans couche active ni électrode supérieure) montrent une dégradation rapide du PEDOT:PSS.

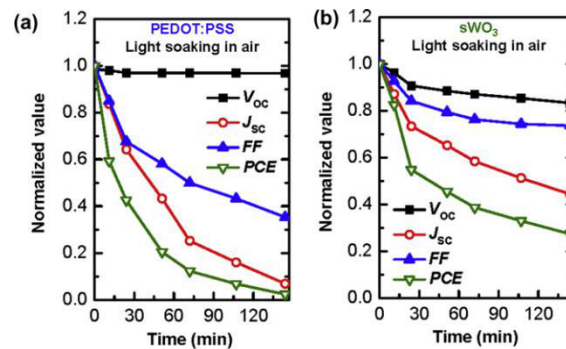


Figure 13. Exposition à la lumière sous air de cellules solaires organiques avec PEDOT:PSS ou WO_3 . D'après Choi et al.[63]

II.5 Quels matériaux et quelle approche développer ?

Les paragraphes précédents ont permis de montrer la très grande diversité d'approches possibles, en prenant en compte les différents choix qui peuvent s'opérer, comme le choix du matériau ou la voie de dépôt. Le développement des cellules et leur production à l'échelle industrielle passent très souvent par les méthodes de dépôt par jet d'encre (inkjet) ou slot die, deux méthodes par voie liquide facilement applicables aux procédés au déroulé (roll-to-roll) ou feuillet à feuillet (sheet-to-sheet).

Vu le cadre industriel de cette thèse, le dépôt par voie liquide paraît donc la voie la plus intéressante à explorer. De plus, comme il a été expliqué précédemment, la voie sol-gel a souvent le désavantage de nécessiter un recuit à des températures non compatibles avec des substrats flexibles ou des couches actives sensibles thermiquement dans ce cas de cellules à structure inverse. Par conséquent, la formation d'une couche de transport de trous via une dispersion de nanoparticules a semblé un choix potentiellement judicieux. Concernant les matériaux, il semblait intéressant de partir sur deux approches différentes : un oxyde et un matériau inorganique non oxyde. Les matériaux développés au cours de cette thèse sont donc l'oxyde de tungstène et le thiocyanate de cuivre.

Parmi les oxydes de métaux de transition décrits précédemment dans ce chapitre, l'oxyde de tungstène est certainement l'un des moins toxiques. Alors qu'il n'a pas de pictogramme de dangerosité associé, l'oxyde de nickel, l'oxyde de vanadium ainsi que l'oxyde de molybdène sont classés comme toxiques pour l'homme (GHS07 et GHS08). NiO et MoO_3 sont suspectés d'être cancérigènes, V_2O_5 est considéré comme dangereux pour l'environnement (GHS09). Lorsque ces travaux ont débuté, début 2012, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de tungstène n'avait pas été mentionnée dans la littérature. Un intérêt particulier a donc été porté à cette approche. Depuis,

Nanograde©, une société suisse, propose une solution de nanoparticules de tungstène brevetée [84] pour les dispositifs optoélectroniques dont l'efficacité en qualité d'HTL est avérée [52]. Néanmoins, il semblait intéressant de développer une méthode de synthèse de nanoparticules par voie liquide, peu coûteuse, rapidement réalisable et permettant de tester le dopage des nanoparticules.

Le thiocyanate de cuivre, est un matériau qui semble séduisant : peu cher, semi-conducteur de type p, bonne mobilité des trous, gap important... De plus, Les travaux effectués par Chappaz-Gillot et al. [77] au laboratoire LMPO en partenariat avec le Leti ont montré des résultats prometteurs avec le thiocyanate de cuivre comme couche de transport de trous en structure standard. Cependant l'électrodéposition en phase aqueuse ne rendait pas possible la réalisation de cellules à structure inverse. Au contraire, l'utilisation d'une dispersion de nanoparticules de CuSCN dans un solvant compatible avec la couche active permet ce type de cellules et apparaît donc comme un défi innovant.

La partie suivante rassemble les connaissances en synthèse de particules concernant ces matériaux.

III. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène et de thiocyanate de cuivre

III.1 Oxyde de tungstène

III.1.1 Propriétés et applications

L'oxyde de tungstène dans sa forme stœchiométrique, WO_3 , est un isolant. Cependant la présence de lacune d'oxygène crée des charges négatives libres dans le matériau. Il devient alors un semi-conducteur de type n. Les valeurs du gap varient selon les sources. Pour du WO_3 monoclinique, il semble que le gap soit autour de 2,6 eV [85] alors que d'autres sources lui attribuent un gap autour de 3,3 eV [30]. La grande variété de phases de WO_3 existantes permet d'expliquer les nombreuses différences observées dans la littérature. Aussi, la variation de la taille des zones cristallines de WO_3 déposé en couches minces par magnétron-pulvérisation a un effet sur le gap : plus la zone est petite, plus le gap augmente[86]. Sur la gamme étudiée, le gap varie de 3,2 eV à 2,9 eV. De fait, l'oxyde de tungstène semble plutôt transparent dans le visible. Comme pour le gap, la valeur de la conductivité trouvée dans la littérature fluctue fortement. Pour des monocristaux, la valeur de la conductivité varie de 10 à 10^{-4} S.cm⁻¹ suivant la stoechiométrie [87]. Des valeurs autour de 10^{-2} S.cm⁻¹ sont également obtenues pour des films nano structurés de WO_3 [88], la valeur de la conductivité semblant augmenter avec la taille des grains [88] (diminution du ratio surface/volume). Il est avéré que l'augmentation des joints de grains favorise les recombinaisons et la diffusion des porteurs de charges libres. Pour un film de 120 nm déposé à partir d'une solution de nanoparticules, Stubhan et al. [52] obtiennent une conductivité de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹. Enfin, La valeur de la conductivité peut également être augmentée par dopage, ce point sera traité ultérieurement (III.1.5).

Les applications du WO_3 sont nombreuses. Concernant le photovoltaïque, il a été étudié pour remplacer le TiO_2 dans les cellules solaires à colorants pour le transport d'électrons[89], rôle contraire à celui qu'il tient dans les cellules solaires organiques (cf. partie précédente). Il est également utilisé dans des dispositifs électrochromiques [90], [91]. Ses propriétés photocatalytiques [92] le rendent intéressant pour le craquage de l'eau (*water splitting*)[93]. Il est aussi très utilisé pour la détection des gaz [94]–[96].

De nombreuses méthodes de synthèse de WO_3 sont recensées dans la littérature[92], des méthodes physiques sous vide (Pulvérisation, évaporation thermique, PVD) ou en voie liquide (sol-gel, électrodéposition, synthèse hydrothermale et solvothermale, ...). Dans ce travail, certaines méthodes, utilisées pour former des films minces, ont déjà été présentées (II.2). Toutes les méthodes de synthèse ne seront pas exposées, une attention particulière sera portée sur les synthèses de nanoparticules, pour une future dispersion en solution, ce qui est l'approche sur laquelle ce travail se focalise.

III.1.2 Synthèse en solvant aqueux

Sont appelées hydrothermales des synthèses effectuées en autoclave à des températures où l'un des produits du mélange réactionnel est au-dessus de sa température d'ébullition et où le solvant principal est l'eau. Plusieurs travaux utilisent de telles synthèses pour accéder à des particules d'oxyde de tungstène. Feng et al. [97] obtiennent des nanocubes de WO_3 en partant de tungstate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en milieu acide (les acides chlorhydrique et oxalique sont souvent utilisés) dans un mélange eau/isopropanol. La réaction est effectuée en autoclave à 200°C et mène à des nanocubes (Figure 14) de WO_3 de structure cristalline hexagonale ($h\text{-WO}_3$). Une synthèse hydrothermale très proche ($T=80^\circ\text{C}$) résulte dans l'obtention de sphères creuses de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la forme anhydre pouvant être obtenue par recuit. Ces sphères sont en fait constituées d'agrégats de nanoplaquettes d'oxyde de tungstène. Les différences de taille et de morphologie peuvent s'expliquer par les différences dans les étapes précédant le chauffage en autoclave. Une autre synthèse hydrothermale [98] mène à la formation de nanoparticules de WO_3 , en utilisant l'acide tungstique (H_2WO_4) et faisant intervenir une étape en autoclave à 180°C pendant 5h. Des particules de tailles différentes sont obtenues (Figure 14).

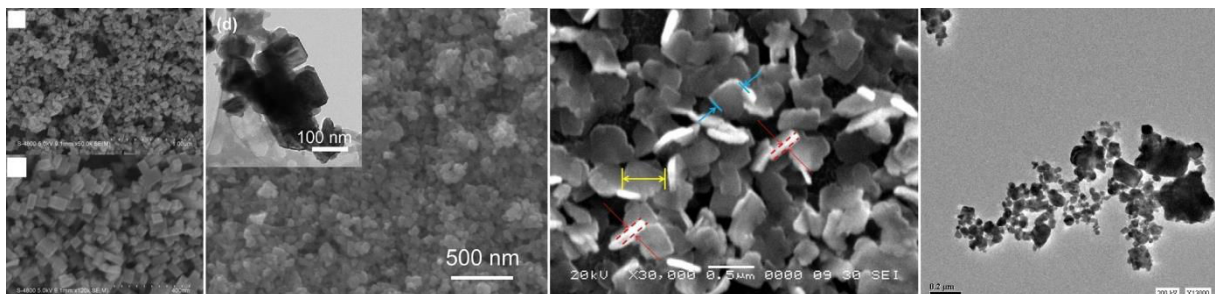
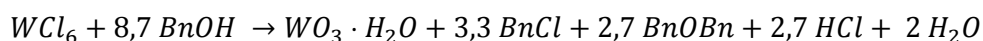


Figure 14. Clichés MEB et MET de différentes synthèses en milieu aqueux de l'oxyde de tungstène. De gauche à droite : d'après Feng et al.[97], d'après Liu et al.[98], d'après Kharade et al.[99], d'après Ganesan et Gedanken[100]

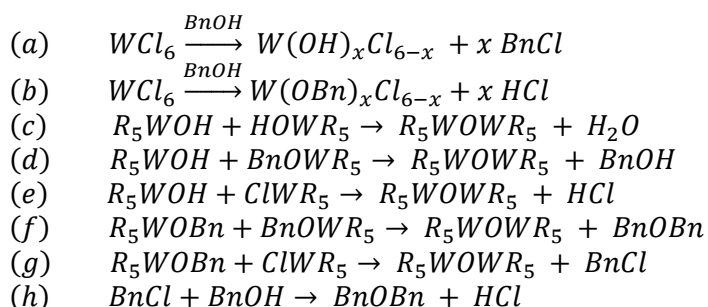
Avec le tungstate de sodium, des synthèses sans étape en autoclave sont également pratiquées pour l'obtention d'oxyde de tungstène. Kharade et al. [99] appliquent un traitement micro-onde à un tel mélange pour obtenir un gel auquel est ajouté du polyéthylène glycol et un tensioactif pour le stabiliser. Il est alors soumis à un recuit à 150°C, ce qui mène à des plaquettes de WO₃ (500 nm pour les plus grands côtés, voir Figure 14) de structure cristalline hexagonale (h-WO₃). Dans des conditions similaires, des formes en deux dimensions (ruban ou feuilles) d'oxyde de tungstène hydraté (WO₃·H₂O) sont également obtenues à faible température (10°C) et en laissant vieillir les solutions [101]. En partant de métatungstate d'ammonium ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O) et en présence d'un polysaccharide (le chitosane), Ganesan et Gedanken limitent la croissance des nanoparticules de WO₃ (recuites autour de 500°C) obtenues autour de 40 nm, qui ont cependant une certaine polydispersité [100] (Figure 14).

III.1.3 Synthèse dans l'alcool benzylique

En 2002, Niederberger et al. [102] proposent la synthèse d'oxydes de métaux de transition à partir de précurseurs chlorés dans l'alcool benzylique (BnOH). Pour l'hexachlorure de tungstène (WCl₆), elle mène à l'oxyde hydraté WO₃·H₂O (aussi appelé tungstite). Via de nombreuses analyses in situ, une réaction bilan de cette synthèse a été par la suite proposée [103] :



Elle découle de plusieurs sous-réactions se produisant dans le milieu réactionnel :



Le groupement R peut représenter un réseau de liaison oxygène – tungstène, Cl, OH ou OBn. (a) et (b) sont des réactions d'échanges de ligands se produisant à froid lors de la dissolution du précurseur métallique. L'étude met également en évidence la formation de WCl₄ résultant de la réduction partielle du métal lors du processus de dissolution ainsi que la formation de WOCl₄ comme intermédiaire de réaction. Les réactions de (c) à (g) constituent la formation du réseau solide de liaisons W-O-W. (h) est une réaction secondaire pouvant se produire lors du chauffage. L'oxyde de tungstène hydraté est obtenu sous forme de plaquettes, de taille nanométrique (cf. Figure 15).

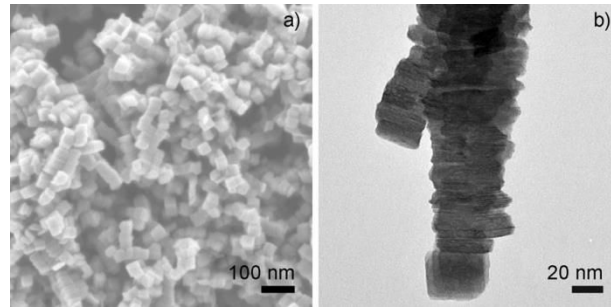


Figure 15. Nanoplaquettes de tungstite obtenues par réaction solvothermale du WCl_6 dans l'alcool benzylique. D'après Olliges-Stadler et al. [103]

Le mécanisme de formation et de cristallisation de ces objets a aussi été étudié [104] et semble se dérouler en quatre étapes distinctes, illustrées en Figure 16 : nucléation de particules sphériques, regroupement de ces particules, réarrangement en plaquettes alignées et éventuelles dissociations des plaquettes. Cependant, en présence d'un agent de chélation (la déféroxamine) modifiant la croissance, cette synthèse dans l'alcool benzylique peut mener à différentes morphologies, comme des nanofils [105].

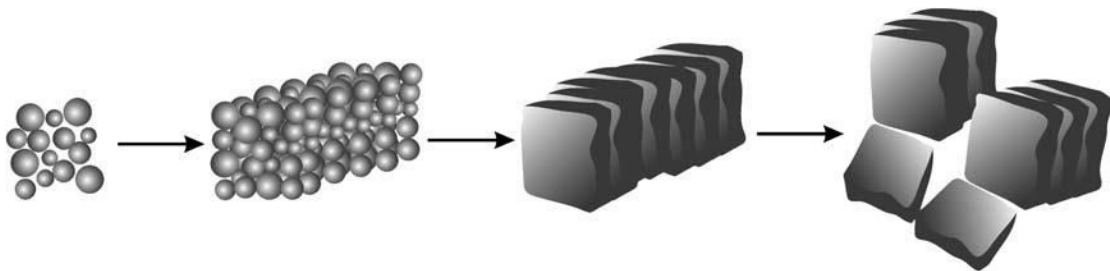


Figure 16. Différentes phases du processus de cristallisation menant à des plaquettes de tungstite. D'après Olliges-Stadler et al.[104]

Cette synthèse a été réalisée en autoclave à différentes températures [106]. La diffraction des rayons X sur poudre indique que la phase non hydratée n'est obtenue que pour des températures supérieures à 160°C. Dans cette synthèse proposée, le chauffage est réalisé par microondes, ce qui permet une faible polydispersité en taille de par le caractère volumique du chauffage (voir détails du mode de chauffage par microondes dans le chapitre 2). Le chauffage par microonde permet également la réalisation de la réaction en quelques minutes, alors qu'il faut plusieurs heures dans le cas d'un chauffage classique. Aussi, l'augmentation de la concentration en précurseur semble faire diminuer la taille des particules [106]. Récemment, cette synthèse solvothermale par microondes à 200°C a été utilisée pour former des nanoparticules de WO_3 , déposées ensuite en couche de 1 μm pour la fabrication de photo anodes pour le craquage de l'eau[93].

III.1.4 Aperçu de quelques structures cristallines

La Figure 17 montre différentes structures cristallines de l'oxyde de tungstène. Elles sont constituées d'octaèdres au sommet desquels se trouvent les atomes d'oxygène, le tungstène étant au centre. Les six atomes d'oxygène situés sont partagés entre deux octaèdres chacun, ce qui donne bien la formule WO_3 . L'orientation des octaèdres varie selon la famille cristalline. Pour l'oxyde de tungstène deux fois hydraté ($WO_3 \cdot H_2O$), la structure cristallographique, visible en Figure 17, est composée de feuillets d'octaèdres entre lesquels sont « piégées » des molécules d'eau.

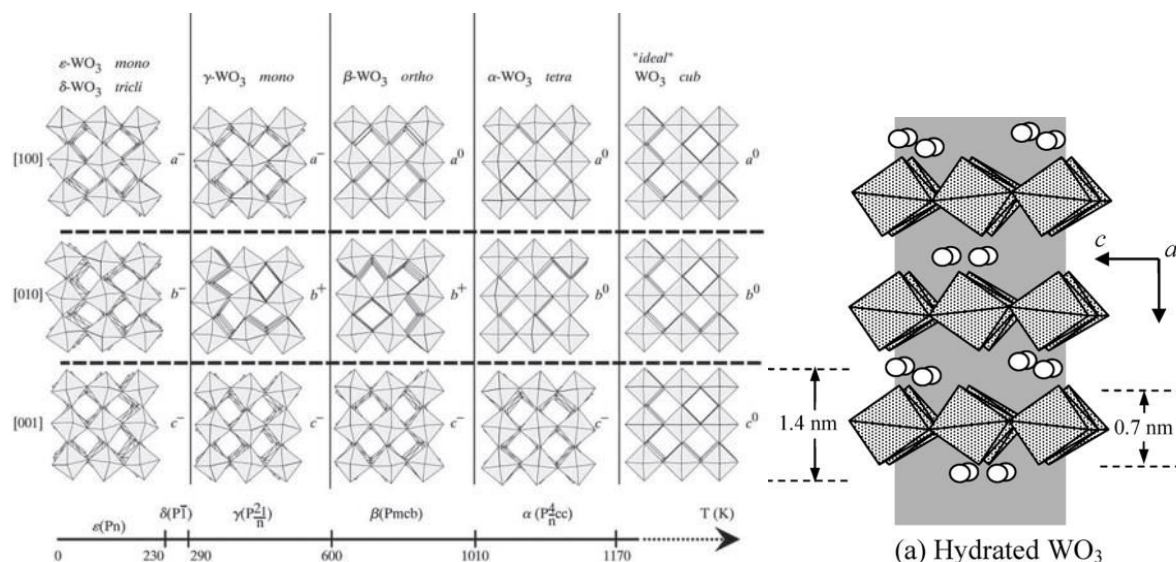


Figure 17. A gauche : structures du WO_3 et évolution de la forme obtenue en fonction de la température. D'après Roussel et al.[107] A droite : structure cristallographique du WO_3 hydraté ($WO_3 \cdot 2H_2O$). D'après Kalantar-Zadeh et al.[108]

Une étude détaillée de la structure de l'oxyde de tungstène hydraté, tungstite ($WO_3 \cdot H_2O$), est proposée Szymanski et Roberts [109]. La maille, reproduite en Figure 18, comprend quatre atomes de tungstène ($Z=4$). Ces derniers sont toujours au cœur d'octaèdres déformés, dont deux sommets sont maintenant propres à chaque octaèdre, tandis que les autres sommets sont toujours partagés par deux octaèdres. Comme pour la structure précédemment décrite, les octaèdres sont organisés en feuillets. Ils sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes entre la molécule d'eau (O(1),H(1) et H(2) sur la Figure 18) et l'atome d'oxygène d'un autre feuillet en position axiale (O(2)). En considérant les axes x, y et z associés aux paramètres de maille respectifs a, b et c, les feuillets sont continus sur les longueurs x et z et empilés selon la direction y.

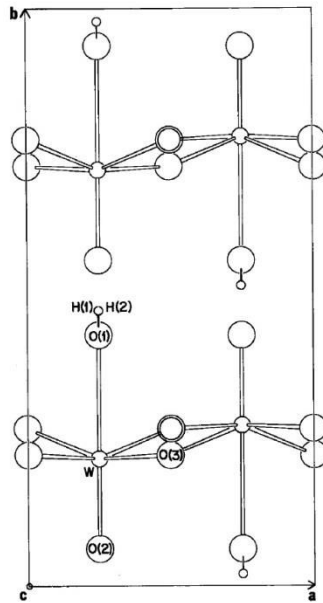


Figure 18. Représentation de la maille de la structure cristalline du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d'après Szymanski et Roberts [109]

III.1.5 Dopage de l'oxyde de tungstène

Plusieurs travaux proposent la formation de particules ou de films d'oxyde de tungstène dopés. Pour des propriétés de détection de gaz, D'Arienzo et al. [110] dopent WO_3 avec du chrome et du platine. Le niobium permet la modification du gap et l'amélioration des propriétés photoélectriques de particules de WO_3 , synthétisées en autoclave à partir de WCl_6 dans du glycol (en présence de NbCl_5). Des études présentent également du dopage d'oxyde de tungstène par du cuivre [111], ou du titane [97], [112]. Cependant, aucune des études précédentes ne rapporte de suivi de la conductivité électrique. Néanmoins, Makarov et Trontelj [87] mesurent une augmentation de la conductivité de WO_3 dopé avec de l'aluminium : elle passe de $8 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Des observations similaires sont faites par Patil et al. [113] avec du titane comme dopant. En effet, en augmentant la concentration atomique de dopant, la conductivité est améliorée. Cependant, en diffraction des rayons X, une phase distincte de TiO_2 est observée dès le premier échantillon dopé ! Il paraît donc difficile d'attribuer l'augmentation de la conductivité à un dopage effectif du WO_3 . Enfin, si l'ajout d'atomes hétérovalents en substitution du tungstène dans le réseau de liaison covalente est la méthode la plus répandue, le WO_3 peut également être dopé par l'ajout d'atomes d'azote en atmosphère contrôlée : une augmentation de la pression partielle de N_2 augmente la conductivité de films de WO_3 formés par pulvérisation sous argon [114].

III.2 Thiocyanate de cuivre

III.2.1 Propriétés

Le CuSCN est un matériau de type p, avec une forte mobilité des charges positives ($70 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [115]) et une conductivité se situant autour de 10^{-2} S/m [115], [116]. Le caractère de type p de ce matériau provient de défauts de cuivre dans la structure [117]. De plus, la valeur du gap optique, entre 3,7 eV et 3,9 eV [118]–[120], est importante et en fait un matériau très transparent dans le visible. Ni et al. [119] rapportent une transparence de 87 % pour un film de 230 nm. Ces très bonnes propriétés le positionnent comme un bon candidat pour le transport de trous en cellules solaires, et comme il en a déjà été fait mention, des travaux mentionnent déjà l'usage du CuSCN comme HTL dans les cellules solaires à base de colorants, de polymères, de pérovskites (cf. Figure 19) ou à base de CdSe [121].

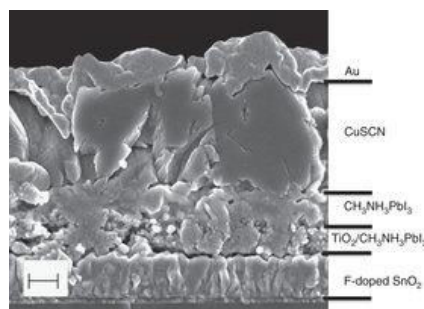


Figure 19. CuSCN déposé via une solution dans le sulfure de propyle et utilisé comme HTL dans une cellule pérovskite. La barre d'échelle fait 200 nm. D'après Qin et al. [78]

III.2.2 Méthodes de formation de films minces par dépôt *in situ*

Plusieurs méthodes sont abordées dans la littérature pour le dépôt de CuSCN en couches minces. L'une des principales méthodes de dépôts est l'électrodéposition à partir d'une solution de Cu^{2+} réduit en Cu^+ en présence d'ions SCN^- . L'ion Cu^{2+} est généralement complexé par l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) [122] ou le tétraéthylammonium (TEA) [119]. Une autre méthode très courante est l'utilisation d'une solution de CuSCN dissous dans du sulfure de propyle. Ce solvant est l'un des rares à dissoudre correctement le CuSCN. Celui-ci est considéré comme insoluble dans l'eau, le produit de solubilité de CuSCN étant excessivement faible ($K_s=4,8 \cdot 10^{-15}$) [120]. Le dépôt via cette solution de CuSCN permet la réalisation de films très fins comme plus épais selon la méthode de dépôt. Par spin coating, une épaisseur de 15-20 nm est atteinte pour la réalisation de transistors en films minces (TFT) [123]. Déposée par spray, la couche de CuSCN peut atteindre jusqu'à $6 \mu\text{m}$ [115]. Une autre méthode de dépôt, moins usuelle, est appelée SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [124]. Elle consiste à former des couches par dépôts successifs de solutions ioniques de Cu^+ et SCN^- .

Ces méthodes se sont révélées efficaces pour des utilisations du CuSCN comme couche de transport de trous dans divers dispositifs optoélectroniques. Cependant, les solvants utilisés, l'eau pour l'électrodéposition ou le sulfure de propyle qui permet une dissolution partielle, empêchent le dépôt sur des couches ou surfaces non compatibles. Par exemple, la réalisation de cellules solaires à structure inverse n'est pas envisageable : la couche HTL est déposée sur la couche active qui est

dissoute par le sulfure de propyle et sur laquelle l'eau ne mouille pas. Développer des solutions de nanoparticules dispersées dans un alcool apparaît donc comme une approche intéressante pour envisager le dépôt d'une couche de CuSCN dans de telles cellules.

III.2.3 Synthèse de particules

L'obtention de particules de CuSCN a été réalisée selon plusieurs protocoles qui vont être décrits ici. Des dendrites de CuSCN sont obtenues, par synthèse hydrothermale en autoclave, à partir de CuCl_2 et de [BMIM]SCN (thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazole) dans un mélange eau-éthanol [125]. La taille des objets obtenus varie entre 1 μm et 3 μm . Cependant, la taille importante et la forme des particules ne sont pas adéquates pour une application en couches minces dans des cellules solaires.

Chai et al. [120] ont synthétisé des particules de CuSCN à partir de CuBr_2 réduit par l'acide ascorbique en présence de KSCN. Le CuBr_2 est réduit en CuBr solide, en surface duquel croît du CuSCN. Cette croissance est rendue possible par l'écart de solubilité entre les deux matériaux ($K_s(\text{CuBr}) \approx 10^{-8}$ et $K_s(\text{CuSCN}) \approx 10^{-15}$). Le CuBr est entièrement consommé et des particules creuses sont alors obtenues. Les particules formées en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) semblent constituées de petites cristallites agglomérées résultant de l'inhibition de croissance (Figure 20). Cependant, en l'absence de PVP, la croissance rapide du CuSCN peut mener à des formes désordonnées si elle n'est pas contrôlée. La taille des particules obtenues est comprise entre 300 nm et 800 nm avec une certaine polydispersité.

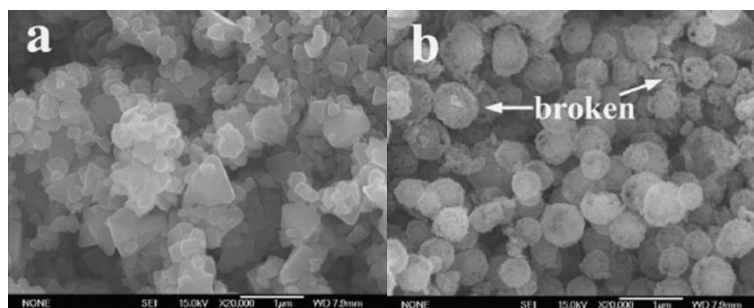
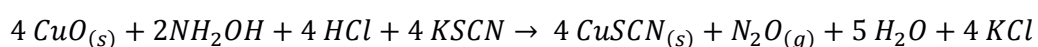


Figure 20. Particules de CuSCN obtenues sans PVP (a) et en présence de PVP (b). D'après Chai et al.[120]

Dans un même but de limiter la croissance des particules, Yang et al. [126]–[128] ont proposé des protocoles permettant d'arriver à des tailles dans une large gamme : de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Dans leurs études, l'inhibiteur de croissance utilisé est la gélatine (type gélatine alimentaire). La réaction consiste à réduire de l'oxyde de cuivre CuO avec de l'hydroxylamine (NH_2OH) en présence d'anions thiocyanates (SCN^-) en milieu légèrement acide ($4 \leq \text{pH} \leq 6$). La réaction chimique proposée est la suivante :



Des variations mineures de protocole peuvent intervenir avec la modification des précurseurs et l'utilisation de $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ à la place de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Néanmoins, cela ne change pas le principe

de la réaction d'oxydo-réduction. Cette dernière met en jeu deux couples oxydant-réducteur, d'abord la réduction du cuivre Cu^{2+} en cuivre Cu^+ et le couple $\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{O}$. Dans la littérature, il est également possible de trouver le couple $\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2$, pour la réduction du Te^{4+} par exemple [129]. Les deux peuvent être envisagées notamment dans la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} [130], mais les principaux travaux sur l'oxydation de l'hydroxylamine en présence de Cu^{2+} font bel et bien état de formation de protoxyde d'azote [131].

La taille des particules varie en fonction de la concentration des précurseurs, de la concentration en gélatine ou encore de la température de synthèse. Le détail des trois différents protocoles est donné dans le Tableau 6, les particules obtenues sont visibles en Figure 21. Dans le protocole donnant les plus grosses particules, le volume introduit n'est pas donné mais est le même pour les trois solutions. Dans certaines conditions, la réalisation de particules de diamètre inférieur à 100 nm semble réalisable : Yang et Li obtiennent des particules de tailles comprises entre 10 nm et 40 nm [126].

Tableau 6. Protocoles de réduction de CuO par NH_2OH menant des particules de CuSCN

Taille	Solution CuO initiale			Solution SCN ⁻		Solution NH_2OH		T	Temps	Réf
	mol/L	mL	Gél.	mol/L	mL	mol/L	mL	(°C)	(min)	
40 nm	0,05	50	5 %	0,2	15	0,2	15	50 °C	90 min	[126]
300 nm	0,5	NC	6 %	1,0	30	0,5	30	30 °C	4 h	[127]
500 nm	1,0	X	3 %	1,1	X	0,6	X	10 °C	10 h	[128]

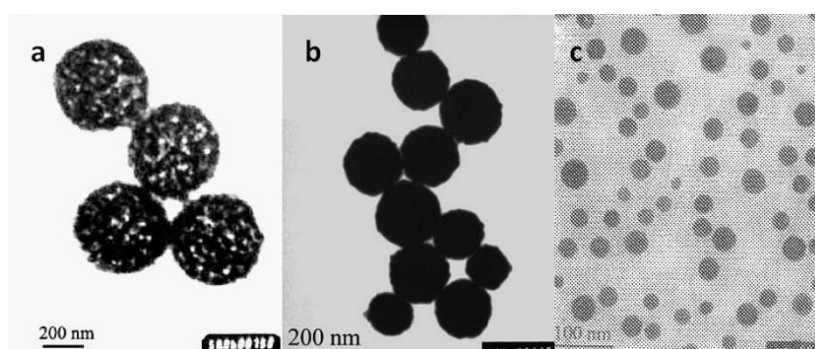


Figure 21. Particules de CuSCN synthétisées à partir de CuO en présence de gélatine, dans trois conditions différentes. (a) [128], (b) [127], (c) [126]. D'après divers travaux de Yang et al.

Des études présentées dans cette partie, il ressort que l'ajout d'un inhibiteur (PVP ou gélatine) apparaît comme le seul moyen d'arriver à contrôler la taille des particules : cette dernière étant réduite en augmentant la concentration de l'inhibiteur (cf. Figure 22 (a) et (b)). De plus, il permet de contrôler la morphologie des particules et d'obtenir de belles sphères : en l'absence d'inhibiteur, des formes plus polygonaux sont obtenues, comme vu en Figure 20 et en Figure 22 (b) et (c).

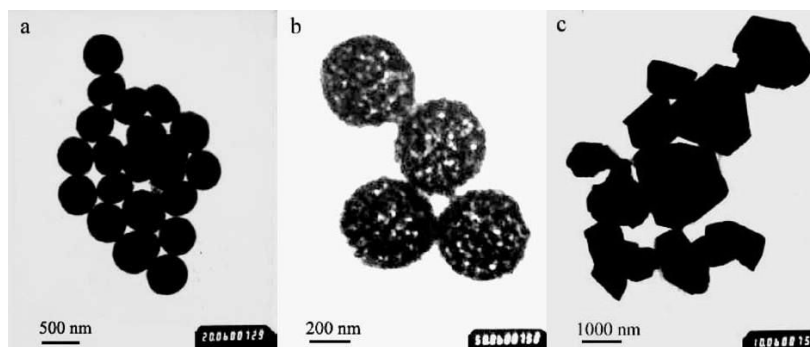


Figure 22. Particules de CuSCN synthétisées à concentration de gélatine normale (b), moitié (a) et sans gélatine (c). D'après Yang et al.[128]

IV. Conclusions du chapitre

Le photovoltaïque organique est une technologie relativement jeune et prometteuse. Toutefois, certaines barrières restent à franchir pour assister à un véritable développement industriel. Le vieillissement rapide des cellules représente une de ces barrières, et le PEDOT:PSS a été identifié comme un facteur principal de ce vieillissement. Comme il a été montré dans ce chapitre, l'essor des matériaux inorganiques comme couches d'interface est important, pour le transport des électrons, mais également pour le transport des trous. Les oxydes de métaux de transitions sont largement utilisés à cet effet avec principalement les oxydes de molybdène, de vanadium, de tungstène et de nickel. Des matériaux non oxydes ont également été développés pour le transport de trous, comme des composés cuivrés (CuSCN, CuI, CuS) ou encore le sulfure de molybdène.

Les méthodes de dépôt d'une couche inorganique de transport de trous peuvent être classées en deux catégories : les voies sous vide et les voies liquides. Les premières permettent la formation de couches d'excellente qualité mais à un coût très élevé. Les secondes ont été davantage explorées, notamment car leur coût est en général plus faible. Parmi elles, deux catégories sont distinguables. La première est le dépôt communément appelé sol-gel, directement à partir de précurseurs du matériau en solution, qui requiert alors un ou plusieurs traitements pour donner le matériau souhaité. Dans la seconde, le matériau, préalablement synthétisé, est déposé en couche mince via une dispersion de nanoparticules. Dans cette méthode, le film est alors directement formé et ne nécessite pas forcément d'étape supplémentaire de mise en forme. L'avantage de cette deuxième méthode est très fort dans une optique de gain de temps et de coût dans un procédé de fabrication de cellules.

Les raisons qui ont poussé ces travaux vers l'oxyde de tungstène et le thiocyanate de cuivre ont été évoquées précédemment (II.5). Comme vu dans les travaux antérieurs, la synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène est aisée, notamment dans l'alcool benzylique où elle mène à l'obtention de nanoplaquettes de taille inférieure à 50 nm. De plus, il semble possible d'incorporer facilement d'autres atomes dans ces particules d'oxyde de tungstène dans le but de les doper, et ce, en ajoutant simplement un précurseur du dopant dans la solution. Le but est de modifier une des propriétés du matériau (conductivité, travail de sortie...) afin d'améliorer les performances en

dispositif. Pour le thiocyanate de cuivre, la synthèse de nanoparticules à partir de précurseur en solution semble plus difficile et un soin particulier est à apporter à l'inhibition de la croissance.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

I. Obtention de nanoparticules

I.1 Synthèse d'oxyde de tungstène

I.1.1 Principe de la synthèse micro-onde et appareil

La gamme de fréquence sur laquelle sont définies les micro-ondes se situe entre 300 MHz et 300 GHz. L'ordre de grandeur de l'énergie associée au photon micro-onde est donc compris dans l'intervalle [10^{-6} eV ; 10^{-3} eV]. Ces énergies sont bien trop faibles pour casser les liaisons covalentes (de l'ordre de l'électron volt) ou même les liaisons hydrogènes. Les micro-ondes ne peuvent donc pas être la cause directe de réactions chimiques. En revanche, elles constituent un très bon outil de chauffage des solutions. Le champ électrique appliqué va imposer un alignement des dipôles ou des ions dans la solution et les oscillations de ce champ provoquent des réalignements permanents. Les pertes diélectriques qui en résultent ainsi que les frictions à l'échelle des molécules vont être responsables de l'élévation de température dans la solution. L'efficacité du chauffage dépend fortement des propriétés diélectriques du solvant et de sa capacité à se polariser sous l'action du champ. L'avantage d'un tel chauffage est que les ondes se propagent instantanément dans la solution et provoquent un chauffage volumique, homogène dans toute la solution. Cela réduit fortement les gradients de température qui peuvent exister dans le cas de chauffages résistifs ou inductifs.

Dans le cadre de ce travail, le générateur de micro-ondes est un Sairem Miniflow 200SS, utilisé à la fréquence de 2,45 GHz. La puissance maximale de l'appareil de 200 W. La température est enregistrée via une fibre optique protégée dans un fin tube de verre.

I.1.2 Produits utilisés

L'hexachlorure de tungstène (WCl_6 , pureté > 99,9%) et l'alcool benzylique anhydre ($BnOH$, pureté > 99,8%) ont été stockés dans une boîte à gants en atmosphère inerte, à teneur en vapeur d'eau contrôlée (< 10 ppm), dans laquelle les solutions ont été préparées. Les produits ont été utilisés comme reçus. Pour les synthèses de dopage de l'oxyde de tungstène par du titane, le précurseur utilisé est l'isopropoxyde de titane (pureté 99,999%). Ce produit liquide est également stocké en boîte à gants et est dilué dans de l'alcool benzylique à une concentration massique de 0,717 % (0,717 est le rapport des masses molaires des précurseurs Titane/Tungstène). Le lavage des échantillons est effectué dans de l'éthanol absolu (99,9 %) provenant de Carlo Erba. L'ensemble des autres produits provient de Sigma-Aldrich.

I.1.3 Protocoles expérimentaux

Dans une expérience type, 1 g de WCl_6 est dissous dans 25 mL (26,1g) d'alcool benzylique. L'échantillon est agité quinze minutes jusqu'à ce que sa coloration devienne bleue. Il est alors chauffé par micro-onde jusqu'à 130°C à pression ambiante. La température maximale est atteinte en l'espace de 70 à 100 secondes puis l'échantillon est maintenu à cette température. Le temps total de ce procédé est de 20 minutes. L'échantillon est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante puis est lavé. L'étape de lavage consiste à centrifuger la solution pour séparer le surnageant du reste de l'échantillon. Le liquide est alors retiré et le dépôt est dispersé dans de l'éthanol absolu par application d'ultrasons. Ce processus est répété trois fois. Après le dernier lavage, le dépôt est de nouveau dispersé dans l'éthanol absolu et laissé à reposer pendant une nuit. Si les nanoparticules formées semblent être stables en solution (voir chapitre 3), certains sous-produits de la synthèse ont précipité au fond du flacon. Il est alors très aisé de les séparer de la solution colloïdale. La concentration de nanoparticules dans l'éthanol est alors ajustée à 2,5 % en masse, ce qui est vérifié par la réalisation d'extraits secs.

La sonde à ultrasons utilisée pour disperser les nanoparticules dans le solvant est une Branson Sonifier 250 équipée d'une sonde de 5 mm de diamètre. La suspension est exposée aux ultrasons pendant une durée d'une minute et à puissance entre 5 et 10 % du maximum.

Pour la préparation de poudre (pour la réalisation de diffractogramme DRX sur poudre par exemple) ou pour la réalisation d'extraits secs, la solution est laissée à sécher dans une étuve à 60°C durant une nuit.

Pour la réalisation de recuit à plus haute température, un four tubulaire (1100°C - Nabertherm) est utilisé. La poudre préalablement séchée en étuve est recuite à 200°C ou 400°C en chauffant à $200^\circ\text{C}/\text{h}$ puis en maintenant la température de consigne pendant deux heures. Le recuit est systématiquement effectué sous un flux d'air ($100\text{L}/\text{h}$).

I.2 Synthèse de nanoparticules de thiocyanate de cuivre

Les produits suivants ont été obtenus à l'état de solide et ont été dissous dans de l'eau distillée ultra pure pour préparation de solution initiale : hydroxylamine chlorhydrique ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pureté 99%) à 0,1 mol/L et thiocyanate de potassium (KSCN , pureté 99%) dissous à 0,2 mol/L. De l'acide chlorhydrique concentré (HCl , 37% en masse, soit environ 12 mol/L) a été dilué pour obtenir une solution à 0,1 mol/L. Des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu^{2+}) (CuO) (taille < 50 nm) ont été utilisées comme précurseur. De la gélatine de type A est utilisée, son rôle sera détaillé ultérieurement. Tous les produits proviennent de Sigma-Aldrich.

Le protocole est très similaire à ce qui est décrit dans la littérature (voir chapitre 1). Dans une expérience classique, 200 mg de particules d'oxyde de cuivre sont dispersés dans 50 mL d'eau et maintenus sous une agitation vigoureuse constante. 2,5 g de gélatine sont alors introduits dans le mélange qui est porté à 50°C . 15 mL de la solution de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ sont alors ajoutés, puis 15 mL de la solution de KSCN . Le mélange réactionnel est chauffé à 50°C pendant 2 heures, durant lesquelles le pH est maintenu entre 4 et 5 avec la solution d' HCl .

Après réaction, la solution est conservée à 30°C (pour éviter que la gélatine ne fige le système) et est centrifugée à cette même température. Le surnageant est retiré et le précipité est dispersé dans l'eau afin de les débarrasser de la gélatine et des ions présents en solution. Cette opération est répétée trois fois.

I.3 Préparation de nanoparticules de thiocyanate de cuivre par broyage

Lors du broyage de particules, une énergie importante est nécessaire pour casser les liaisons covalentes. Le broyage consiste à fournir une énergie mécanique suffisante par l'intermédiaire de chocs violents permettant de réduire la taille des particules, comme par exemple la technique du « ball milling » employée dans ce travail. Cette approche est qualifiée de top-down (par opposition aux approches dites bottom-up). Différentes lois indiquant l'énergie à fournir pour fracturer des particules ont été proposées dans la littérature, mais ne s'appliquent pas à des particules de tailles inférieures à la dizaine de micromètres [132], sauf si un additif, par exemple un tensioactif, est ajouté. La littérature semble cependant indiquer qu'il est d'autant plus difficile de casser une particule qu'elle est petite. De ce fait, un nouveau protocole a été développé dans le cadre de cette étude.

Dans une expérience classique, 2,5 g de poudre micrométrique de CuSCN sont placés dans un bol de broyage de 25 mL, ainsi que 22,5 g de solvant. La poudre de CuSCN utilisée a été achetée auprès de Sigma-Aldrich est utilisée comme reçue. Sont ajoutés également 100 g de billes de broyage. Les parois intérieures du bol de broyage, ainsi que les billes, sont en zircone stabilisée (oxyde de zirconium dopé à l'yttrium Y- ZrO₂). Le broyage, quelle que soit sa durée, est une succession de cycles de cinq minutes de broyage et cinq minutes de repos, dans le but d'éviter tout échauffement trop important au sein du bol. A chaque reprise du broyage le sens de rotation est inversé par rapport à la précédente période de broyage. Par convention, dans le cadre de ce travail, le temps effectif de broyage est la moitié du temps total annoncé. Les paramètres qui ont varié au cours de cette étude sont le diamètre des billes de broyage, la durée, le solvant ainsi que la vitesse de rotation du broyeur. Le Tableau 7 rassemble les paramètres cités ci-dessus et fait apparaître les différentes variations qu'ils ont subies. Les paramètres soulignés sont restés fixes au cours de l'étude. Ils sont également rappelés dans ce tableau et seront valables dans toute la suite.

Tableau 7. Paramètres de broyage et leur modification durant cette étude

Paramètres	Valeurs
<u>Ratio des masses</u>	Billes / Solvant / Poudre : 100 g / 22,5 g / 2,5 g
Temps	Temps total variable : de 0,5 à 12h
Solvant	Isopropanol, Ethanol
Vitesse de rotation du bol de broyage	100, 200, 300 et 500 tours/min
Diamètre des billes de zircone	0,5 ; 1 et 2 mm

II. Techniques de caractérisation des particules

II.1 Diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X est effectuée à partir d'un dispositif D8 Advance Brüker utilisant un goniomètre θ - 2θ selon le montage de Bragg-Brentano, ainsi qu'un tube à rayons X (anode) au cuivre et un détecteur rapide LynxEye, sans monochromateur. Cela signifie que le signal est donné par les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. La mesure est effectuée à une tension de 40 kV et un courant de 30 mA.

Pour les expériences classiques effectuées dans cette étude, les échantillons sous la forme de poudres, sont déposés sur une coupelle et le balayage en 2θ s'effectue entre 10° et 70° , avec un pas de $0,05^\circ$, le temps de détection par pas étant de 1 seconde. A partir de ces mesures, des diffractogrammes sont obtenus, représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence 2θ . Le logiciel utilisé pour analyser les diffractogrammes est le logiciel EVA, fourni par Brüker. La base de données utilisée est la base PDF4 de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des spectres de référence utilisés dans cette étude pour identifier les phases cristallines.

Tableau 8. Références PDF4 des spectres utilisés pour identifier les phases cristallines

Composition chimique	Système cristallin	Numéro de référence PDF4
$WO_3 \cdot H_2O$	Orthorhombique	00-043-0679
W	Cubique	00-004-0806
WO_3	Cubique	00-041-0905
WO_3	Triclinique	04-005-4301
CuSCN	Orthorhombique (α -CuSCN)	00-029-0582
CuSCN	Rhomboédrique (β -CuSCN)	00-029-0581
CuO	Monoclinique	00-048-1548

Outre la structure cristalline, il est également possible d'obtenir une estimation de la taille (D) des zones cristallines à partir du diffractogramme. Cette méthode est basée sur le fait que la diminution de la taille des grains entraîne un élargissement des pics. Le résultat obtenu donne une taille moyenne dans la direction perpendiculaire au plan qui diffracte. Pour obtenir cette taille, il faut suivre un protocole particulier. Il faut d'abord, en utilisant le logiciel EVA, ôter le bruit de fond, ainsi que la contribution $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Enfin, la largeur à mi-hauteur est extraite du signal épuré. Elle permet d'obtenir la taille D en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

K est un coefficient correctif sans unité qui sera pris égal à 0,9 ; λ est la longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=0,15406$ nm) ; θ l'angle de diffraction de Bragg, exprimé en radian et β la largeur corrigée du pic due au défaut de l'optique expérimentale, calculée selon le profil Lorentzien ou Gaussien des raies de diffraction. Un profil pseudo-Voigt intermédiaire entre les deux précédents

est également souvent utilisé. Respectivement, β prendra les valeurs $\beta_{exp}-\beta_{instr}$ et $\sqrt{(\beta_{exp}^2 - \beta_{instr}^2)}$ où β_{exp} est la largeur à mi-hauteur obtenue expérimentalement et β_{instr} l'élargissement instrumental obtenu grâce à une plaque de zircone électrolytique cristalline à gros grains qui sert d'étalon.

II.2 Analyses thermiques

Les analyses thermiques (analyse thermogravimétrique ATG et calorimétrie différentielle à balayage DSC) sont effectuées sur un appareil LabsysTM Evo de Setaram. Une canne comporte deux creusets en alumine : un creuset vide, servant de référence et un creuset contenant l'échantillon à analyser. Cette canne est reliée à une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts, permettant une mesure très précise de la masse de l'échantillon. Deux thermocouples permettent la mesure de la température de l'échantillon et la mesure de la température du four où sont situés les creusets. Une expérience de référence, où le creuset est vide, sans échantillon, sert à faire « le blanc ». Elle est soustraite à la mesure de chaque échantillon pour retirer le fond continu. Les informations recueillies permettent alors d'assurer le suivi de la masse de l'échantillon ainsi que le flux de chaleur en fonction de la température.

Pour les analyses de l'oxyde de tungstène synthétisé, une faible quantité de matière, autour de 50 mg, est utilisée. Une rampe de température de 30°C à 1000°C est appliquée à l'échantillon avec une vitesse de 5 °C/min. Cette rampe est suivie d'un plateau à T=1000°C de 5 minutes, suivi d'une redescente jusqu'à T=30°C à 5 °C/min. Une circulation continue d'argon (20 mL/min) permet d'évacuer les produits dégagés.

II.3 Microscopie électronique

II.3.1 Microscopie électronique à balayage

Les particules synthétisées sont observées au microscope électronique à balayage (Hitachi S-4100) opérant à 30 kV. Cette méthode consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Les électrons réfléchis par la surface permettent une reconstitution de cette dernière sur un écran. L'avantage de la microscopie électronique à balayage est d'observer les échantillons avec une grande profondeur de champ et une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres. Certains clichés ont été obtenus sur un MEB Léo. Ces clichés ont été réalisés par Arnaud Guiot ou Marilyne Roumanie.

L'analyse des clichés pris au MEB est effectuée à partir d'un logiciel (*Comptage de particules v2* développé au laboratoire de réactivité des surfaces de l'UPMC – Paris VI) permettant de remonter à la taille des particules à partir de l'échelle de la photo. Cette taille est obtenue en mesurant, en nombre de pixels, la plus grande dimension des particules. La conversion des pixels en nanomètres est effectuée grâce à la barre d'échelle de l'image.

La préparation des échantillons pour le MEB se fait en déposant sur un substrat, le plus souvent du verre, quelques gouttes d'une solution diluée dans l'eau ou l'éthanol et contenant les

particules à observer. L'évaporation du solvant est facilitée par chauffage à 50°C du substrat sur une plaque chauffante. Pour faciliter la conduction des électrons et ainsi augmenter la résolution, une fine couche de platine (quelques nanomètres) est déposée sur l'échantillon par pulvérisation sous vide.

II.3.2 Microscopie électronique en transmission et méthodes dérivées

Certains échantillons ont été étudiés en microscopie électronique en transmission (TEM) sur un Tecnai OSIRIS opérant à 200 kV. Cette technique est utilisée pour obtenir des images de meilleure résolution spatiale et observer les zones cristallines. La méthode STEM-HAADF (scanning transmission electronic microscope – high angle annular dark-field imaging) est une méthode sensible au numéro atomique (Z) des atomes et permet une cartographie des atomes dans les nanoparticules. Cette technique a été utilisée pour mesurer le dopage du titane dans les nanoparticules d'oxyde de tungstène.

II.4 Spectrométrie de fluorescence X

Toujours pour cette problématique de dopage, le rapport atomique Ti/W des échantillons dopés a été mesuré par spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale (TXRF : Total Reflection X-ray Fluorescence) [133] en utilisant un Rigaku Nanohunter.

Sous l'action d'un faisceau de rayons X, Les électrons des atomes gagnent en énergie et migrent vers des couches plus externes, laissant des couches inoccupées. Des électrons peuvent donc perdre de l'énergie pour repeupler les couches internes. Ces transitions électroniques s'accompagnent d'émissions secondaires de rayons X, c'est le phénomène de fluorescence X. Chaque matériau possédant un spectre d'émission de rayons X particulier, les rayons détectés peuvent alors être attribués à différents éléments atomiques présents dans l'échantillon. Effectuer cette mesure en réflexion totale permet de travailler sur des quantités de matière très petites et des couches minces.

La source de rayons X utilisée est une source de cuivre permettant de détecter les raies correspondant à des énergies inférieures à 8 keV, énergie de la raie K_{α} du cuivre du faisceau incident. Les raies associées au tungstène et au titane sont répertoriées dans le Tableau 9. La détection des éléments est donc effectuée grâce aux raies K_{α} du titane et M_{α} du tungstène, l'énergie des raies L du tungstène étant trop importante pour être détectée via une source cuivre. L'intégration du signal correspondant à la raie K_{α} du titane est effectué automatiquement par le logiciel, alors que la raie M_{α} du tungstène n'est pas dans la base de données ; pour l'obtenir, il faut intégrer le signal sur l'intervalle d'énergie [1,6 keV ; 2,1 keV].

Une goutte d'une solution de $Ti-WO_3$ dans l'isopropanol est déposée sur une lame du substrat et séchée sur une plaque chauffante à 50°C. L'échantillon est alors irradié par un faisceau X faisant un angle de 0,75° par rapport à la surface de l'échantillon pendant une durée de 200 secondes. Le substrat utilisé est une lame de microscope en polyacrylate. Ce matériau a été choisi préférentiellement au verre pour diminuer les risques de pollution chimique par des atomes pouvant parasiter les mesures.

Tableau 9. Raies d'émission secondaire correspondant aux éléments caractérisés par XRF

Élément	Raie	Energie (keV)
Tungstène	L _α	8,396
	L _β	9,670
	M _α	1,775
Titane	K _α	4,508
	K _β	4,932
	L	0,454

III. Techniques de caractérisation des solutions et dépôts

III.1 Diffusion de la lumière

La taille des particules a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS : dynamic light scattering), par un Nano ZS de Malvern Instruments. La méthode est basée sur la mesure du mouvement brownien des particules dans un fluide. Eclairé par un laser ($\lambda=633\text{nm}$), l'échantillon va rétrodiffuser de la lumière dont l'intensité dépendra du coefficient de diffusion des particules D_0 (calculé par l'appareil), qui obéit à la loi de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b T}{3\pi\mu d_h}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, renseignée par l'opérateur, μ la viscosité dynamique du milieu dispersant et d_h est le diamètre hydrodynamique des particules dans le milieu. Le diamètre hydrodynamique prend en compte, en plus du diamètre réel de la particule, une couche de déplétion composée d'ions. Cette couche dépend de la force ionique et de la constante diélectrique du solvant ainsi que de la charge des particules. Le diamètre hydrodynamique est donc susceptible de changer avec le solvant. A noter que la relation de Stokes-Einstein qui est utilisée est valable dans le cas où la particule entraîne complètement la couche de solvant autour d'elle (« stick »). Un autre mode (« slip »), où les particules glissent dans la couche de solvation est parfois utilisée : il faut alors remplacer le $3d_h$ par un $2d_h$. Cette valeur n'a pas forcément une grande importance dans la présente étude puisque les valeurs obtenues en DLS seront surtout utilisées pour comparer qualitativement les échantillons entre eux. Lors de la mesure, l'appareil renvoie également une valeur reflétant les écarts de taille entre particules, sous la forme de l'indice de polydispersité (Pdl) : plus sa valeur est faible, plus la distribution de tailles est faible.

Les échantillons sont préparés à partir d'une solution de nanoparticules, immergée dans un bain soumis à des ondes ultrasonores pendant 5 minutes. Une fraction de cette solution est alors diluée dans le même solvant que la solution mère, placée dans une cuve en PMMA, qui est ensuite mise dans l'appareil pour analyse, à une température de 25°C.

III.2 Potentiel zêta

Une dispersion colloïdale a une durée de vie limitée dans le temps. Elle est en effet soumise à une agglomération des particules, qui sédimentent alors plus rapidement. Ce phénomène, appelé floculation, peut être plus ou moins rapide au sein d'une dispersion. En effet, les particules en suspension sont chargées en surface et les interactions électrostatiques font que les particules se repoussent. De fait, plus les particules sont chargées, plus leur tendance à ne pas flocculer est élevée. La théorie DLVO (mise en place par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) prévoit que la stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction global, le potentiel zêta. Une particule en solution se déplace (mouvement brownien) et entraîne des ions autour d'elle qui bougent également, jusqu'à une certaine distance autour de la particule. Le potentiel à cette distance est appelé potentiel zêta (ζ). L'intensité de ce dernier donne une bonne indication de la stabilité du système. Il est admis qu'une solution est dite stable pour : $|\zeta| > 30$ mV.

Dans cette étude, le potentiel zêta est obtenu par mesure de la mobilité électrophorétique des particules. Un potentiel est appliqué entre deux électrodes immergées dans la solution. Les particules se déplacent vers l'électrode de charge opposée à la leur. La mobilité des particules est mesurée par la vélocimétrie laser (LDV : Laser Doppler Velocimetry). Le potentiel zêta est alors déduit de la mobilité électrophorétique par l'équation d'Henry :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(Ka)}{3\mu}$$

où U_E est la mobilité électrophorétique, ε est la constante diélectrique, ζ le potentiel zêta, $f(Ka)$ la fonction d'Henry et μ la viscosité dynamique.

La mesure est effectuée avec le même appareil que la mesure DLS : il s'agit d'un Nano ZS de Malvern Instruments. Une cuve spécialement conçue pour la mesure du potentiel zêta est utilisée.

III.3 Elaboration des couches de nanoparticules pour les tests optoélectroniques

La formation de couches minces à partir des solutions de nanoparticules préparées précédemment se fait par spin-coating (technique également connue sous le nom d'enduction centrifuge ou plus prosaïquement de tournette) sur un substrat verre/ITO (la provenance et la préparation de ces substrats sont décrites plus bas, voir IV.1). Cette technique mène à des films d'épaisseur proche de 50 nm, qui sont utilisés pour les tests de morphologie et la détermination des propriétés optoélectroniques. Les paramètres utilisés pour ces dépôts sont les mêmes que ceux utilisés pour la fabrication des cellules et qui seront explicités ultérieurement (Tableau 10)

III.4 Morphologie de surface et caractérisation de l'épaisseur

III.4.1 Profilomètre

Un dépôt de la couche à caractériser est rayé à l'aide d'une spatule, ce qui permet de créer une différence de niveau sous la forme d'une marche entre la couche et le substrat. L'épaisseur de la couche est obtenue en effectuant un profil de surface autour de cette marche à l'aide d'un profilomètre. Un stylet est en contact avec la surface et mesure les variations de cette surface. Cette mesure renseigne non seulement sur l'épaisseur, mais également sur la qualité du dépôt pour une zone de balayage de l'ordre de la centaine de micromètres. L'appareil utilisé est un profilomètre KLA-Tencor Alpha Step IQ, balayant la surface à une vitesse de 50 $\mu\text{m/s}$, sur une longueur de 500 μm . La résolution en longueur est de 0,4 μm et de l'ordre du nanomètre en hauteur.

III.4.2 Microscopie à force atomique

La topographie locale des surfaces a été obtenue par microscopie à force atomique (AFM – Atomic Force Microscopy). Le mode utilisé lors de ces études est le mode Tapping™ : une pointe vibrante balaye la surface et les modifications des vibrations de la pointe donnent des informations sur la surface. La surface sondée est un carré de 2 μm de côté. Plusieurs valeurs de rugosité peuvent être obtenues à partir des écarts à la hauteur moyenne : R_a , en prenant la moyenne arithmétique, et R_q , en prenant la moyenne quadratique, celle-ci est celle habituellement fournie dans les publications scientifiques. R_q sera donc la valeur donnée dans cette étude lors de la caractérisation des surfaces. Le logiciel utilisé pour traiter les données et calculer la rugosité est le logiciel libre Gwyddion.

L'appareil utilisé pour les mesures AFM et KPFM (voir plus bas), est un microscope Bruker Dimension ICON (relié à un dispositif d'enregistrement électronique Nanoscope IIIa) placé en atmosphère inerte dans une boîte à gants (teneurs en H_2O et O_2 inférieures à 1ppm). La pointe utilisée est en silicium, recouverte de PtIr (Budget sensors). La fréquence de résonance de la pointe se situe entre 60 et 90 kHz et la raideur vaut 3 N/m.

Les expériences AFM-KPFM ont été réalisées à la Plateforme Nanocaractérisation de Minattec (PFNC) avec l'aide précieuse de Denis Mariolle.

III.5 Mesure des propriétés optiques

Les spectres de transmission des couches minces déposées par spin-coating sur verre ou verre/ITO ont été enregistrés entre 300 nm et 1000 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2600 équipé d'une sphère d'intégration (permettant de mesurer l'intégralité du signal transmis).

III.6 Mesure de la conductivité électrique

La TLM (Transfer Length Method) est une méthode classique de mesure de la conductivité des couches. Pour chaque matériau, un dépôt d'épaisseur connue est effectué sur un substrat isolant (verre) et des plots métalliques sont disposés par évaporation à des distances variables sur le dépôt (Figure 23). Cela permet l'obtention d'une courbe donnant la résistance en fonction de la longueur de matériau sondé. Cette courbe est alors assimilée à une droite (Figure 24), et l'obtention de la résistivité du matériau s'obtient grâce au coefficient directeur, tandis que l'extrapolation à épaisseur nulle donne accès à l'ensemble des résistances de contacts du système (R_c).

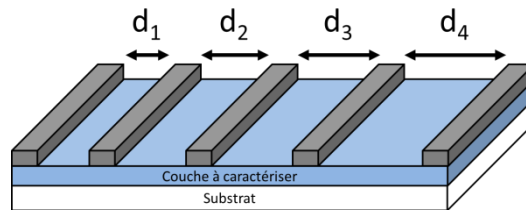


Figure 23. Schéma représentatif d'un empilement classique pour la mesure TLM

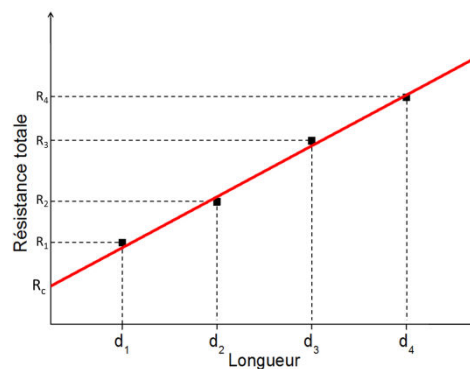


Figure 24. Courbe classique obtenue par TLM

Cette première méthode présentée donne la mesure de la conductivité, parallèlement au plan du dépôt sur des longueurs (entre les plots) de l'ordre du centimètre. Pour des raisons qui seront évoquées dans les chapitres ultérieurs, il peut être intéressant de sonder le matériau sur des longueurs plus faibles et dans sens de l'épaisseur. Pour cela, une méthodologie a été développée dans le cadre de ce travail. Il s'agit de mesurer des résistances pour différentes épaisseurs de matériau. Cette technique est donc plus fastidieuse à mettre en place car nécessite la réalisation d'un dépôt pour chaque épaisseur. L'architecture choisie pour la mesure est similaire à celui d'une cellule complète : sur un substrat verre/ITO, la couche à analyser est déposée puis de l'argent (100 nm) est évaporé sur le dépôt comme montré sur la Figure 25. Comme pour la méthode précédente, il est alors facile de remonter à la conductivité du matériau testé : la loi d'Ohm donne accès à la résistance globale du système à partir de la droite $J=f(V)$ (éq.(1)). R_s dans l'équation (2) est en $\Omega.m^2$; il est en réalité inutile de multiplier J par la surface pour obtenir la résistance en ohms car il faudrait ensuite diviser par cette même surface pour obtenir la conductivité ρ dans l'équation (3). L'équation (4) est juste la relation simple existant entre la résistivité ($\Omega.m$) et la conductivité ($S.m^{-1}$), valeur considérée dans cette étude.

$$(1) \frac{J}{V} = \alpha$$

$$(2) R_s = \frac{1}{\alpha}$$

$$(3) \frac{dR_s}{dh} = \rho$$

$$(4) \sigma = \frac{1}{\rho}$$

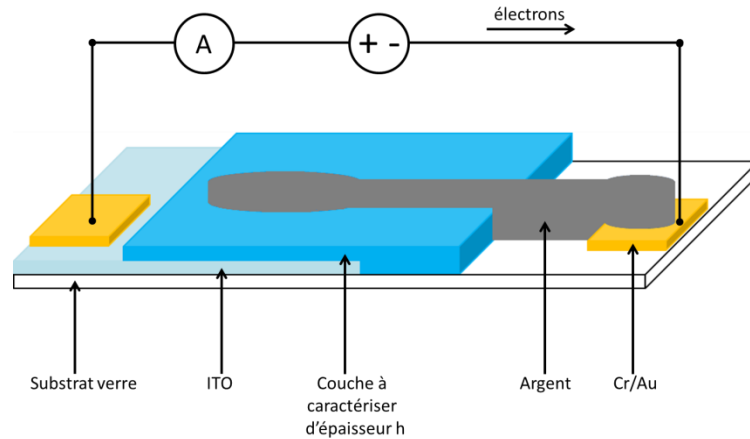


Figure 25. Empilement réalisé pour la mesure de résistance à épaisseur L

Cette méthode nécessite cependant de formuler plusieurs hypothèses, qu'il s'agira de vérifier :

1. La couche recouvre entièrement l'ITO et il n'y a pas de contact direct entre l'ITO et l'argent.
2. L'épaisseur est uniforme sur le dépôt
3. La conductivité est suffisamment faible pour que la surface ne soit pas sous-évaluée par des problèmes de conductivité latérale.
4. Les mesures de résistance de deux couches d'épaisseur distincte doivent être significativement différentes pour valider la valeur de la conductivité obtenue.

III.7 Mesure du travail de sortie

III.7.1 Microscopie à sonde de Kelvin

La mesure des travaux de sortie est effectuée par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM – Kelvin Probe Force Microscopy). Cette méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre la pointe et une portion de surface d'un échantillon. L'utilisation qui en est faite ici est réduite à l'obtention de cette différence de potentiel en des points fixes de la surface. La distance entre la pointe et la surface doit être suffisamment grande pour considérer que la valeur est moyennée et représentative de toute la surface de l'échantillon (ici $d=5 \mu\text{m}$). Cette mesure est effectuée sur deux surfaces de référence (aluminium et ruthénium) dont les travaux de sortie sont connus (respectivement 4,0 eV et 5,1 eV). Cela permet de remonter aux travaux de sortie des autres échantillons dont les différences de potentiel par rapport à la pointe ont été mesurées. Pour chaque

échantillon, y compris les références, trois mesures sont effectuées pour obtenir une moyenne. L'appareil et les conditions d'utilisation sont décrits dans la partie AFM de ce chapitre (III.4.2).

III.7.2 Sonde de Kelvin macroscopique

Le travail de sortie est également mesuré à l'aide d'une sonde de Kelvin macroscopique. Elle permet d'obtenir une mesure moyennée sur une plus grande surface. Cette méthode est avantageuse, notamment si la surface est particulièrement rugueuse. Contrairement à la méthode précédente, la mesure est ici effectuée à l'air. L'appareil utilisé est une Scanning Kelvin Probe (SKP, KP Technology, UK). La surface de référence utilisée est un dépôt de 100 nm d'or (Travail de sortie de l'or : 5,1 eV). Pour chaque mesure, la valeur du travail de sortie est obtenue sur un temps d'acquisition de 60 secondes. La valeur moyenne pour chaque échantillon est calculée à partir de trois de ces mesures.

IV. Cellules solaires organiques

IV.1 Préparation des substrats

Les substrats verre/ITO utilisés pour la fabrication des cellules proviennent de PGO (Iserlohn, Allemagne) et sont garantis comme possédant une résistance surfacique inférieure à 10 Ω /sq. Le fournisseur ayant changé au cours de ces travaux de recherche, d'autres substrats verre/ITO ont été utilisés, provenant de Solems (Palaiseau, France). L'usage de ces derniers est spécifié. Dans le cas contraire, ce sont les premiers qui sont utilisés.

Le substrat brut est entièrement recouvert d'ITO et nécessite d'être gravé 10 minutes à l'acide (mélange HCl/HNO₃ concentré) afin de retirer le matériau conducteur sur un tiers de la surface (le reste étant protégé par un scotch résistant à l'acide). Le substrat est alors rincé, par successivement de l'acétone deux fois, de l'isopropanol deux fois et de l'eau déionisée ultra-pure ($\rho=18,2$ M Ω .cm) trois fois. Chaque lavage est effectué sous traitement ultrasonore pendant cinq minutes. Le substrat est ensuite séché à l'étuve à 180°C pendant deux heures. Des contacts métalliques à base de chrome et d'or sont évaporés (10 nm de chrome puis 40 nm d'or). Le substrat subit alors un traitement UV-ozone pendant 30 minutes, permettant d'augmenter l'adhésion de la première couche déposée sur la surface.

IV.2 Solutions

IV.2.1 Couche active

Les polymères de la couche active sont reçus sous forme solide : le P3HT ainsi que le PC₆₀BM sont produits par Merck (Darmstadt, Allemagne). L'ortho-dichlorobenzène anhydre (pureté \geq 99%) provient de Sigma-Aldrich.

La solution permettant le dépôt de la couche active est préparée en pesant dans un flacon 26 mg de P3HT auxquels sont ajoutés 15,6 mg de PC₆₀BM (ratio massique P3HT/PC₆₀BM : 1/0,6). Ces deux polymères sont alors dissous dans 1 mL d'ortho-dichlorobenzène. Cette solution est agitée à

T=50°C durant au moins une nuit entière et habituellement maintenue dans cet état jusqu'à 1h avant le dépôt.

IV.2.2 Couche de transport de trous

Les polymères PEDOT:PSS utilisés comme couche de transport de trous (HTL), sont reçus en solution et utilisés tels quels. Dans le cas d'une structure standard, le PEDOT:PSS est du PH500, provenant de Baytron-P. Dans le cas d'une structure inverse, la solution est achetée auprès d'Heraeus (Clevios HTL Solar, n° de lot 393). Pour rappel, les schémas des structures sont disponibles en Figure 6.

La préparation des solutions de nanoparticules d'oxyde de tungstène et de thiocyanate de cuivre, obtenues dans le cadre de ce travail, a été détaillée plus haut (solutions à 2,5% en masse).

IV.2.3 Couche de transport d'électrons

L'éthanol absolu (pureté $\geq 99,8\%$) et la solution mère d'oxyde de zinc en solution dans l'éthanol (40% massique) proviennent de Sigma-Aldrich. Le TiO_x utilisé dans cette étude provient de l'institut des matériaux de Nantes (IMN) [134]. Il est reçu en solution dans un mélange de propylène carbonate et de propylène glycol à 0,05 mol/L. Cette solution est dialysée pour obtenir une solution de TiO_x à 0,025 mol/L dans l'éthanol, utilisée pour les dépôts.

Pour le dépôt de la couche de transport d'électrons en structure inverse, une solution de nanoparticules d'oxyde de zinc est utilisée. Elle est préparée à partir d'une solution mère à 40% en masse dans l'éthanol, provenant de Sigma-Aldrich. Elle est diluée 20 fois en volume par ajout d'éthanol absolu pour obtenir la solution utilisée ensuite pour le dépôt (concentration massique autour de 3,1 %).

IV.3 Procédés d'élaboration des cellules organiques

IV.3.1 Techniques de dépôt

Sauf modifications inhérentes à une expérience en particulier, les protocoles qui suivent sont habituellement mis en œuvre pour la fabrication des cellules organiques. Il est à noter que pour les couches qui ne sont pas issues de matériaux synthétisés dans cette étude, les paramètres de dépôts sont ceux utilisés par l'équipe du laboratoire des modules photovoltaïques organiques de l'INES.

Deux modes de dépôts sont à différencier :

- Le spin-coating pour les solutions. Pour les couches dont les paramètres de dépôt ne varient pas selon les expériences, ces paramètres sont récapitulés dans le Tableau 10. Lorsqu'il est indiqué que les dépôts sont effectués en atmosphère inerte, cela signifie qu'ils ont eu lieu en boîte à gants MBraun, dont l'atmosphère est contrôlée en H_2O (<1ppm) et en O_2 (<100ppm). La tournette utilisée à l'air est une Süss Microtec Delta 10+. En atmosphère inerte, il s'agit d'un G3P-8 Spincoat, Cookson Electronics Equipment.
- L'évaporation sous vide : le dépôt de l'électrode métallique est effectuée par la technique d'évaporation sous vide dans un bâti RIBER placé en atmosphère inerte qui lors de l'évaporation, descend à une pression autour de $3,0 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Tableau 10. Paramètres de dépôts des couches par spin-coating pour les produits utilisés dans le cadre de cette étude

Couche	Atmosphère du dépôt	Etape	Vitesse (tours/min)	Accélération (tours/min/s)	Durée (s)	Recuit (T,t,atm)
P3HT :PCBM	Inerte	1	1500	500	40	140°C
		2	2000	500	40	10', N ₂
NP inorganiques en standard	Air	1	2000	500	40	150°C 30', air
NP inorganiques en inverse	Inerte	1	2000	500	40	Variable
PEDOT:PSS en standard	Air	1	3000	430	23	180°C
		2	4000	200	25	30', N ₂
PEDOT:PSS en inverse	Air	1	2500	500	23	140°C
		2	3500	300	25	10', N ₂
ZnO NP	Air	1	1000	500	60	140°C
		2	2000	500	30	5', air [73]
TiO _x	Inerte	1	2000	500	30	120°C, 5', N ₂

IV.4 Mesure des performances photovoltaïques

La réponse en courant des cellules solaires (éclairées ou non) à une tension (sur l'intervalle [-1 V ; 1 V]) a été enregistrée par un Keithley SMU 2400. L'éclairement des cellules a été assuré par un simulateur solaire Oriol Newport SP94043A avec une lampe au Xénon. Cette source fournit un éclairement de 100 mW.cm⁻² reproduisant le spectre solaire AM1.5G. L'écart à ce spectre est régulièrement mesuré et n'excède pas les 5% entre 300 nm et 1100 nm. Il est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre AECUSOFT, Flashspec. En plus de cela, une vérification quotidienne de la puissance fournie est effectuée en utilisant une cellule solaire en silicium monocristallin, calibrée au Fraunhofer Institut (Freiburg, Allemagne).

Les grandeurs caractéristiques des cellules solaires sont extraites des courbes J=f(V) mesurées. Elles incluent le rendement, la tension de circuit ouvert (Voc), la densité de courant en circuit fermé (Jsc), le facteur de forme (FF) ainsi que les résistances série et de shunt (Rs et Rsh). Leur signification et leur moyen d'obtention ont été décrites dans le premier chapitre. Ces valeurs ont été mesurées en boîte à gants à température ambiante.

Les résultats de caractérisation photovoltaïque des cellules fabriquées suivent un certain formalisme. Les dépôts étant effectués selon un procédé de laboratoire, il n'est pas à exclure que certaines cellules ne soient pas fonctionnelles et qu'il y ait une certaine dispersion des valeurs. Ainsi, pour une étude donnée (variation de la température de recuit, de l'épaisseur de couche, etc...), chaque condition est répétée sur un minimum de six cellules (trois substrats de deux cellules). Les valeurs regroupées dans les tableaux récapitulatifs sont les moyennes des valeurs obtenues, d'où ont été ôtées les valeurs aberrantes et les cellules non fonctionnelles (en court-circuit). Le but est d'avoir une valeur représentative pour chaque condition testée. Le nombre de cellules prises en compte dans le calcul de la moyenne est mentionné dans chaque tableau. Dans le même temps sont préparées des cellules, dites de référence, utilisant comme matériau de transport de trous le PEDOT:PSS. Cela permet de vérifier si la fabrication des autres couches s'est correctement déroulée

et permet aussi de situer les performances obtenues avec les matériaux testés relativement au matériau standard.

Les tableaux rassemblant les valeurs moyennes des performances photovoltaïques seront accompagnés de courbes représentant la densité de courant en fonction de la tension (dites courbes $J(V)$). Pour chaque condition, ces courbes ne seront pas obtenues en moyennant l'ensemble des courbes des cellules mesurées mais par le choix arbitraire d'une courbe représentative de chaque condition.

IV.5 Méthodologie des études de vieillissement

Comme mentionné dans le chapitre précédent, il existe un certain nombre de méthodes différentes de vieillissement. Se pose alors la question des paramètres à privilégier lors de cette étude. L'évolution des performances dans le temps sans éclairement, à l'air ou en atmosphère inerte, semble avoir montré les limitations du PEDOT:PSS (cf. chapitre I - II.4), notamment du fait de sa grande hygroscopie. Il semblerait donc bien plus intéressant et audacieux de se pencher sur l'évolution des performances sous éclairement.

Dans cette étude, il ne s'agit pas de mettre en place des tests très poussés de dispositifs complets (avec encapsulation et connectique de sortie). De manière assez simple, il est possible, au LMPO, de suivre le vieillissement de cellules éclairées sur un intervalle de temps significatif en boîte à gants. Les cellules ne sont donc pas encapsulées, mais sont très peu en contact avec l'oxygène (100 ppm) ou l'eau (<10 ppm).

- Le simulateur solaire est de marque KHS
- Huit cellules peuvent être mises à vieillir en même temps sous une lampe Osram HMI 575 W dont l'intensité lumineuse est mesurée par un pyranomètre.
- Un ventilateur permet de maintenir une température inférieure à 50°C lors du vieillissement
- Les courbes $J=f(V)$ sont obtenues comme décrit précédemment, et mesurées cellule par cellule automatiquement
- Pour suivre l'évolution dans le temps, une mesure de la caractéristiques $J=f(V)$ est effectuée toutes les quinze minutes.

Chapitre 3 : Oxyde de tungstène

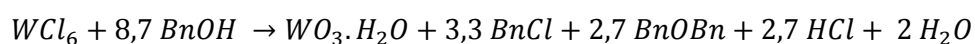
I. Synthèse de nanoparticules

I.1 Rappels sur la synthèse et premières observations

I.1.1 Avant-propos sur la synthèse

Comme déjà présenté dans la partie bibliographique, le premier matériau inorganique choisi dans ce travail pour jouer le rôle de couche de transport de trous est l'oxyde de tungstène. Ses propriétés optoélectroniques ainsi que sa faible toxicité comparée aux autres oxydes de métaux de transition le rendent attractif pour un développement à l'échelle industrielle. De plus, sa mise en œuvre à l'échelle nanométrique est facile et démontrée.

La synthèse de l'oxyde de tungstène choisie est solvothermale : le précurseur métallique, WCl_6 , réagit avec le solvant lorsque le mélange est chauffé. La réaction se décompose en plusieurs étapes [103] : des réactions d'échanges de ligands se produisant lors de la dissolution du précurseur métallique et la formation du solide et des liaisons covalentes W-O-W. Ces réactions ont été décrites en détail précédemment (chapitre 1 - III.1.3). La réaction bilan est toutefois rappelée ci-dessous. Elle prévoit la formation de tungstite (oxyde de tungstène hydraté).



I.1.2 Considérations chromatiques

L'hexachlorure de tungstène WCl_6 est une poudre noire qui s'oxyde très rapidement à l'air en $WOCl_2$, de couleur jaune. C'est une raison pour laquelle il convient de le stocker et de le manipuler en boîte à gants. Lors de sa dissolution dans l'alcool benzylique, de nombreuses variations de couleurs sont observées, la solution virant du rouge pour aller jusqu'au bleu. Ces changements de couleurs peuvent être attribués à deux phénomènes : les réactions d'échanges de ligands qui modifient l'environnement de l'ion métallique et la réduction du cation métallique (formation de WCl_4). Ces échanges sont néanmoins très rapides et donc difficilement quantifiables par une technique analytique précise [103]. Le traitement micro-onde modifie la solution : bleue translucide, elle devient vert-bleue opaque. La perte de transparence traduit le passage d'un état de complexes d'échelle moléculaire à un état de réseaux covalents, d'échelle particulaire, qui diffuse davantage.

I.1.3 Chauffage et température

Le chauffage de la solution est rapide et la température de consigne, 130°C, est atteinte en 100 secondes au maximum. Le système est alors régulé pour maintenir la température à cette valeur. Une courbe classique de régulation de la température avec ajustement de la puissance est présentée en Figure 26.

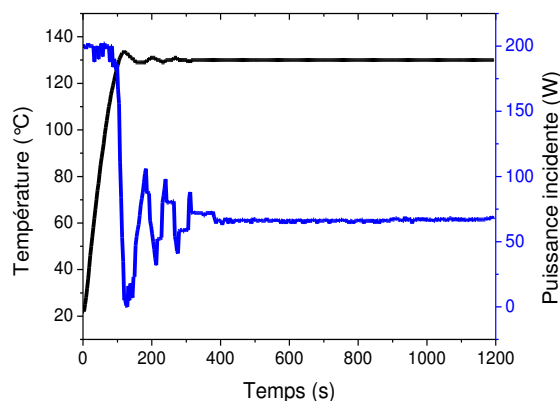


Figure 26. Suivi de la température lors du chauffage par micro-ondes. Courbe noire : température. Courbe bleue : puissance

D'autres températures plus élevées ont été testées. Cependant, à partir de 150°C et au bout que quelques minutes, un fort dégagement gazeux est observé ainsi qu'une réaction parasite qui fige le système, ce qui empêchait la récupération des nanoparticules. Ceci a déjà été mentionné dans la littérature pour les systèmes ouverts à pression atmosphérique [106] et est attribuable à une polymérisation de l'alcool benzylique [135]. Toutes les synthèses d'oxyde de tungstène réalisées dans le cadre de ce travail sont donc effectuées à 130°C.

I.1.4 Structure cristalline et présence de sous-produits

I.1.4.1 Observations

Lors de la première centrifugation post-réaction, le surnageant semble, de visu, transparent, ce qui laisse à penser que l'ensemble du précurseur métallique a réagi. Les particules sont récupérées en fond de tube. Toutefois, une coloration noire est observée au sein du dépôt vert foncé, ce qui suggère la création de sous-produits non attendus lors la réaction (Figure 27 - B).

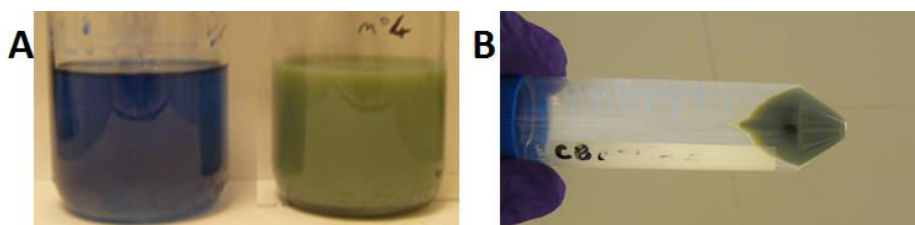


Figure 27. A. Solutions avant et après réaction. B. Après centrifugation, des sous-produits sont observés

1.1.4.2 Diffraction de rayons X et séparation des sous-produits

Une fois lavée à l'éthanol et séchée à l'étuve, la poudre issue de la synthèse micro-onde et récupérée par centrifugation est analysée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme associé est disponible en Figure 28. La phase principale formée lors de cette réaction est l'oxyde de tungstène hydratée $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comme le prévoit la littérature [102], [103], [106]. La grande largeur des pics associés à cette phase suggère une taille de zones cristallines nanométriques. Ces considérations seront plus amplement détaillées ultérieurement.

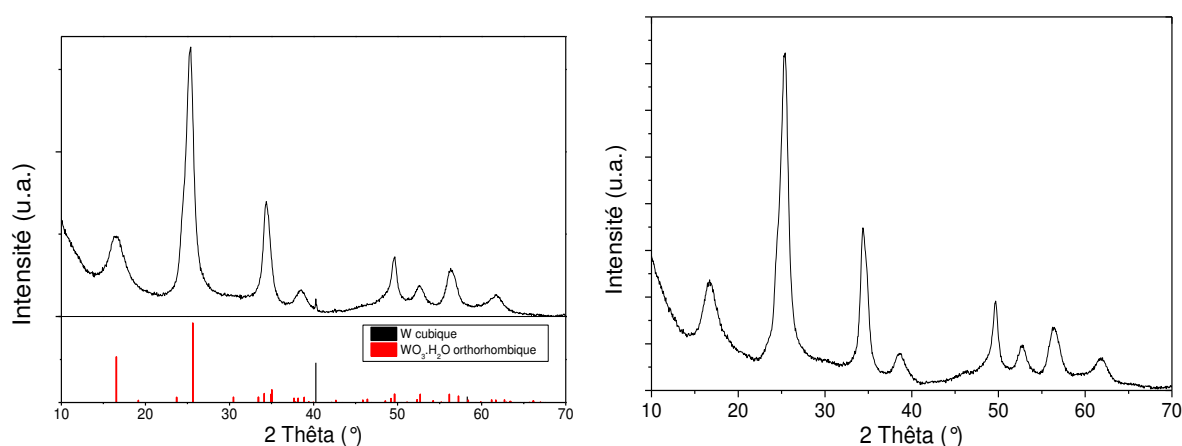


Figure 28. A gauche : diffractogramme RX effectué sur la poudre séchée sans séparation. En rouge, les raies associées au $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombique. En noir, les raies correspondant au W cubique. A droite : poudre obtenue après séparation du métal du reste de la solution

Outre le $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une deuxième phase, dont les pics sont nettement moins intenses, est observée. Ceci confirme les observations précédentes supposant la présence d'un produit indésirable. Ces pics sont attribuable à du tungstène métallique. Du métal a donc été formé au cours de la réaction. Il est possible que cela résulte de l'effet réducteur de l'alcool benzylique. Cette réaction secondaire n'est pas mentionnée dans la littérature. Cependant, dans la publication originelle de Niederberger et al. [102] un très léger pic traduisant la présence de tungstène métallique semble visible à $40,5^\circ$ sur le diffractogramme.

Pour vérifier si du tungstène métallique n'est pas déjà présent dans le réactif, celui-ci a été passé en DRX, la préparation a été faite en boîte à gants et l'échantillon a été protégé par du kapton, permettant d'empêcher le contact avec l'air (Figure 29). Hormis des pics attribuables au kapton (pics larges), seuls ceux du WCl_6 (pics fins) sont distinguables, aucune trace de tungstène métallique ne semble présente dans le produit initial. Comme vu précédemment (chapitre 1), le mécanisme de dissolution du WCl_6 dans l'alcool benzylique fait intervenir la réduction partielle du sel métallique pour former l'oxychlorure WOCl_4 . Il n'est pas exclu qu'une partie du précurseur soit réduite jusqu'à l'état d'oxydation zéro : W (apparition de particules métalliques).

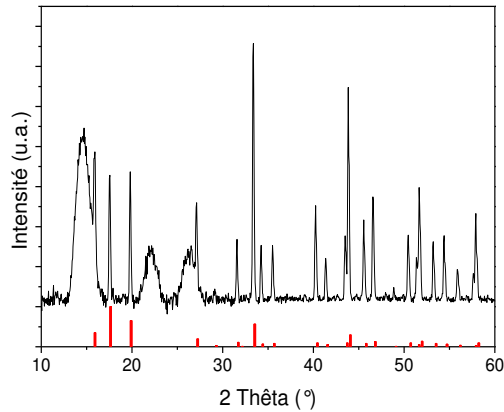


Figure 29. Diffractogramme RX du précurseur WCl_6 protégé par du kapton. En rouge : les pics correspondant au WCl_6 rhomboédrique

La présence de tungstène métallique dans la couche mince peut être préjudiciable car le métal est susceptible de faire perdre la polarité de la cellule et de créer des courts-circuits. Il est donc important de l'enlever. Pour ce faire, est utilisé le fait qu'après le premier lavage et la dispersion dans l'éthanol par traitement ultrason, le tungstène métallique sédimente rapidement par rapport aux nanoparticules de tungstite et est facilement séparé du reste de la solution. Une vérification par DRX, comme disponible en Figure 28, montre l'absence de métal après cette opération, dans les limites de détection de la méthode par DRX.

I.2 Influence de la concentration en précurseur sur la formation des particules

Pour bien maîtriser le protocole utilisé ici, il peut être intéressant de faire varier des paramètres de synthèse pour voir leur influence sur les particules (en termes de taille, d'aspect, de contamination...). Il a été mentionné précédemment (I.1.3) que pour des températures supérieures à 150 °C, un dégagement gazeux et une réaction parasite étaient observés. La possibilité de faire varier ce paramètre est donc assez limitée. En revanche, l'étude de l'influence de la concentration paraît tout à fait abordable. C'est pourquoi plusieurs solutions ont donc été préparées, avec à chaque fois une concentration en précurseur métallique différente. Quatre concentrations ont été testées : 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L et 0,15 mol/L (mol/L sera parfois simplifié en M). La température de synthèse et la durée de chauffage sont les mêmes pour chaque expérience (130°C et 20 min).

I.2.1 Influence sur la structure cristalline

Les diffractogrammes correspondant aux différentes concentrations en sel métallique sont regroupés en Figure 30. Malgré la faible température et la courte durée de synthèse, l'intensité des pics de diffraction est relativement importante (rapport signal sur bruit élevé), traduisant une bonne cristallinité des particules. Comme noté précédemment, l'importante largeur des pics indique que les

zones cristallines sont de taille nanométrique. Le pic à 16° , correspondant au plan de diffraction (020) semble plus large que les autres, ce qui suggère une taille inférieure dans cette direction. En appliquant la formule de Debye-Scherrer (voir Chapitre 2 -II.1) au premier pic à 16° , une taille grain entre 4 et 6 nm est obtenue. Pour pouvoir calculer la taille cristalline associée au pic à 25° (111), il faut d'abord le déconvoluer de celui à 24° (120). Les données obtenues sont collectées dans le Tableau 11. La taille associée au second pic est, quel que soit l'échantillon, deux fois plus importante que pour le pic à 16° et varie entre 8 et 12 nm. Précédemment, la structure de la tungstite avait été détaillée (Figure 18) : la direction associée à ce pic de diffraction correspond à l'empilement des feuillets de $WO_3 \cdot H_2O$. Ainsi, ces mesures confirment que la taille des cristallites est, comme attendue, nanométrique. Aussi, la taille des zones cristallines apparaît donc plus petite dans le plan perpendiculaire aux feuillets (020). Cependant, la formule de Debye-Scherrer fournit un résultat approximatif. La méthode de Rietveld, qui n'était pas disponible au DTNM, aurait pu permettre une plus fine analyse.

Les pics situés au-delà de $2\theta=30^\circ$ ne seront pas ou peu discutés. Ces pics sont en fait formés de plusieurs raies de diffraction, d'où leur grande largeur et ne peuvent servir pour l'évaluation de la taille.

Tableau 11. Taille des cristallites mesurées sur deux pics à l'aide de la formule de Debye-Scherrer

Concentration	Taille de grains (nm)	
	D_{020}	D_{111}
0,025 M	3,8	7,7
0,050 M	5,3	11,4
0,10 M	5,3	11,1
0,15 M	5,9	12,1

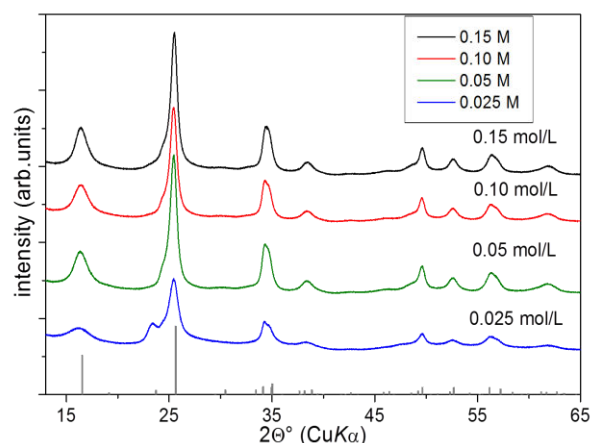


Figure 30. Diffractogrammes RX obtenus à différentes concentrations en précurseurs

La variation observée, pour les deux pics, semble indiquer que la taille des cristallites augmente avec la concentration en précurseur métallique. Il est également intéressant de noter que le pic correspondant à la direction de diffraction (120) à 24° apparaît pour l'échantillon à concentration en précurseur la plus faible alors qu'il est n'est visible que sous la forme d'un épaulement aux autres concentrations. La comparaison avec les tailles observées par d'autres

techniques peut s'avérer utile pour tenter d'expliquer ce phénomène (I.2.2.2). Pour aller plus loin dans l'interprétation, d'autres techniques de mesures sont utilisées ci-après pour caractériser la taille des particules.

I.2.2 Taille et morphologie

I.2.2.1 Morphologie

L'observation des nanoparticules par microscopie électronique à balayage révèle que les particules se trouvent sous forme de plaquettes (Figure 31), comme prévu par la littérature [102]–[104], [106] et ce quelle que soit la concentration. Cette morphologie est particulièrement visible pour l'échantillon à faible concentration (0,025 mol/L) où le rapport longueur/épaisseur semble plus important que pour les autres échantillons. Cette morphologie particulière peut expliquer les différences de tailles cristallines observées par DRX (Tableau 11) selon les différents pics : la direction (020) correspondant à l'épaisseur des plaquettes (empilement des feuilletts) renvoie ainsi une taille de zone cristalline plus faible.

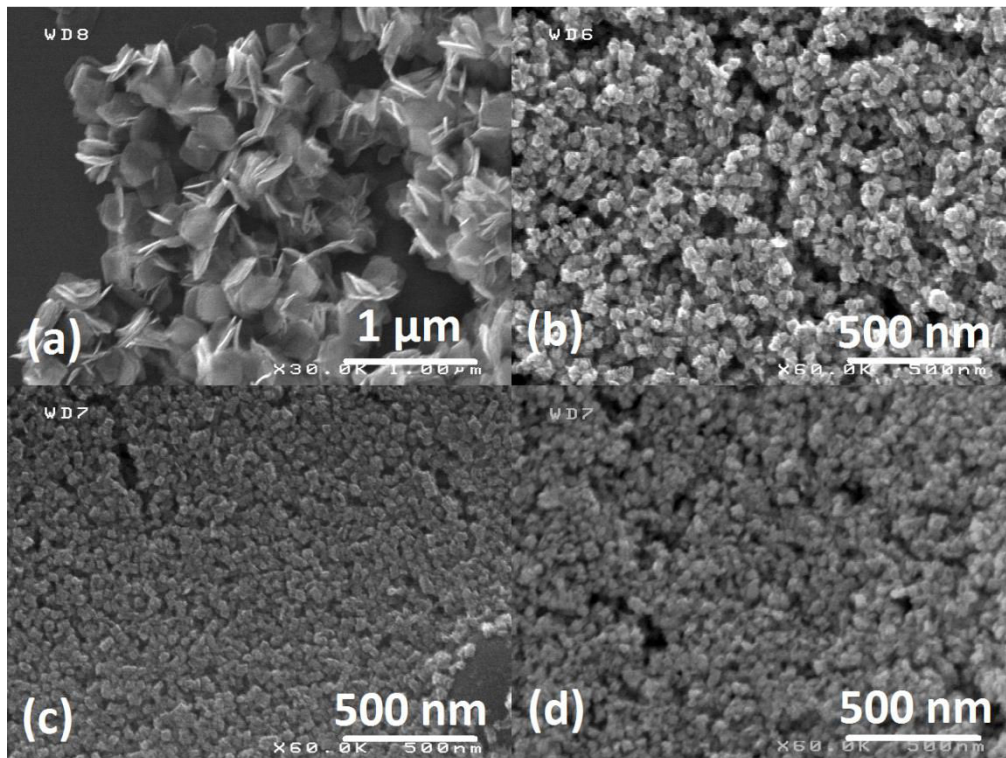


Figure 31. Images MEB obtenues pour différentes concentrations de WCl_6 . (a) 0,025 M. (b) 0,05 M. (c) 0,1 M. (d) 0,15 M

I.2.2.2 Taille des particules

Les mesures de taille de particules à partir des images MEB ainsi que la moyenne de taille obtenue par diffusion de la lumière sont résumées dans le Tableau 12. Ces deux méthodes sont intéressantes à comparer : la microscopie électronique donne une information locale, à l'échelle d'un certain nombre de particules, environ 200. Néanmoins, les particules choisies sont représentatives

de l'échantillon regardé au microscope : aucune sélection en fonction de la taille n'est faite lors du comptage. Quant à la DLS, elle donne des informations globales, à l'échelle d'une dispersion de particules et peut rendre compte de la présence d'agrégats. Les courbes obtenues par DLS sont disponibles en Figure 32. Des images MEB représentatives de chaque échantillon sont regroupées dans la Figure 31. Les tailles obtenues par MEB (Tableau 12) montrent une taille de particules plus importante à 0,025 mol/L, valant 250 nm. Pour les trois autres concentrations, la taille moyenne est plus basse et diminue progressivement : 40 nm pour 0,05 mol/L, et 30 nm pour 0,1 mol/L et 0,15 mol/L. Par DLS, l'écart de taille est également bien visible : un diamètre hydrodynamique de 550 nm est obtenu à la plus faible concentration. Comme pour les images MEB, le diamètre diminue fortement à 0,05 mol/L ($D_h=140$ nm), avant de se stabiliser autour de 100 nm.

Les deux méthodes donnent donc une tendance similaire : la taille des particules diminue quand la concentration en précurseur augmente et cette tendance est particulièrement visible à faible concentration (0,025 M). Ce fait est bien illustré par la comparaison des courbes obtenues par DLS (Figure 32), où la courbe correspondant à la plus faible concentration est bien séparée des trois autres.

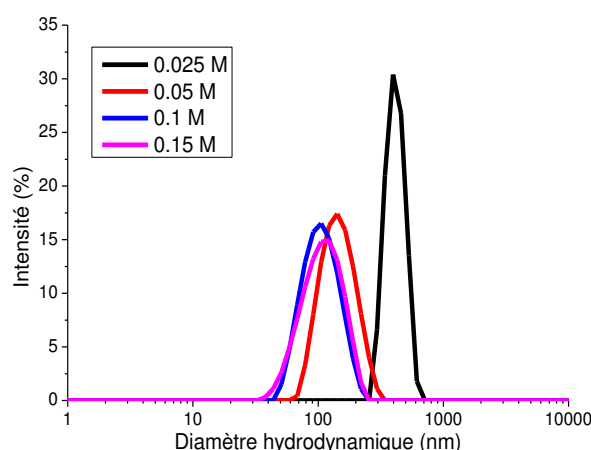


Figure 32. Distribution en taille pour les différentes concentrations obtenues par DLS

Tableau 12. Taille des particules obtenues par analyse des images MEB et par diffusion dynamique de la lumière

Concentration en WCl_6 mol/L	Taille par MEB nm	D_h par DLS Nm	Pdl par DLS
0,025	250 ± 30	550	0,37
0,05	40 ± 7	140	0,11
0,10	30 ± 5	100	0,13
0,15	30 ± 6	100	0,11

Ces résultats sont a priori contradictoires avec ceux obtenus en analyse DRX, où la taille des cristallites semblait augmenter avec la concentration. En fait, les clichés de microscopie électronique en transmission (TEM, visibles en Figure 33) réalisés sur l'échantillon à 0,1 M indiquent que les

particules sont poly-cristallines. Ces observations expliquent l'absence de corrélation des analyses structurales (DRX) et des analyses à l'échelle de la particule (MEB et DLS). De plus, les images TEM confirment une dimension latérale des particules autour de 25-30 nm et une épaisseur entre 5 et 8 nm. La forme de plaquettes des particules obtenues est également bien visible sur les clichés pris en microscopie électronique à transmission (Figure 33).

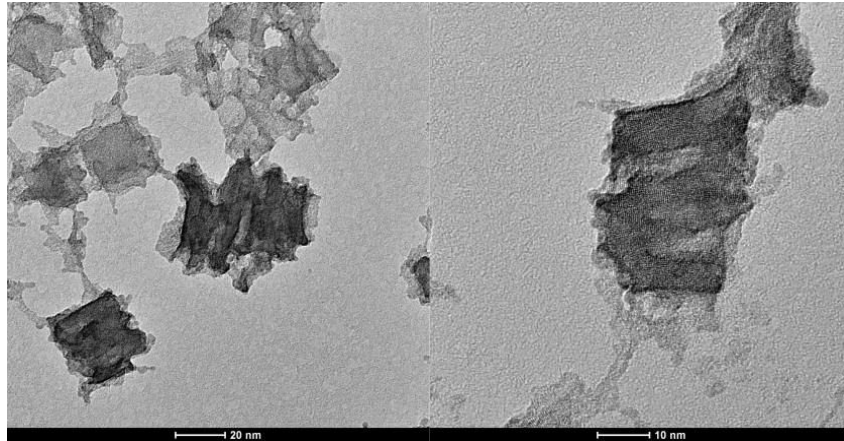


Figure 33. Images TEM de nanoplaquettes de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenue à $c=0,1 \text{ M}$

1.2.2.3 Mécanisme de formation des particules

De manière générale, le processus de formation de particules peut être divisé en plusieurs étapes. Pour la formation d'oxydes en phase aqueuse, LaMer et Dinegar ont proposé un diagramme de variation de la taille des particules en fonction de la concentration en précurseurs de charge nulle dans le système [136]. Lors de la première étape (I), la vitesse d'apparition des germes est quasiment nulle et correspond à l'hydroxylation du cation et la formation des précurseurs de charge nulle. Ensuite, quand une certaine concentration est atteinte, s'en suit une phase de nucléation et croissance des germes (II). Durant la troisième étape (III) le nombre de particules n'augmente plus, ce qui correspond à une phase de croissance seule. La quatrième étape est une phase d'agglomération des particules : leur nombre diminue et leur taille augmente.

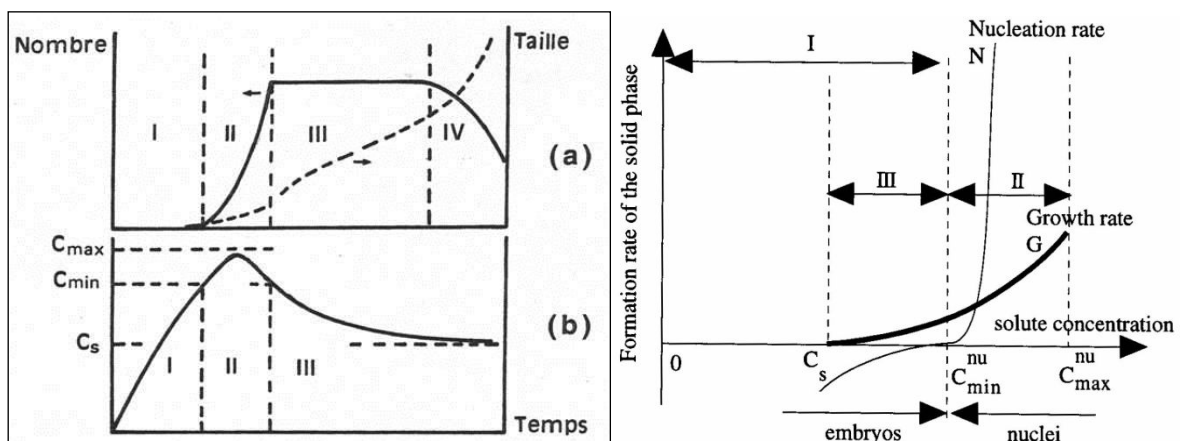


Figure 34. A gauche : diagrammes de Lamer où figurent les différentes phases [136], [137]. A droite, l'influence de la concentration sur la formation de phase solide et sur le taux de nucléation (N) [138]. C_{\min} et C_{\max} sont les concentrations minimales et maximales pour lesquelles la nucléation apparaît. C_s est la concentration de solubilité maximale (si elle peut être définie)

Un raisonnement similaire peut être appliqué dans le cas de la réaction qui nous occupe. Ici, l'étape (I) n'existe pas car la dissolution du précurseur ne crée pas d'espèces chargées [103]. La concentration en précurseur permet donc une phase de nucléation (quand la solution est chauffée). De plus, la nucléation est d'autant plus forte que la concentration est élevée [138] (Figure 34). La phase de croissance seule (III) est d'autant plus courte que le nombre de nuclei est important. Ainsi dans les cas de cette étude où la concentration est importante, la croissance sera très faible. Enfin, la phase (IV) semble se produire de manière ponctuelle et résulte dans l'agglomération de plaquettes, les images MEB (Figure 31) font apparaître de tels agrégats. Les particules ne sont cependant pas liées de façons covalentes.

Dans le cas présent, le changement de comportement entre prépondérance de la croissance ou de la nucléation semble relativement rapide et change drastiquement la taille. En effet, de 0,025 mol/L à 0,05 mol/L, la concentration double et la taille latérale des particules a été réduite par un facteur 5. Une concentration encore double (0,10 mol/L) ne fait passer la taille moyenne que de 40 nm à 30 nm. Enfin, à 0,15 mol/L, la taille moyenne des plaquettes ne change pas. Ainsi, dans les deux derniers cas, la nucléation est similaire et ne dépend plus de la concentration de manière significative. Dans le cas intermédiaire ($c=0,05$ mol/L), les particules semblent légèrement plus grandes ce qui laisse suggérer qu'une phase de croissance intervient encore. Dans le cas le moins concentré (0,025 mol/L), l'étape de nucléation est très réduite et la croissance domine.

Toutefois, les particules sont poly-cristallines, donc le mécanisme de croissance de germes selon leurs différentes faces n'est pas envisageable. Un phénomène de croissance par coalescence de nuclei monocristallins se produit dans la solution. Ceci est en accord avec le mécanisme de formation des nanoplaquettes proposé par Olliges-Stadler et al. [104] (cf chapitre 1 - Figure 16). Néanmoins, la taille des plaquettes est fortement dépendante de la concentration en précurseur, ce qui n'est pas le cas des zones cristallines, comme vu par application de la formule de Debye en diffraction des rayons X.

I.2.3 Distribution en taille

Pour une meilleure précision sur la taille des particules, des images de microscopie électronique sont effectuées sur un MEB haute résolution pour l'échantillon à 0,1 mol/L. Quelques-unes de ces photos sont disponibles en Figure 35.

Les tailles de particules obtenues à partir des images variant sur un intervalle assez faible, de 15 nm à 40 nm, la distribution de taille est assez étroite ce qui traduit une faible polydispersité. Ce résultat est attribuable à l'utilisation du chauffage par micro-ondes. Par sa nature volumique, il réduit fortement le gradient de température dans la solution et donc la dispersion de taille obtenue lors de la synthèse.

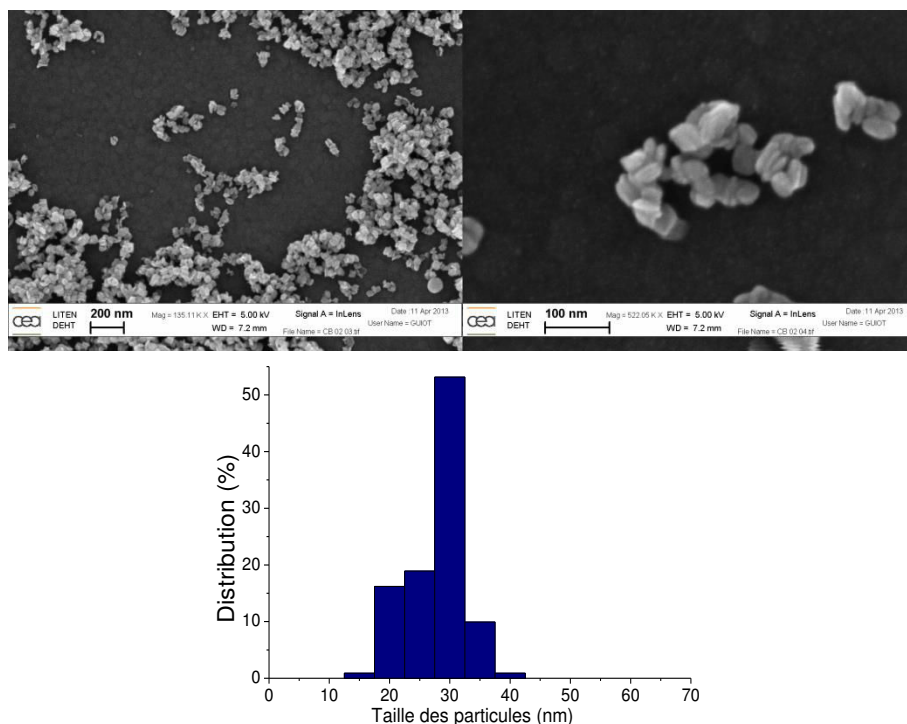


Figure 35. Images au MEB haute résolution de particules synthétisées à 0,1 mol/L et distribution de taille associée

Une polydispersité plus importante semble être observée par chauffage résistif pour des particules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthétisées dans des conditions très proches (WCl_6 dans BnOH) [105]. Sur l'image de droite de la Figure 36, il est possible de voir, en haut et en bas de l'image, des particules de 150 nm de côté, dont la taille est sensiblement différente des particules situées au centre et à droite, dont la taille est autour de 50 nm.

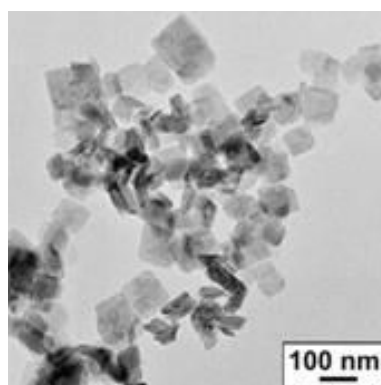


Figure 36 : Images TEM de particules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préparées par chauffage classique.

D'après Polleux et al.[105]

I.3 Comportement thermique

I.3.1 ATG-DSC

Des analyses thermiques ont été effectuées pour évaluer la teneur en eau des particules ainsi que la présence éventuelle de contamination organique dans la poudre obtenue. Ces analyses font apparaître deux pertes de masse distinctes. La première (1% de perte) intervient entre 100°C et 180°C et est accompagnée d'un faible effet endothermique. Elle peut être attribuée à la désorption d'eau ou de molécules organiques situées en surface des particules. Une seconde perte de masse, plus importante, intervient directement après la première et est accompagnée d'un effet endothermique centré à 245°C (voir courbe DSC sur la Figure 37). Ce phénomène correspond au départ de l'eau incorporée dans la structure cristalline (Chapitre 1 - Figure 17) et à la formation de WO_3 anhydre. Les observations faites ici sont cohérentes avec d'autres études similaires [139]. De plus, la perte de masse totale s'élève à 7 %, ce qui est très proche de la perte théorique (7,2%) qui s'opérerait dans le cas strictement stœchiométrique de formule $WO_3 \cdot H_2O$.

Pour la même réaction dans le cas d'un chauffage classique, Le Houx et al. ont montré que la contamination des particules par des produits organiques était plus importante. La perte de masse varie entre 12 et 30 % en fonction de la température à laquelle la réaction est menée [106]. Un autre intérêt du chauffage par microonde apparaît encore ici, avec la réduction de la contamination, cette dernière pouvant être préjudiciable pour une application comme couche de transport dans les cellules solaires.

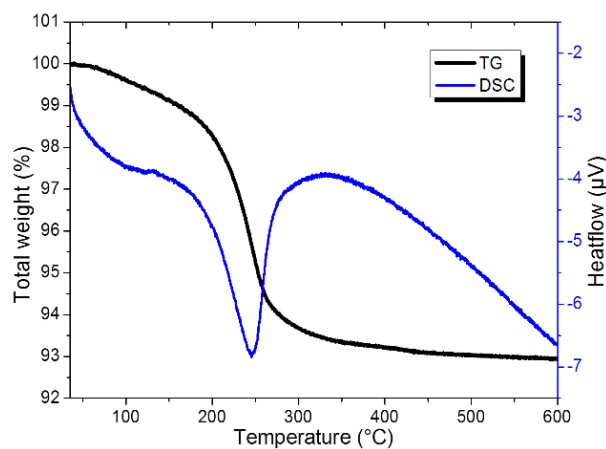


Figure 37. Analyses thermiques menées sur des nanoparticules de tungstite non recuite (échantillon 0,10 M)

I.3.2 Influence du recuit

I.3.2.1 Perte de masse

Afin d'obtenir des particules anhydres, deux recuits en four tubulaire ont été effectués sur des échantillons de $WO_3 \cdot H_2O$ (Figure 38) à des deux températures de 200°C et 400°C (rampe de 200°C/h puis plateau durant 2 heures). La courbe associée à l'échantillon recuit à 200°C est assez étonnante : à des températures inférieures à 200°C la perte de masse est supérieure à celle de l'échantillon non recuit. Ce phénomène peut être expliqué par une plus forte adsorption d'eau en

surface, pour cet échantillon. Cependant, après 200°C la perte est nettement plus faible, ce qui indique une moindre teneur en eau de l'échantillon recuit. La déshydratation ne semble néanmoins pas complète car une perte de masse est toujours observée après 200°C. Comme vu sur la Figure 37, la perte de masse associée au départ de l'eau de la structure est centrée autour de 245°C, ce qui explique le résultat observé pour un recuit à 200°C. Toute l'eau de la structure cristalline est évaporée lors du recuit à 400°C et la perte de masse associée à cet échantillon est très faible (<1 %) (Figure 38). Comme pour les autres échantillons, la perte résiduelle peut être attribuée à des molécules d'eau adsorbées en surface après le recuit.

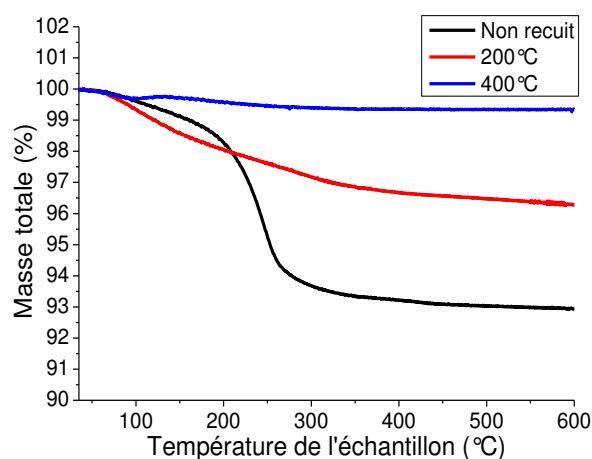


Figure 38. Analyse Thermogravimétrique de trois poudres après des recuits différentes

1.3.2.2 Structures cristallines

Les poudres recuites sont analysées en DRX. Pour l'échantillon recuit à 200°C, la structure cristalline qui correspond le mieux aux pics du diffractogramme est la structure WO_3 cubique (Figure 39 - gauche). Le même type de diffractogramme a été obtenu par Liu et al. lors du recuit de $WO_3 \cdot H_2O$ à 200°C [139]. De même, par synthèse microonde à 200°C, la structure cubique de l'oxyde de tungstène est identifiée [106]. Cependant, lors de synthèses de nanoparticules à des températures proches (200 ou 210 °C), d'autres études rapportent une structure monoclinique de WO_3 [93] ou du $W_{18}O_{49}$ [106]. Cette forme non stœchiométrique du WO_3 pourrait expliquer les larges pics peu intenses observés sur le diffractogramme à 20° et 40°, ces pics n'apparaissant ni sur pour la poudre non recuite, ni pour la poudre recuite à 400°C. Pour du WO_3 en volume (*bulk*), la thermodynamique prévoit que la forme stable de 17°C et jusqu'à 330°C est une structure monoclinique [140].

Pour des recuits à plus hautes températures, trois propositions vraisemblables sont les structures suivantes : monoclinique (α) triclinique et orthorhombique. L'intensité des pics correspondant aux plans de diffraction (200), (020) et (002) permettent souvent de trancher. Il faut néanmoins que les pics soient suffisamment fins pour être séparés (*splitting* de pics). Quand le *splitting* est net, l'attribution s'est portée sur la structure monoclinique [106], [139]. Dans la présente travail, la séparation des pics n'est cependant pas assez nette pour pouvoir attribuer rigoureusement une structure cristalline (Figure 39).

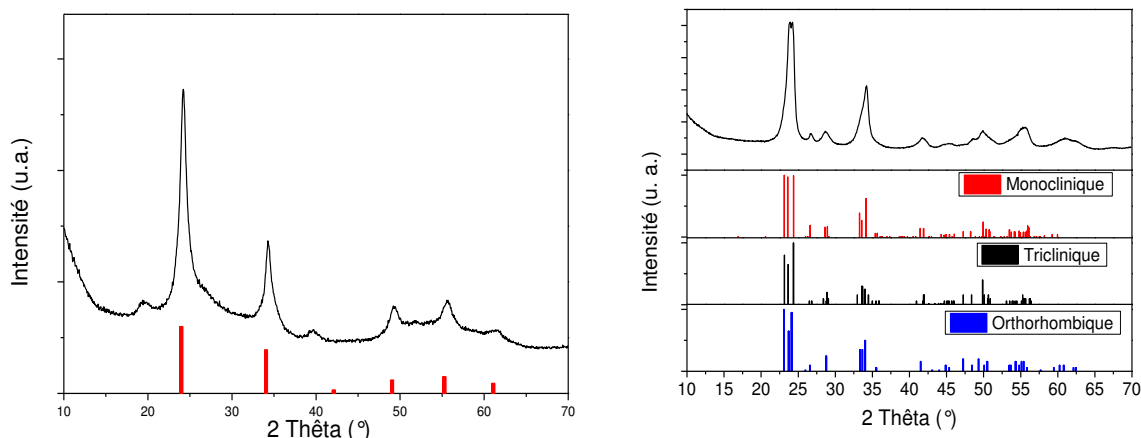


Figure 39. Diffractogrammes DRX des échantillons recuits et raies de référence associées

1.3.2.3 Couleurs des poudres

La Figure 40 des échantillons de poudre avant recuit et après recuit à 200 et 400 °C. Cette différence peut être expliquée par un changement de stœchiométrie dans la structure. En effet, de nombreux changements de couleur ont déjà été observés dans la littérature entre WO_3 (jaune-vert), $W_{20}O_{58}$ (bleu), $W_{18}O_{49}$ (violet). Ces changements de couleurs résultent de transfert de charges de cation à cation entre les ions W^{6+} et les ions réduits [141]. Cependant, ces formes pauvres en oxygène sont obtenus dans des conditions particulièrement réductrices et il serait très étonnant qu'une phase déficiente en oxygène soit obtenue par recuit sous air pendant 2h à 200°C. Cependant, dans certaines étude, la présence de $W_{18}O_{49}$ n'est pas exclue [106]. Une autre hypothèse est la présence de résidus organiques non complètement brûlés à 200°C et ce, malgré la faible teneur en particules adsorbées observée (Figure 37). Les particules de solvant, l'alcool benzylique) pourraient correspondre, avec une température d'ébullition comprise entre 200 et 205°C. Les couleurs obtenues pour les poudres de $WO_3 \cdot H_2O$ et de WO_3 recuite à 400°C, respectivement jaune-vert et vert, sont en accord avec la littérature.

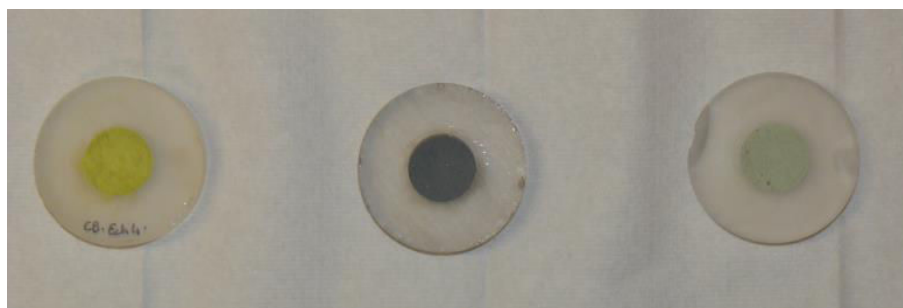


Figure 40. De gauche à droite : poudres de $WO_3 \cdot H_2O$, WO_3 recuit à 200°C, WO_3 recuit à 400°C

I.4 Synthèse de nanoparticules d'oxyde de tungstène dopé au titane

I.4.1 Avant-propos

La conductivité des couches d'oxydes inorganiques peut être augmentée par dopage. Deux types de dopage peuvent être distingués : le dopage de type n, qui consiste à augmenter la densité d'électrons dans le matériau et le dopage de type p, qui concerne les trous. Comme vu dans la partie bibliographique (chapitre 1), ces deux approches sont développées pour des couches HTL d'oxyde de tungstène. L'une consiste à moduler la structure de bande et donner un caractère de type p à la couche d'oxyde de métal de transition initialement de type n [40], [46]. La seconde consiste à augmenter la conductivité de type n en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène dans le matériau [58], [70]. Dans cette étude, il a été choisi d'augmenter la concentration de porteurs de charges positives, via la substitution de cations W^{6+} par des cations de degré d'oxydation plus faible. Pour ce faire, un critère rentre en compte : la taille du cation. En effet, il faut que le cation substituant entre dans le site cristallographique de W^{6+} sans déformer fortement la maille ou sans qu'une ségrégation de phase n'apparaisse. Le cation du titane, Ti^{4+} , semble être un bon candidat pour le dopage effectif de l'oxyde de tungstène, les rayons atomiques étant très proches : $R(Ti^{4+})=0,75$ Angström et $R(W^{6+})=0,74$ Angström [142]. En faisant donc l'hypothèse d'une substitution d'atomes de tungstène par du titane, il est envisagé que la densité de porteurs de charges positives est augmentée. Il s'agira de tenter de vérifier que la synthèse développée ici mène effectivement à un tel dopage.

I.4.2 Synthèse

La synthèse d'oxyde de tungstène dopée au titane est réalisée en suivant le protocole précédemment décrit, en ajoutant simplement au milieu réactionnel un précurseur de titane, l'isopropoxyde de titane ($Ti(i-OPr)_4$). Celui-ci est préalablement dilué dans de l'alcool benzylique (cf. chapitre 2) dans le but de limiter l'erreur effectuée sur la quantité de Ti^{4+} introduite dans le milieu réactionnel. Plusieurs échantillons, à différents ratios atomiques Ti/W, sont préparés.

Après synthèse, aucune différence significative n'est à noter sur la couleur des échantillons obtenus, ni sur la forme des particules obtenues. Aucune modification de taille d'échantillon n'a été observée en microscopie électronique, ni en diffusion dynamique de la lumière.

I.4.3 Evaluation de la quantité de titane incorporée

I.4.3.1 Fluorescence X

La présence de titane dans les échantillons a été vérifiée par spectrométrie de fluorescence X (XRF). Des exemples typiques des courbes obtenues par XRF sont visibles en Figure 41 (graphique de gauche). Elles représentent l'intensité (en unité arbitraire) en fonction de l'énergie du rayonnement émis par le matériau. Différentes raies sont visibles sur ce spectrogramme. La raie entre 1,6 et 2,1 keV correspond à la raie M_α du tungstène. Les raies K_α et K_β du titane sont visibles à 4,5 keV et 4,9 keV respectivement. Le pic très intense à 8 keV correspond à la source de rayons X : la raie K_α du cuivre. Outre ces éléments attendus, quelques raies d'autres éléments sont également observées à

1,4 keV, 2,4 keV et 2,9 keV et 6,4 keV. Elles sont attribuables à des faibles teneurs en impuretés. Pour savoir si elles proviennent de l'échantillon ou du substrat (PMMA) utilisé comme support pour l'analyse, une mesure de référence sur le substrat nu est effectuée et comparée à celle d'un échantillon. Le résultat, présenté en Figure 41 (graphique de droite), montre que trois de ces quatre raies apparaissent également sur le spectrogramme du substrat seul.

De ces courbes, sont extraits les rapports d'intensité du titane et du tungstène, la détection de ces deux éléments se faisant sur les raies M_{α} du tungstène et K_{α} du titane. Ils sont rapportés dans le Tableau 13 et le graphique correspondant est visible en Figure 42.

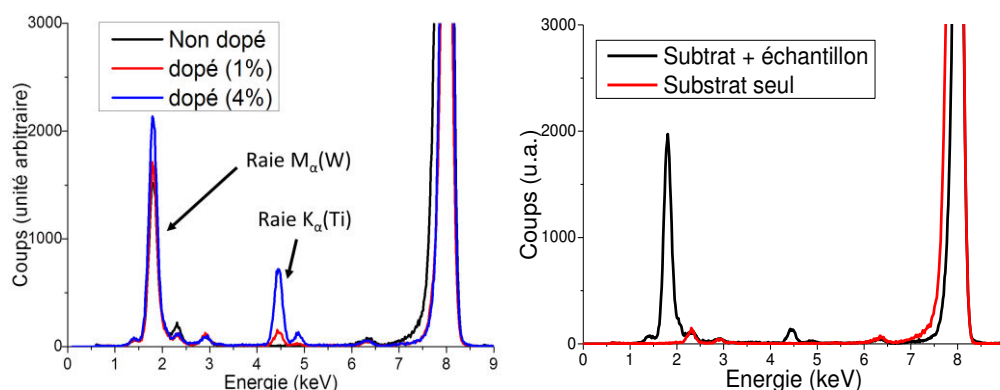


Figure 41. A gauche : spectrogramme XRF de trois échantillons. A droite : spectrogrammes comparés d'un échantillon dopé et du substrat seul

Comme le montre la Figure 42, une linéarité entre le rapport Ti/W initial et le rapport d'intensité des pics détectés en XRF se dégage de ces mesures. La rapport atomique Ti/W obtenu en XRF est quantifié à partir de mêmes mesures, réalisées à partir de solutions avant réaction, également visible sur le graphique disponible en Figure 42. En conclusion, quel que soit le ratio Ti/W initial, 75 % du titane est incorporé dans les nanoparticules.

Tableau 13. Rapport d'intensité des raies du titane et du tungstène en fonction du rapport expérimental introduit dans la solution initiale

Rapport atomique expérimental (Ti/W) (%)	0	0,489	0,953	1,88	4,88	9,49
Rapport d'intensité TXRF (Ti/W) (%)	0,6756	3,573	6,135	11,89	29,86	57,85

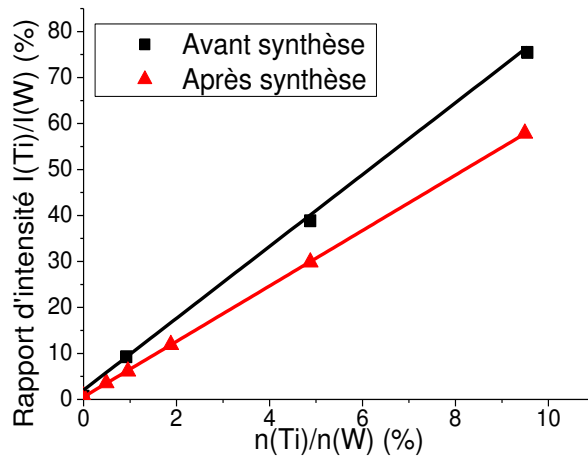


Figure 42. Rapport d'intensité obtenue en XRF en fonction des quantités introduites dans le produit de départ

1.4.3.2 Structure cristalline

L'influence du dopage sur la structure cristalline a été investiguée par diffraction des rayons X. L'échantillon comparé à celui non dopé est dopé à 3% (vérifié par XRF). Le diffractogramme obtenu (Figure 43) fait apparaître pour l'échantillon dopé, les mêmes pics que pour les échantillons non dopés correspondant au $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombique. Aucune phase cristalline d'oxyde de titane n'est présente. Quelques petites différences peuvent néanmoins être constatées pour l'échantillon dopé : un léger décalage du pic à $2\theta=16,5^\circ$ (020) vers les plus petits angles et une intensité relative plus faible pour le pic à $2\theta=49,5^\circ$ (202).

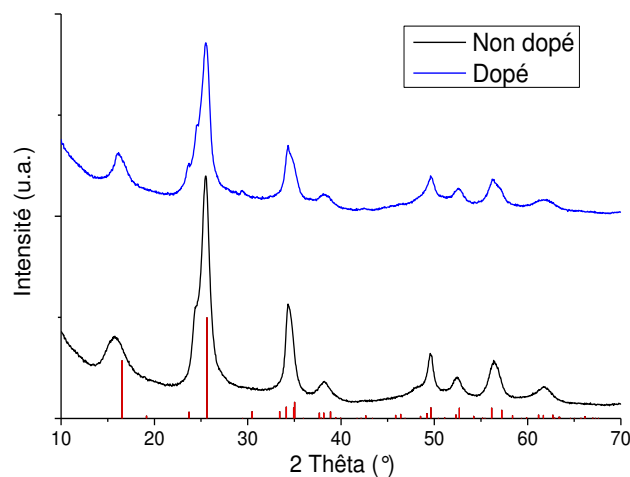


Figure 43. Comparaison des diffractogrammes de rayons X pour deux échantillons : l'un dopé, l'autre non

Le décalage des pics peut résulter de différents phénomènes, comme le mauvais alignement du plan de référence de l'échantillon. Cependant, le décalage ne concerne pas tous les pics, ce qui exclut cette première hypothèse. Une hypothèse qui paraît plus vraisemblable est l'application de contraintes sur la maille dans la direction perpendiculaire au plan diffractant associé au pic décalé. En effet, une compression de la maille dans une direction entraîne une augmentation du 2θ associé

correspondant. Par symétrie, une extension de la maille provoque l'effet opposé. La variation associée à l'effet mécanique appliquée à la maille se retrouve en considérant la loi de Bragg, où le sinus de θ est inversement proportionnel à la distance interréticulaire, d . Par exemple, une diminution de cette dernière (compression) se traduit par une augmentation de $\sin(\theta)$ et donc de θ , (la fonction sinus étant croissante sur l'intervalle $[0, \pi/2]$). Or, comme vu précédemment, la taille des atomes de Ti^{4+} et W^{5+} sont sensiblement les mêmes. L'extension de la maille peut donc être une conséquence d'une augmentation de la liaison. Le pic le plus décalé, à $2\theta=16,5^\circ$ correspond à la direction (020), donc selon l'axe b . Les longueurs des liaisons W-O suivant cet axe sont 1,63 et 2,34 Angströms [109]. Il est possible d'imaginer que la plus courte de ces deux liaisons ait été augmentée par substitution du tungstène. Une autre hypothèse qui aurait pu être formulée est l'insertion de l'atome de titane dans la maille (sans substitution des atomes de tungstène). Cependant, cela aurait certainement décalé davantage de pics.

Dans la littérature, plusieurs cas de dopage de WO_3 par du titane ont été proposés. Patil et al. observe une apparition d'une phase de TiO_2 pour leur échantillon le moins dopé, à 4%. Pour une synthèse hydrothermale, Feng et al. [97] ne constate une apparition de la structure cristalline TiO_2 qu'à partir de 10%. A plus faible taux (2 et 5%), un léger décalage de certains pics est constaté pour la structure quadratique du WO_3 . Contrairement à la présente étude, le décalage se fait vers des 2θ plus importants (compression de la maille), sans qu'aucune explication ne soit donnée.

1.4.3.3 Imagerie électronique STEM-HAADF

Une cartographie EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry ou analyse dispersive en énergie) des nanoparticules en fonction des éléments chimiques les composant a été réalisée par high angle annular dark-field imaging, en microscopie électronique (STEM-HAADF). Les clichés montrent un agrégat de plusieurs particules ainsi que leur composition en tungstène et en titane. Ils indiquent, comme pour la XRF, que du titane est effectivement présent mais également que celui-ci semble éparpillé dans la particule et non regroupé en certains endroits spécifiques. Cela conduit à penser qu'aucune ségrégation n'a lieu et que le titane est incorporé dans la structure cristalline et ne forme pas de phase TiO_2 parasite, ce qui concorde avec les résultats obtenus en diffraction de rayons X.

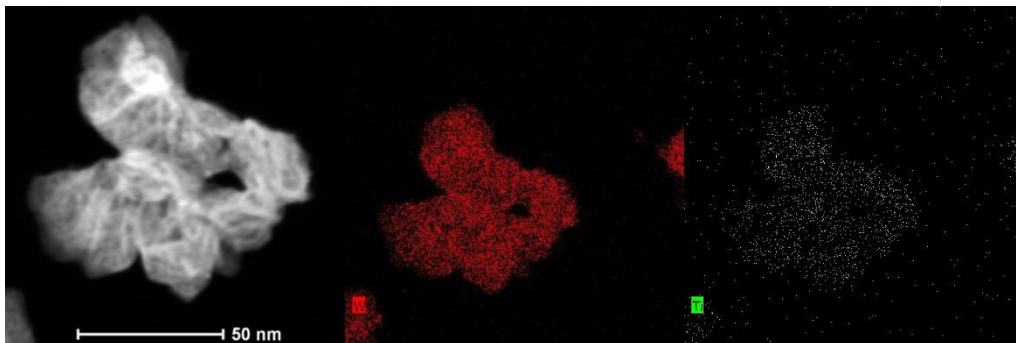


Figure 44. Image STEM-HAADF d'un agrégat de nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dopé à 1,5 % de Titane. Cartographies EDX des compositions en W et Ti de l'agrégat

II. De la préparation des solutions aux films minces

II.1 Stabilité des dispersions colloïdales dans différents solvants

II.1.1 Solvants et solutions étudiées

Les nanoparticules d'oxyde hydraté, dopées ou non, sont dispersées dans plusieurs solvants : l'eau, l'éthanol et l'isopropanol. L'eau est utilisée à titre purement indicatif, la réalisation de dépôts sur couche organique étant fortement compromise avec ce solvant. Les deux autres sont des alcools et mouillent bien mieux sur des couches polymères, ce qui permet le dépôt en structure inverse.

Il est important de noter que les nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne sont ni recuites, ni séchées. Entre la synthèse, le lavage et la dispersion (dans le même solvant que pour le lavage) les particules sont toujours restées « humides », immergées dans un volume minimal de solvant. En effet, après séchage des particules, la désagrégation d'agglomérats microscopiques n'est pas très efficace, même via un traitement ultrasonique fort. Par conséquent, une sédimentation rapide intervient quand elles sont remises en solution. Ce phénomène peut être attribué à la formation d'interactions fortes entre les surfaces des nanoparticules lors de l'évaporation du solvant. La même observation s'applique avec les particules recuites à 200 et 400°C. Une cohésion très forte des particules est observée pour tous les échantillons, qui ne sont pas étudiés par potentiel zêta puisque l'observation de visu a déjà montré leur très faible stabilité colloïdale.

II.1.2 Stabilité électrostatique et potentiel zêta

L'évaluation de la stabilité électrostatique par mesure du potentiel zêta est effectuée sur une solution de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ non dopée. L'hypothèse est faite que la valeur est sensiblement proche dans le cas des particules dopées puisqu'elles sont similaires en taille et en forme. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 14. Les mesures du potentiel dans l'eau renvoient un très bon potentiel zêta, de -45 mV, ainsi qu'un écart-type relativement peu élevé (8 mV). Cette valeur n'est pas aberrante, s'il dépend des conditions dans lequel il est mesuré, le potentiel de charge nulle de l'oxyde de tungstène se situe à un pH inférieur à 3 [143], [144]. De ce fait à des valeurs supérieures du pH, il est logique d'obtenir un potentiel négatif. Par convention, une solution est considérée stable si son potentiel zêta est supérieur à 30 mV en valeur absolue. Les particules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont donc stables dans l'eau.

Pour les alcools, l'éthanol et l'isopropanol, les valeurs du potentiel zêta sont également satisfaisantes, respectivement -35 mV et -38 mV. En revanche, les écarts-types obtenus sont excessivement élevés : 30 mV pour l'éthanol et 39 mV pour l'isopropanol. Il est donc très difficile de conclure à une réelle stabilité électrostatique des nanoparticules dans les alcools.

Tableau 14. Valeurs du potentiel zêta des solutions colloïdales de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans différents solvants

Solvant	Eau (pH≈6,5)	EtOH	Isopropanol
Potentiel zêta	-45 mV	-35 mV	-38 mV
Ecart-type	8 mV	30 mV	39 mV
Permittivité relative (ϵ_r)	78	25	20

II.2 Dépôts en films minces

II.2.1 Homogénéité et épaisseur du dépôt

Pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les dépôts semblent être, de visu, relativement homogènes qui diffusent peu la lumière. L'étude des couches par profilométrie remplit une double fonction : attester par une mesure physique de la bonne qualité des dépôts et obtenir une information sur l'épaisseur de la couche. L'épaisseur de la couche est mesurée en faisant une rayure sur la couche et créer ainsi une différence de marche. Le profil de l'échantillon, visible en Figure 45, obtenu à partir de la solution de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est caractéristique de ce qui est mesuré lors du balayage de la surface par la pointe du profilomètre. Il atteste de la bonne qualité du dépôt.

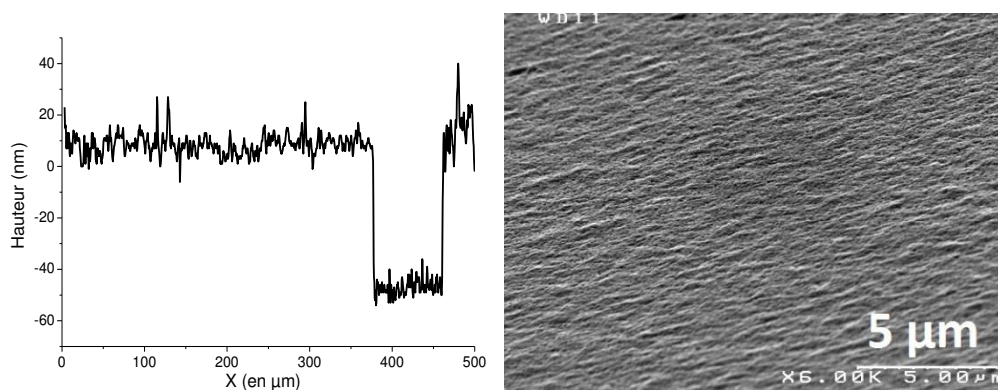


Figure 45. Profil permettant d'obtenir l'épaisseur, réalisé sur une couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ déposée par spin-coating et visualisation en MEB. La hauteur « zéro » sur le profil situé à droite correspond à la moyenne sur tout le balayage

Cette opération est effectuée à plusieurs reprises à différents endroits du dépôt, des valeurs obtenues sont collectées dans Tableau 15. Les valeurs mesurées varient entre 33 nm et 45 nm, mais la grande majorité des valeurs est située sur l'intervalle [38 nm ; 42nm]. La relativement faible dispersité des mesures montrent l'homogénéité du dépôt et valide donc l'obtention de couche nanométriques par cette méthode. De plus, l'observation en microscopie électronique de la surface (Figure 45) montre une homogénéité de surface à l'échelle considérée.

Tableau 15. Mesures d'épaisseur, à l'aide d'un profilomètre, effectuées sur un échantillon

N° mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne
Epaisseur (nm)	42	40	38	42	42	38	34	33	45	39	39 ± 4

Ce bon résultat n'est pas reproduit avec la solution de WO_3 recuit. La couche diffuse davantage la lumière, trahissant certainement une mauvaise continuité à l'échelle des longueurs d'onde du visible (plusieurs centaines de nanomètres). De plus, la mesure par profilométrie ne donne rien de concluant, ni surface plane ni hauteur de marche ne sont détectées par la pointe de l'appareil.

Un dépôt de WO_3 recuit est donc observé par microscopie (Figure 46). Ce dernier n'est pas continu et de nombreux agrégats micrométriques de nanoparticules sont visibles. Ces agrégats ont certainement été formés pendant la phase de recuit par frittage et la cohésion est trop forte pour qu'ils soient désagrégés par le traitement ultrasonique subi lors de la dispersion dans le solvant. Un broyage de la solution est effectuée pendant 1h (500 tours/min, billes de ZrO_2 de 1 mm de diamètre) et un nouveau dépôt par spin-coating est effectué (Figure 46-droite). Si la taille moyenne des agrégats semble avoir diminué, leur nombre reste significatif. Et bien que la couverture par les nanoparticules ait été augmentée après broyage, elle reste partielle. Ce type de dépôt est rédhibitoire pour l'étude des propriétés de surface par AFM ou pour la mesure de la conductivité.

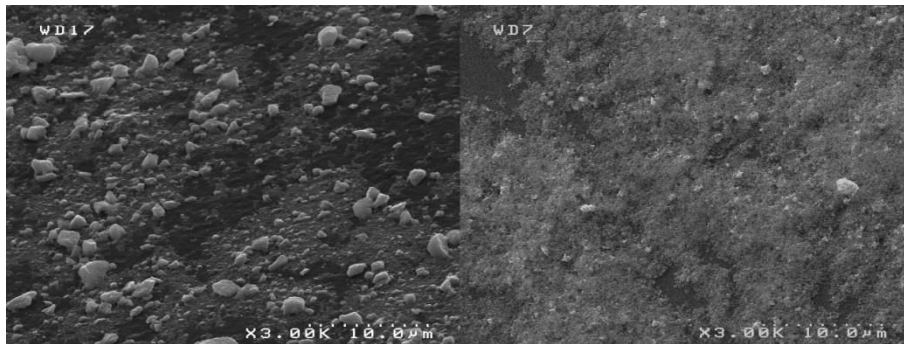


Figure 46. Visualisation par MEB des couches formées par des dépôts en spin-coating de WO_3 recuit à 400°C avant broyage (gauche) et après broyage (droite). A noter que l'image de gauche est prise avec un échantillon incliné alors que l'image de droite est prise perpendiculairement à la surface

II.2.2 Etude de la surface par AFM

Une obtention très précise de la rugosité ainsi que de l'état de surface est obtenue par microscopie à force atomique, utilisé en mode tapping. Cette technique est en effet bien plus précise que le profilomètre et permet une cartographie en trois dimensions de la surface. Ce balayage étant fin, il est réalisé sur une dimension de surface faible ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Une surface verre/ITO/ $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est comparée à une surface vierge (verre/ITO). A noter que le balayage de la surface nue (verre/ITO) laisse apparaître de petites zones plus élevées que le reste de la surface, la cartographie obtenue est donc marquée par un fort contraste de couleur (Figure 47 - les images montrent la mesure de la hauteur, les mesures de la phase n'est pas représentée). De part leur morphologie, il y a de fortes présomptions pour qu'il s'agisse là de nanoparticules polluant l'échantillon. Leur surface étant néanmoins faible devant la surface totale, le calcul de la rugosité RMS (chapitre 2 - III.4.2) n'en est que très peu impacté.

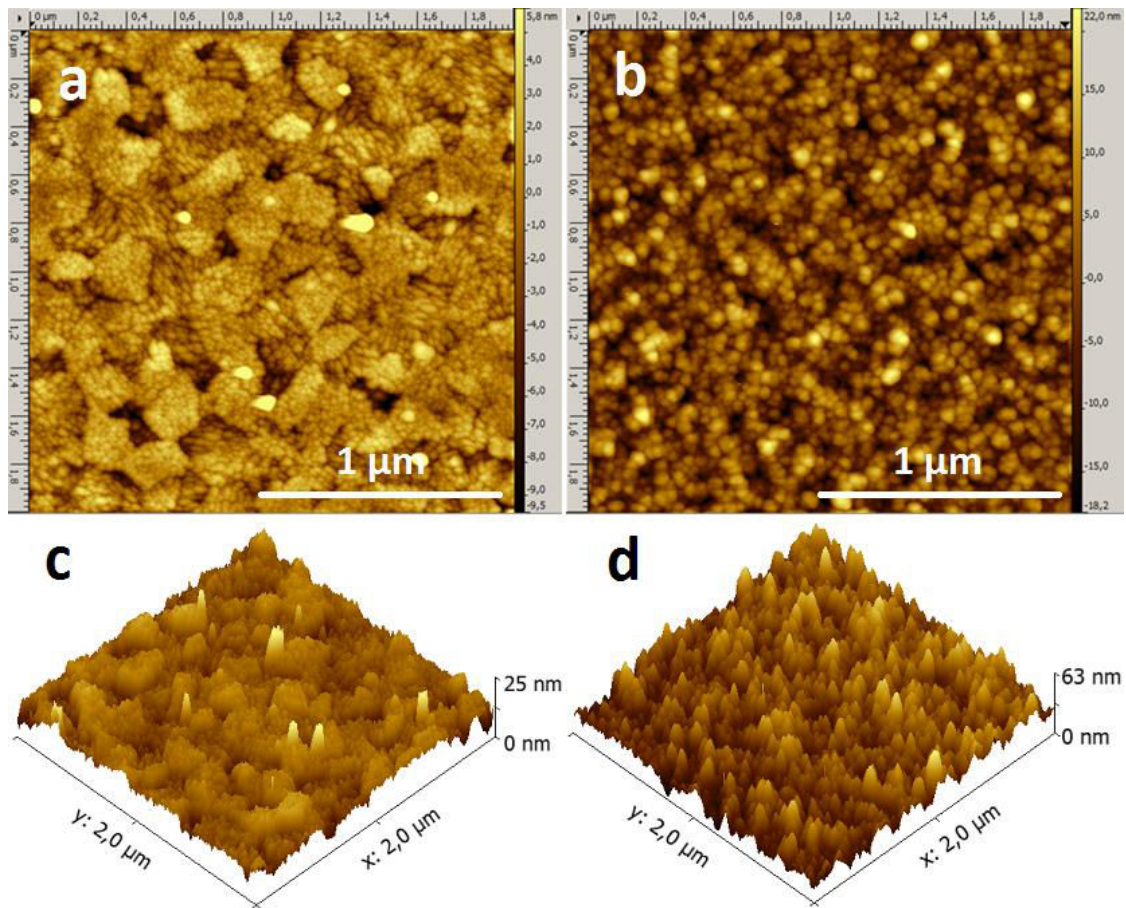


Figure 47. Cartographies réalisées sur les surfaces d'ITO et de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La rugosité (Tableau 16) passe de 2,3 nm avant dépôt de la couche d'oxyde de tungstène à 6,3 nm après dépôt. Cette augmentation s'explique par le fait qu'une couche formée de nanoparticules est plus à même d'être rugueuse. Cette valeur de la rugosité est en adéquation avec celles obtenues dans la littérature. Comme vu dans le chapitre 1 (II.2.3), la rugosité de couches formées de nanoparticules varie entre 6 nm [52] et 25 nm [57], en présence d'agrégats. Il avait également été fait mention de la plus faible rugosité des couches formées par sol-gel [0,4 nm; 3 nm][62], [64], et des couches de polymères PEDOT:PSS (1 nm) [43], [58].

Tableau 16. Rugosité mesurée sur les deux surfaces

	Verre/ITO	Verre/ITO/ $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rugosité	2,3 nm	6,3 nm

II.2.3 Couches multi-dépôts

Dans certains cas, il peut être intéressant de réaliser des couches d'épaisseur variant sur plus d'un ordre de grandeur. Dans la pratique, une seule dispersion colloïdale, dont la concentration est fixe, est utilisée pour former les couches. Réaliser un film mince sensiblement plus épais en un seul

dépôt par spin-coating est donc difficile et les différents échantillons sont réalisés par dépôts successifs de solution.

En premier lieu, il convient donc de vérifier que cette méthode permet d'augmenter l'épaisseur des dépôts. Un échantillon composé de 7 dépôts successifs a donc été clivé et observé sur la tranche en microscopie électronique, le résultat étant disponible en Figure 49. Le substrat verre ainsi que la couche d'ITO (d'épaisseur autour 320-350 nm) sont visibles. La couche de nanoparticules est elle aussi bien distinguable. Son épaisseur, autour de 380 nm, valide l'approche choisie pour la réalisation de couches plus épaisses. Sur la Figure 49, quelques petits agrégats de particules sont observables en surface de la couche. Cependant, ils ne semblent pas faire plus de quelques dizaines de nanomètres de hauteur et restent assez ponctuels.

L'épaisseur est bien modulable en fonction du nombre de dépôts, comme le montre les mesures effectuées à l'aide d'un profilomètre sur une série de plusieurs échantillons correspondant à un nombre de dépôts différents. Cette technique sera utilisée pour vérifier l'épaisseur de chaque échantillon préparé.

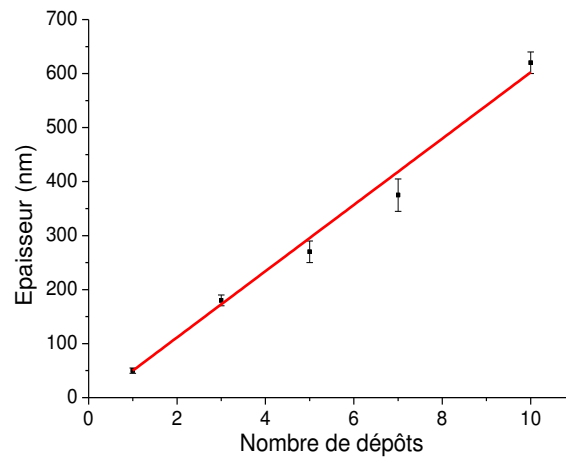


Figure 48. Epaisseur de la couche en fonction du nombre de dépôts de solution effectués par spin-coating

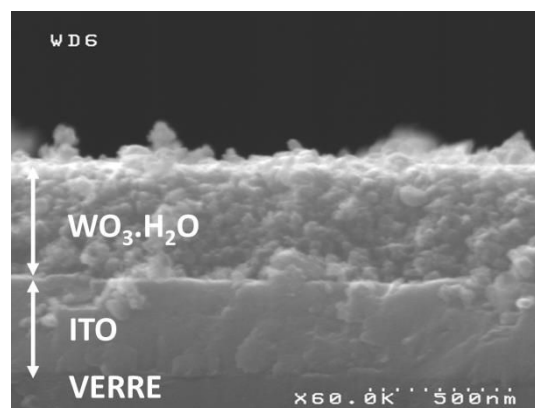


Figure 49. Image MEB d'une couche multi-dépôts de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur verre/ITO

III. Propriétés optoélectroniques

III.1 Propriétés optiques

La transmittance de chaque couche a été mesurée sur un dépôt de 50 nm (même épaisseur pour PEDOT:PSS) déposé sur un substrat verre/ITO. Les spectres sont reportés en Figure 50. Le gap de l'ITO est autour de 4 eV, ce qui explique la perte de transmittance dans les UV (4 eV équivalent à 310 nm). Il est étonnant de voir que la transmittance pour le verre/ITO/ $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est globalement plus importante que pour le substrat avec ITO seulement alors qu'une couche a été ajoutée. Ceci est attribuable à des effets d'interférences optiques, observés pour les substrats seuls et pour les substrats recouverts de PEDOT:PSS. La couche de WO_3 hydratée montre une transmittance moyenne de 85 % dans le visible. Cette bonne propriété permet une utilisation de cette couche en cellule à structure standard, où la couche de transport de trous est traversée par la lumière avant la couche active.

Les transmittances des différents échantillons dopés par du titane ont également été mesurées et sont présentées en Figure 50. Les courbes sont très similaires de 300 nm à 850 nm. Une très légère variation est observée au-delà de $\lambda=850$ nm, mais l'effet n'est pas réellement significatif. Dans la pratique, la transmittance ne varie donc pas avec le taux de dopage.

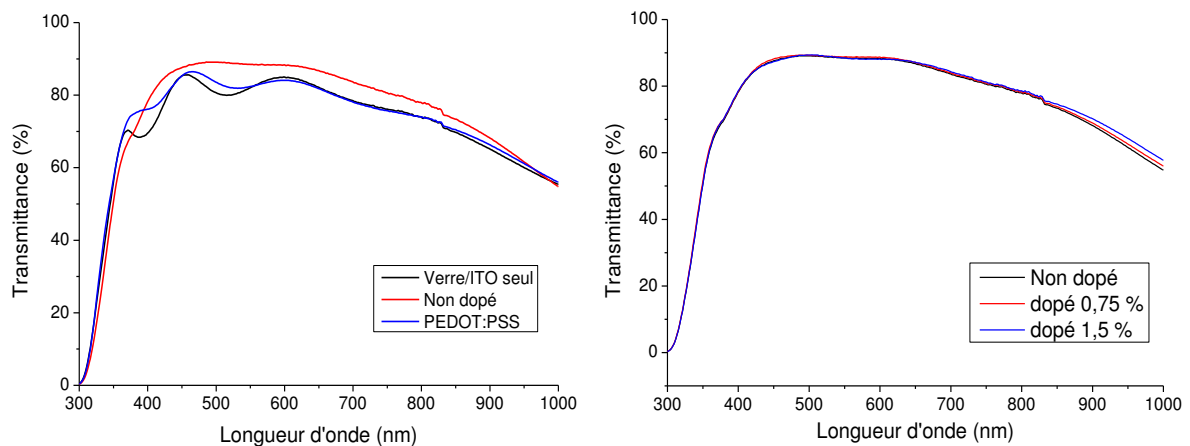


Figure 50. Spectre en transmittance pour différentes couches de transport de trous. L'ensemble des dépôts est effectué sur substrat verre recouvert d'ITO

III.2 Travail de sortie

III.2.1 Couches non dopées

La littérature prévoit que la HOMO du P3HT se situe autour de 5,1 eV, ce qui est également la valeur prévue pour le PEDOT:PSS. Mesurées par KPFM, les valeurs du travail de sortie de l'ITO et du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont respectivement 4,8 eV et 5,0 eV. Pour le WO_3 recuit, la valeur obtenue par cette même méthode est de 5,3 eV. Malgré la rugosité de la couche, qui pourrait perturber la mesure locale du travail de sortie, la valeur obtenue par KPFM est similaire à différent endroit de l'échantillon. De plus, cette valeur semble cohérente avec celle obtenue par SKP, où la sonde

moyenne la valeur sur une surface bien plus large. Les différentes moyennes des valeurs mesurées par les deux méthodes sont regroupées dans le Tableau 17. Pour les couches d'oxyde de tungstène, les valeurs fluctuent d'une méthode à une autre sans grands écarts significatifs. L'augmentation du travail de sortie de la couche formée à partir des nanoparticules recuites à 400°C sous air est attribuable à une diminution des défauts des particules et notamment des lacunes d'oxygène pouvant être nombreuses après synthèse. Ces lacunes rajoutent des niveaux proches de la bande de conduction et déplacent ainsi le niveau de Fermi, ce qui diminue le travail de sortie.

Tableau 17. Travaux de sortie des couches mesurées dans cette étude par deux méthodes

Méthode	ITO	WO ₃ ·H ₂ O	WO ₃
KPFM	4,8 ± 0,1 eV	5,0 ± 0,2eV	5,3 ± 0,1eV
SKP	4,8 ± 0,1 eV	5,2 ± 0,1 eV	5,2 ± 0,1 eV

Des valeurs similaires sont reportées dans la littérature. Stubhan et al. obtiennent 5,35 eV avec une couche de nanoparticules déposés via une dispersion [52], Guillain et al obtiennent 4,7 eV [49] via une couche formée par sol-gel. Le travail de sortie d'une couche de WO₃ déposée par évaporation thermique sous vide fluctue en fonction de la température de recuit entre 5,03 eV et 5,17 eV pour Lee et al. [41] et est diminué par exposition à l'air jusqu'à 5,4 eV selon Meyer et al. [145]. Les valeurs obtenues dans la présente étude sont donc cohérentes avec les travaux de la littérature.

La Figure 51 schématise un diagramme d'énergie regroupant les valeurs des trois différentes couches impliquées dans la migration des trous. L'ITO et le P3HT sont représentés de manière classique par des bandes. Quant à lui, le WO₃·H₂O a été représenté par le niveau de Fermi, à la valeur du travail de sortie.

Le travail de sortie du WO₃·H₂O, situé entre la HOMO du P3HT et le travail de sortie de l'ITO, facilite l'extraction des trous de la couche active et le transport jusqu'à l'anode, comme évoqué dans le chapitre 1 (II.1.1). Le travail de sortie du WO₃ recuit (400°C) est légèrement supérieur et semble moins adapté au P3HT dont le travail de sortie est de 5,1 eV que le WO₃·H₂O. Ceci devrait se répercuter en cellules sur la valeur de la Voc, ce qui sera discuté dans le chapitre 5.

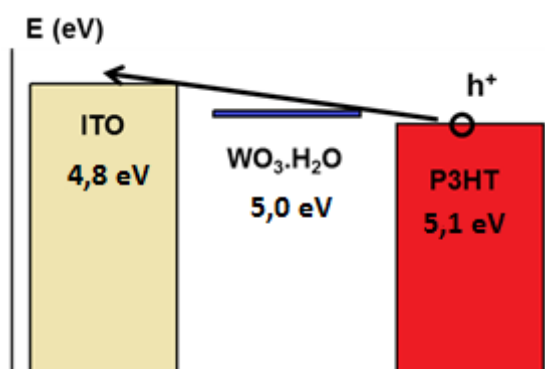


Figure 51. Structure électronique et transport du trou depuis la couche active jusqu'à l'électrode

III.2.2 Couches d'oxydes dopés

Il a été expliqué que la présence de lacune d'oxygène diminue le travail de sortie en plaçant le niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Une conséquence du dopage de type p est de créer l'effet opposé : ajouter des niveaux énergétiques proches de la bande de valence pour augmenter la valeur du travail de sortie. Ainsi, la mesure de ce dernier peut éventuellement renseigner sur l'efficacité du dopage. Les valeurs obtenues pour les différentes couches testées sont regroupées dans le Tableau 18. La mesure par KPFM laisse penser qu'un dopage effectif semble être obtenu pour l'échantillon dopé à 1,5 %, dont le travail de sortie (5,4 eV) est sensiblement augmenté par rapport aux autres échantillons (5,0 eV). Cependant cette tendance n'est pas confirmée par la mesure par SKP où aucune tendance ne se dégage, les valeurs étant regroupées entre 5,2 et 5,3 eV. Il est donc difficile de statuer sur la portée de l'incorporation du titane sur la valeur du travail de sortie.

Tableau 18. Travaux de sortie des échantillons de l'étude de dopage

	Non dopé	0,375 %	0,75 %	1,5 %
KPFM	5,0	5,0	5,0	5,4
SKP	5,2	5,3	5,3	5,2

III.3 Conductivité électrique

III.3.1 Problèmes rencontrés avec les méthodes « classiques »

Il existe des méthodes facilement utilisables permettant d'obtenir la résistivité ou la conductivité de couches minces, comme la Transfer/Transmission Length Measurement/Method (TLM) ou la mesure par effet Hall. Ces méthodes permettent, entre autres, l'obtention de la conductivité latérale d'une couche. La mesure par effet Hall a l'avantage de donner le donneur majoritaire (type n ou type p), la concentration de ces porteurs ainsi que leur mobilité.

Un pré-test a été effectué pour tester la faisabilité de ces méthodes : sur un substrat verre recouvert d'un seul côté d'ITO, une couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été déposée. Malgré une bonne prise de contact électrique sur les dépôts de Cr/Au, un courant nul ou quasi-nul est enregistré lors qu'une tension est appliquée à ce dispositif. Le courant ne passe donc pas de la prise des contacts jusqu'à l'ITO. La longueur que doit parcourir les charges dans ce dépôt de nanoparticules est de l'ordre du centimètre, et la taille des particules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour traverser cette longueur, les charges doivent donc passer par 10^6 particules, ce qui multiplie les risques de recombinaisons aux interfaces entre particules et augmente très fortement la résistivité de la couche. L'impossibilité de mesurer le courant résulte donc de ces très nombreuses recombinaisons. L'absence de continuité dans la couche pourrait également être invoquée, mais il semble, d'après les images MEB et AFM (Figure 46 et Tableau 16) que la continuité des couches soit assurée lors des dépôts. Ce problème de courant nul est également obtenu pour les couches de nanoparticules de ZnO préparé au laboratoire (même solution que celle utilisée pour la fabrication de cellules), donc ne semble pas inhérent au matériau considéré mais à la méthode de dépôt via une solution de nanoparticules.

III.3.2 Méthode de mesure de la conductivité, perpendiculairement au plan

Une autre méthode est donc mise en œuvre pour déterminer la conductivité des couches. Il s'agit de réaliser des structures similaires à celles utilisées en cellules solaires mais avec une seule couche entre deux électrodes, le principe ayant été expliqué au chapitre 2 (III.6). Comme précédemment, pour des problèmes de rugosité de couches, les couches de WO₃ recuit n'ont pas été testées.

III.3.2.1 Conductivité de la couche de tungstite

La conductivité des couches de WO₃·H₂O non dopé et de deux WO₃·H₂O dopés a été mesurée par cette méthode. L'enregistrement de la courbe J=f(V) est effectué et renvoie une droite. Le contact étant ohmique, il est possible d'appliquer la loi éponyme pour obtenir la résistance. Les courbes de résistance en fonction de l'épaisseur de la couche sont visibles sur le graphique en Figure 52. Les valeurs de la conductivité extraites de ces courbes sont regroupées dans le Tableau 19. La conductivité de l'échantillon non dopée est de 7.10⁻⁸ S/cm. D'autres valeurs peuvent également être trouvées dans la littérature dans un intervalle compris entre 10⁻⁶ et 10⁻³ S/cm [87], [113], [114]. Pour une couche de nanoparticules de WO₃ commerciale, une conductivité latérale de 10⁻⁶ S/cm a été obtenue [52]. Il est difficile d'expliquer que la valeur obtenue dans cette étude est d'un ordre de grandeur en dessous des minima obtenus dans la littérature. La morphologie anisotrope des particules obtenues ici pourrait introduire une différence entre la conductivité latérale et la conductivité perpendiculaire à la couche. Cependant, les images des dépôts n'ont pas montré une quelconque texturation (alignement préférentiel de certaines faces des particules dans une direction particulière), ce qui aurait entraîné un écart entre les deux conductivités.

III.3.2.2 Dopage

La conductivité ne semble pas être augmentée par dopage : la conductivité de l'échantillon dopé à 0,75 % est la même que celle de l'échantillon non dopé, tandis que l'échantillon dopé à 1,5 % voit sa conductivité divisée par 2, passant de 7 10⁻⁶ à 3 10⁻⁶ (Tableau 19). Peu d'études similaires sont référencées dans la littérature. Il a déjà été fait mention d'une étude mettant en évidence une augmentation de la conductivité de films de WO₃ dopé par du titane, mais sur l'ensemble des échantillons, une structure cristalline correspondant à du TiO₂ est présente. Difficile dans ce cas de conclure sur la réelle influence du titane sur le WO₃ lui-même.

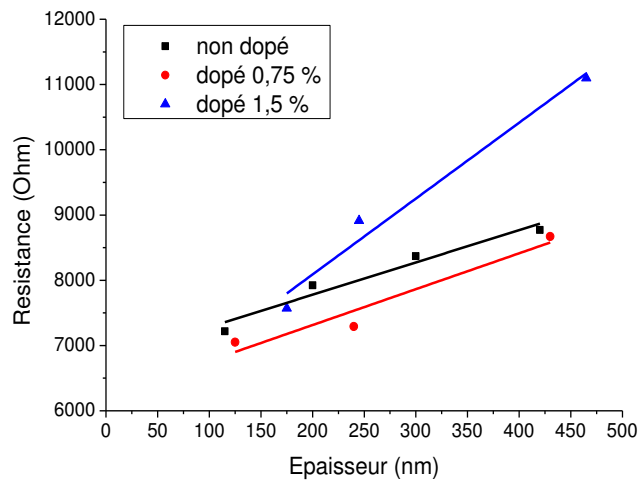


Figure 52. Variation de la résistance totale avec l'épaisseur des couches

Tableau 19. Valeurs des conductivités mesurées à partir de la méthode décrite ici

Matériau (NP)	WO ₃ ·H ₂ O non dopé	WO ₃ ·H ₂ O dopé 0,75 %	WO ₃ ·H ₂ O dopé 1,5 %	ZnO
Conductivité (S/cm)	7 10 ⁻⁸	7 10 ⁻⁸	3 10 ⁻⁸	5 10 ⁻⁸

III.3.2.3 Discours sur la méthode

Lorsque cette méthode a été présentée dans le chapitre 2 (III.6), plusieurs hypothèses (au nombre de quatre) ont été formulées et il s'agit de les vérifier :

- Pour que cette méthode soit valable, il faut que la couche de semi-conducteur testée recouvre complètement l'ITO. En effet, un contact direct entre deux matériaux bien plus conducteurs que le WO₃·H₂O fausserait la mesure (en considérant que la résistance de contact ne varie pas fortement). Pour éviter ce cas, les mesures de conductivité n'ont pas été réalisées sur des échantillons résultant d'au moins trois dépôts de dispersion de particules par spin coating. Ceci réduit la probabilité d'un contact direct par défaut de recouvrement de surface. De plus, l'épaisseur est toujours supérieure à 100 nm, ce qui limite la possibilité de pénétration de l'argent évaporé au sein de la couche poreuse de nanoparticules.
- La deuxième hypothèse qui avait été formulée et la continuité de la couche. La coupe réalisée en microscopie (Figure 49) et l'écart-type des mesures d'épaisseurs des échantillons (visible sur le graphique de la Figure 48) montrent que les variations d'épaisseur sont assez faibles comparées à l'épaisseur totale de la couche.
- La surface considérée est la même qu'en cellule et est de 0,28 cm², ce qui correspond à la zone d'argent évaporé sur la zone verre/ITO/WO₃·H₂O. Une petite variation induite par la gravure du substrat verre/ITO peut éventuellement augmenter ou diminuer cette surface, mais dans des faibles proportions (<10 %).
- Pour valider la dernière hypothèse, il faut que la différence entre deux épaisseurs d'un même matériau soit suffisamment significative. Les mesures, présentées sous forme de graphique (Figure 52), font apparaître des tendances qui paraissent pertinentes.

Cependant, plusieurs points amènent à une certaine réserve quant à cette méthode de mesure. En extrapolant à épaisseur nulle, la somme des résistances totales, dont les composantes principales sont les résistances de contact, est obtenue. Dans le cas des échantillons considérés, des valeurs diverses, entre 5,7 k Ω et 6,7 k Ω , ce qui représente un écart 15 %. Pourtant, les couches sont toutes formées de nanoparticules de morphologie et de composition similaire (au dopage près). Cette erreur résulte donc certainement de la méthode de mesure.

Pour valider expérimentalement la méthode, les mêmes expériences ont été reproduites sur des couches formées de nanoparticules de ZnO. Une valeur similaire de la conductivité a été mesurée : 5.10⁻⁸ S/cm. Pour des couches sol-gel, les valeurs autour de 10⁻⁶ S/cm sont généralement mesurées [29], [146] (conductivité latérale). Comme pour l'oxyde de tungstène, la diminution de la conductivité de la couche peut s'expliquer par le fait que de nombreuses charges sont piégées en surface des nanoparticules, où les défauts sont les plus importants. Pour valider correctement cette méthode, il aurait fallu mesurer la conductivité pour une couche d'un matériau bien connu et non formée à partir d'une dispersion de nanoparticules. Cela a été testé avec le PEDOT:PSS et le P3HT, malheureusement, pour ces matériaux, la méthode de dépôts successifs sans recuit ne fonctionne pas et l'épaisseur ne varie pas. Ne souhaitant pas passer un temps excessif à expérimenter cette méthode, il a été décidé de ne pas davantage tenter de former des couches épaisses de polymères.

IV. Conclusions du chapitre

Une synthèse solvothermale à pression ambiante, à partir d'hexachlorure de tungstène dans l'alcool benzylique, a été réalisée à faible température et sans ajout de stabilisant. Elle a mené à l'obtention de nanoparticules de morphologie plaquettaire d'oxyde de tungstène hydraté ; la forme anhydre étant obtenue après un recuit sous air à au moins 200°C. La taille de ces particules peut être ajustée en fonction de la concentration en précurseur métallique introduit dans le solvant. Ainsi, des nanoplaquettes de taille autour de 30 nm ont été obtenues. Le chauffage de cette réaction a été effectué par microonde, ce qui s'est révélé avantageux par rapport au chauffage résistif sur plusieurs points. Tout d'abord la synthèse est rapide, ce qui représente un gain en termes de facilité expérimentale et de coût dans une optique d'industrialisation. De plus, les particules sont moins contaminées par des molécules organiques, ce qui représente un réel avantage en vue de l'utilisation de ces particules comme conducteurs de charges électriques en cellule photovoltaïque. Enfin, une faible polydispersité en taille a été observée pour les échantillons préparés dans cette étude et ce, grâce au caractère volumique du chauffage microonde.

Une synthèse de nanoparticules dopées par du titane a été effectuée par la même méthode. La taille des particules n'a pas été modifiée par l'ajout d'un précurseur de titane dans la solution et l'incorporation du titane a été avérée par les analyses de fluorescence X. De plus, la diffraction des rayons X n'a pas montré d'apparition de phase TiO₂ à des taux de dopage allant jusqu'à 3 % et un décalage de pics sur le diffractogramme semble attester d'une influence du titane sur la maille.

La dispersion des particules non recuites dans différents solvants a été réalisée et la stabilité de ces solutions a été attestée de visu et confirmée par potentiel zêta. L'éthanol a été choisi comme solvant pour les nanoparticules. Pour les dépôts sur verre/ITO, réalisés pour l'analyse des propriétés optoélectroniques ou dans le cas des cellules solaires organiques de structure standard, l'eau comme l'éthanol aurait été pertinent. Mais l'éthanol permet également le dépôt de ces nanoparticules sur la couche active organique, sur laquelle l'eau ne mouille pas, ou très peu. Ainsi, via ce solvant des cellules solaires peuvent être réalisées en structure inverse. Ces dispersions colloïdales ont permis le dépôt de couches homogènes et relativement peu rugueuses, comme attesté par microscopie atomique. Ces films minces ont donc pu être caractérisés et ont montré de bonnes propriétés optiques mais une faible conductivité. Il faut toutefois noter que cette dernière a été mesurée par une méthode qui reste discutable. Néanmoins, ces couches possèdent un travail de sortie qui semble adapté pour l'extraction des trous de la couche active vers l'électrode. Ceci restera à confirmer par les mesures des propriétés photovoltaïques de cellules fonctionnelles. Concernant les oxydes dopés, si les premières analyses laissaient penser à un dopage effectif, les propriétés optoélectroniques ne semblent pas avoir été modifiées. Pour ce point également, la réalisation de dispositifs photovoltaïques pourra attester ou non de l'intérêt du dopage.

Chapitre 4 : Thiocyanate de cuivre

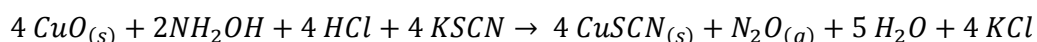
I. Approche chimique : synthèse de nanoparticules

I.1 Contexte

Le second matériau retenu pour être testé dans le cadre de ce travail est le thiocyanate de cuivre. Dans le chapitre 1, il avait été mentionné que son utilisation comme électrolyte solide dans les cellules à colorant était bien connue. De plus récents travaux avaient conduit à une utilisation comme couche de transport de trous pour les cellules pérovskites et les cellules photovoltaïques organiques à structure standard. Outre ses propriétés optoélectroniques (bonne mobilité des trous, grand gap), l'intérêt de développer le dépôt de ce matériau par nanoparticules se situe dans la possibilité de faire des cellules solaires organiques à structure inverse et à déposer le CuSCN sur la couche active.

Comme vu dans le chapitre 1, peu de synthèses de nanoparticules sont répertoriées dans la littérature. Toutefois, la synthèse développée par Yang et Li [126] permet d'obtenir des nanoparticules de l'ordre de 40 nm. Elle semble donc tout à fait intéressante à reproduire et adapter dans ce travail pour obtenir des nanoparticules pour de futurs dépôts en dispositif.

Pour rappel, l'équation bilan de cette synthèse est la suivante :



I.2 Observations et séparation des produits

Comme vu dans la partie « techniques expérimentales » (Chapitre 2 - I.2), des particules de CuO sont dispersées dans l'eau et chauffées avant l'ajout des autres réactifs. Lors de la dispersion du CuO dans le milieu par agitation magnétique, celui-ci se trouble rapidement. Les particules de CuO, noires, sont dispersées dans la solution et la rendent opaque et de coloration très foncée. Au cours de la réaction, la solution, qui reste toujours opaque, semble néanmoins devenir légèrement plus claire. Ceci est très probablement la conséquence de la création de CuSCN, de coloration blanche, dans le milieu.

En fin de réaction, la coloration est plus foncée qu'attendue. La réaction n'est donc pas totale et des particules de CuO sont toujours présentes en quantité dans le milieu. Le nettoyage et la séparation des particules se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'agitation magnétique est coupée. Une partie des particules sédimente rapidement, la solution devient légèrement plus claire. Une courte centrifugation permet de retirer encore un nombre conséquent de particules de réactif (CuO). Cette étape est effectuée deux fois. Il est difficile d'ajouter un grand nombre d'étapes de séparation car du CuSCN est perdu lors de ce processus. Les particules restantes sont alors lavées à l'eau trois fois puis sont séchées à l'étuve. Le rendement, depuis la dispersion de la poudre de CuO

jusqu'à cette étape de séchage est très faible et inférieur à 5 %. L'optimisation du rendement du procédé n'était pas le but de cette étude et dont n'a pas été menée.

I.3 Diffraction des rayons X

I.3.1 Identification des phases cristallines

La quantité trop faible de matériau obtenue ne permet pas la diffraction des rayons X sur poudre sèche comme réalisée habituellement. La poudre est donc redispersée dans l'eau et un dépôt de cette dispersion est effectué sur une lame de verre. Ce dépôt en couche mince est alors analysé par DRX. Le temps d'acquisition pour cet échantillon, où la quantité est plus faible, est donc bien plus long (12 h). La diffraction de rayons X (Figure 53) révèle la formation de deux phases cristallines de CuSCN : une phase orthorhombique et une phase rhomboédrique, plus souvent référencées respectivement comme, α -CuSCN et β -CuSCN. La présence d'une faible contamination par CuO est détectée. Les phases de séparation n'ont pas suffi à s'affranchir totalement du réactif.

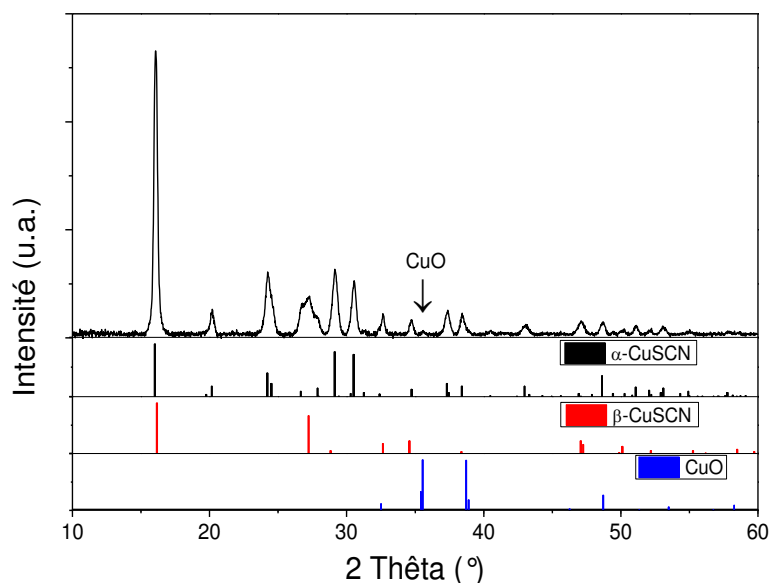


Figure 53. Diffractogramme RX de la poudre de CuSCN obtenue par voie chimique dans la gélatine

I.3.2 Taille de grains

La formule de Scherrer est appliquée aux pics à $2\theta=20,2^\circ$, $2\theta=29,2^\circ$ et $2\theta=30,5^\circ$, correspondant tous à la structure cristalline α -CuSCN orthorhombique. Il est à noter que ces pics ne résultent pas de la contribution d'une seule direction de diffraction, mais d'au moins 2 à en juger les raies théoriques des structures synthétisées (Figure 53). Néanmoins les contributions supplémentaires sont d'intensités théoriques bien inférieures aux contributions des plans de diffractions principaux de chaque pic utilisé ici et sont considérées comme nulles pour le calcul, ce qui constitue une approximation. Comme discuté pour l'oxyde de tungstène (Chapitre 3 - I.2.1), la méthode ne donne pas une valeur précise, mais peut fournir une estimation de la taille des zones cristallines. L'approximation supplémentaire n'est donc pas discriminante pour l'usage de la méthode

de calcul faite ici. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 20. Les tailles obtenues, 21 nm, 24 nm et 36 nm indiquent une taille faible de cristallites. Ces valeurs seront comparées ultérieurement avec les valeurs obtenues en microscopie. Toutefois, les objets formés semblent bien être nanométriques.

Tableau 20. Tailles de zones cristallines obtenues par application de la formule de Debye-Scherrer

2θ (°)	Plan de diffraction correspondant	Taille cristalline D (nm)
20,2	[0,1,2]	36 ± 4
29,2	[2,1,1]	21 ± 1
30,5	[1,1,2]	24 ± 2

I.4 Microscopie électronique

Les particules sont observées au microscope électronique à balayage. Les images (Figure 54 et Figure 55) montrent des particules de l'ordre de 50 nm. Cette taille est similaire à celle trouvée dans la littérature dans ces conditions de synthèse [126]. Malgré le fait que le CuSCN croît très rapidement des particules inférieures à la centaine de nanomètres sont obtenues. Comme évoqué au chapitre 1 (chapitre 1 - III.2.3), la gélatine permet de fortement réduire la croissance des particules.

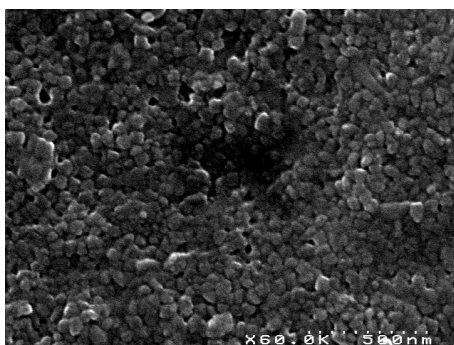


Figure 54. Images d'un dépôt goutte de particules de CuSCN

Si la DRX faisait apparaître des pics de diffraction correspondant à de l'oxyde de cuivre, Il est ici plus difficile de différencier les particules de précurseur CuO du CuSCN du fait de leur taille similaire. Il semble également que de la gélatine soit adsorbée en surface des particules, comme le montre l'image de la Figure 55, et ce, malgré les lavages successifs.

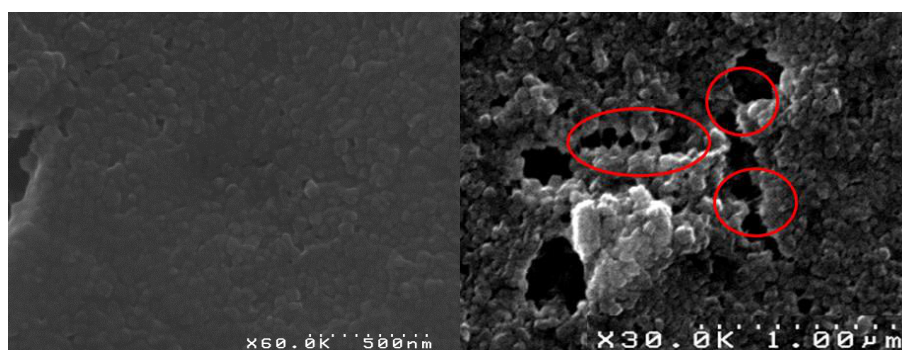


Figure 55. Images MEB qui supposent la présence de gélatine dans le milieu. A gauche, une fine couche de matériau organique semble recouvrir les particules. A droite, présence de gélatine entre des particules espacées

Plusieurs images sont prises par MEB et une distribution en taille est obtenue à partir des particules présentes sur ces images. Les données collectées lors de ce traitement sont regroupées dans le Tableau 21. La taille observée est quasiment deux fois supérieure à celle calculée par application de la formule de Scherrer aux pics de DRX. Comme il a été dit précédemment, les pics considérés sont la somme de plusieurs pics très proches. Au regard de l'intensité théorique des pics, la contribution des pics secondaires est très faible. Cependant cela peut être suffisant pour diminuer la taille calculée par augmentation de la largeur du pic, ce qui expliquerait la différence observée entre les tailles DRX et MEB. De plus, rien n'indique que les particules sont monocristallines et que leur taille est la même que celle des zones cristallines.

Tableau 21. Taille moyenne et écart-type obtenus à partir des images MEB

Echantillon	Taille moyenne (nm)	Ecart-type (nm)	Statistiques sur N particules N =
CuSCN synthèse gélatine	54	10	177

I.5 Synthèses sans gélatine

I.5.1 Synthèse sans inhibiteur de croissance

Comme vu dans les paragraphes précédents, la gélatine n'est pas totalement enlevée lors des étapes de lavage et semble être adsorbée à la surface des particules formées. Elle est susceptible de fortement modifier les propriétés électriques d'une couche de ce matériau. Une synthèse sans gélatine a donc été effectuée pour obtenir des particules plus propres.

Au cours de la réaction, la solution blanchit, ce qui indique la formation de CuSCN dans le milieu réactionnel. Comme précédemment, la réaction n'est pas totale et du CuO est encore présent en fin de réaction. Néanmoins, la quantité de CuSCN semble être plus importante que lorsque de la gélatine est ajoutée à la solution. De fait, après avoir retiré le CuO, la quantité de CuSCN restante est plus importante que précédemment.

La diffraction des rayons X (Figure 56) sur cet échantillon fait apparaître, comme dans l'expérience avec la gélatine, deux phases de CuSCN : α -CuSCN et β -CuSCN. Cependant, dans ce cas, la phase rhomboédrique (β -CuSCN) est largement majoritaire. La croissance n'étant pas contrôlée, il semble donc que cette phase se forme plus rapidement que la phase α -CuSCN. De plus, la finesse des pics obtenus suggère que la taille moyenne des zones cristallines n'est plus nanométrique.

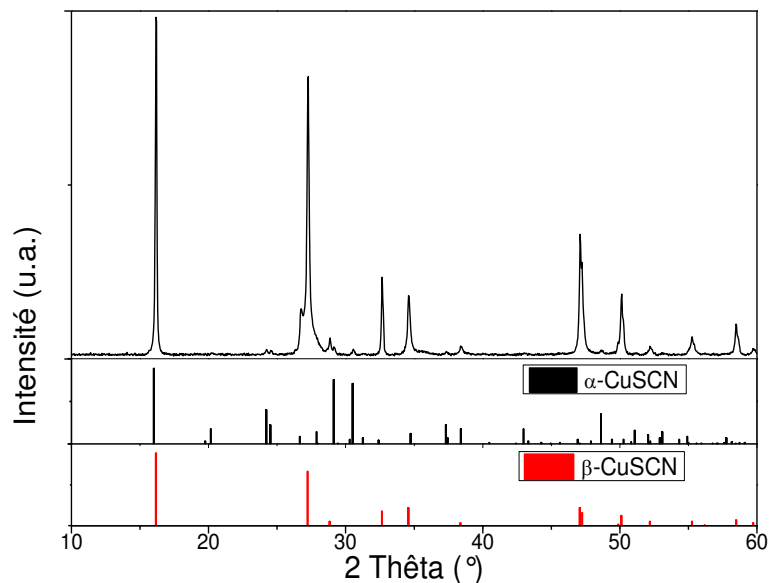


Figure 56. Diffractogramme RX du CuSCN formé sans gélatine

Les images MEB, montrées en Figure 57, révèlent que la taille des particules a fortement augmenté : le diamètre d’une grande majorité des particules dépasse 100 nm. De plus, des particules très grosses, de dimensions supérieures au micron, sont observées ce qui montre que la polydispersité a été fortement augmentée. Ces observations confirment le rôle d’inhibiteur de croissance joué par la gélatine dans l’expérience précédente. Elles soulignent également l’importance de contrôler sévèrement cette croissance pour obtenir des particules plus petites et moins polydisperses.

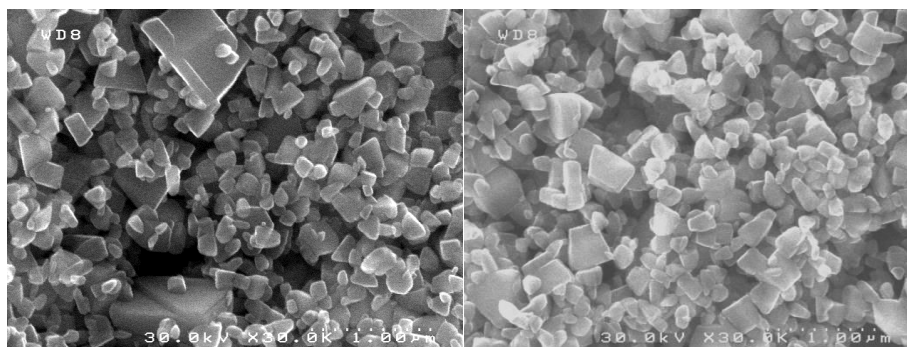


Figure 57. Images MEB du CuSCN synthétisé sans gélatine

I.5.2 PVP comme inhibiteur de croissance

Au vu des résultats précédents, la présence d’un inhibiteur semble indispensable pour limiter la croissance cristalline et par conséquent la taille et la polydispersité des particules. Pour s’affranchir de la gélatine et de ses inconvénients, la synthèse de CuSCN a été tentée en présence de

polyvinylpyrrolidone (PVP), autre inhibiteur de croissance utilisé pour former du CuSCN [120]. Tous les paramètres (concentration, pH, etc...) sont restés inchangés.

Lors de la synthèse, une coloration violette apparaît dans la solution (Figure 58), alors qu'une couleur blanche était attendue. De plus, la solution est très translucide, ce qui suggère des complexes à l'échelle moléculaire. Cette hypothèse est confirmée lors de la centrifugation de l'échantillon : aucune poudre ou précipité n'est observé en fond de tube, même après une longue centrifugation (plus de 20 minutes). Il semble donc que le PVP a complexé les ions du cuivre et empêché la réaction.



Figure 58. Solution obtenue en présence de PVP dans le milieu réactionnel

II. Approche physique : broyage de particules

II.1 Méthode et paramètres du broyage

Comme décrit précédemment, la voie chimique d'obtention de CuSCN a montré des limites, en termes de rendement et de pureté. Une approche physique a alors été développée : il s'agit d'obtenir des particules, les plus nanométriques possibles, en broyant une poudre micrométrique de CuSCN commercial. Souvent appelée top-down (partir du plus grand pour aller au plus petit), ce type d'approche s'oppose donc totalement à la synthèse chimique à partir de précurseur (bottom-up) développée dans la première partie de ce chapitre. Un des avantages principaux de cette méthode est de partir d'une structure chimique connue : CuSCN. De plus, les quantités de matière mises en jeu sont plus importantes que pour la voie chimique, ce qui permet la réalisation de dispersions colloïdales de volume suffisamment important pour le dépôt et la caractérisation des couches minces et l'étude des dispositifs photovoltaïques les incorporant. Il faut également noter que les chocs mis en jeu lors du broyage colloïdal sont en général moins énergétiques que ceux impliqués dans le broyage en voie sèche. Cela diminue la réaggrégation des particules qui peut intervenir dans ce type d'expérience. Cependant, le broyage donne généralement des échantillons dont la polydispersité des tailles peut être importante, ce qui constitue l'un des désavantages de cette méthode.

Comme décrit dans la partie « techniques expérimentales » (Chapitre 2 - I.3), des particules de CuSCN de taille micrométrique sont mélangées, dans un bol de broyage, à un solvant et à des billes en zircone. La mise en rotation du système à très grande vitesse va entraîner des chocs violents entre les billes et les particules, brisant ces dernières en de multiples morceaux plus petits. Plusieurs paramètres importants entrent en compte dans le broyage des particules : le temps de broyage, le solvant, le ratio des masses (billes de ZrO_2 /matière à broyer), la vitesse de broyage ainsi que le diamètre des billes de broyage.

II.2 Particules après broyage

II.2.1 Observations en microscopie électronique

L'effet du broyage sur les particules est particulièrement visible sur les images MEB (Figure 59) prises avant et après broyage. Les particules de taille comprises entre 2 et 15 microns sont réduites à des particules de taille nettement plus faible après broyage, où des particules de taille autour de 100 nm et inférieure sont obtenues.

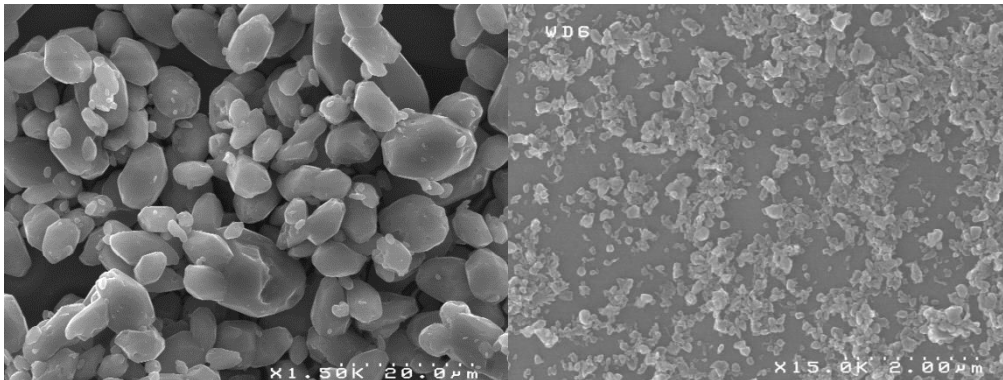


Figure 59. Particules de CuSCN commercial avant (gauche) et après broyage (droite). L'échelle est dix fois inférieure sur l'image de droite

II.2.2 Comparaison des structures cristallines

La diffraction de rayons X sur la poudre commerciale (Sigma-Aldrich) est montrée en Figure 60. Elle fait apparaître des pics intenses et très fins correspondant à la structure cristalline du α -CuSCN (phase orthorhombique). Les images prises par microscopie électronique des particules (Figure 59) montraient des particules de plusieurs micromètres. L'analyse DRX confirme ces observations : des pics très fins sont obtenus, signifiant que les zones cristallines correspondant à ces particules sont largement supérieures à la centaine de nanomètres.

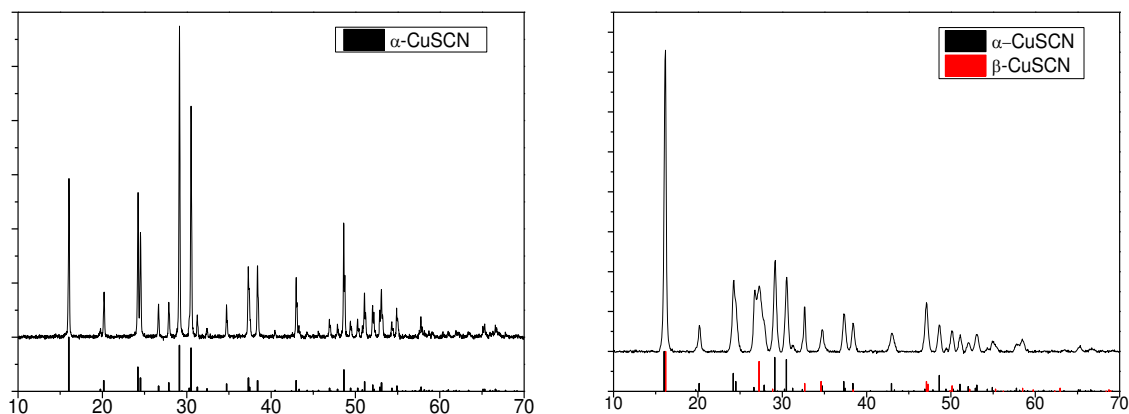


Figure 60. Diffractogrammes RX : à gauche, sur une poudre commerciale de CuSCN avant broyage. A droite, sur poudre broyée

Après broyage, un élargissement significatif des pics est observé sur le diffractogramme (Figure 60). En moyenne, la taille des zones cristallines est devenue nanométrique. Ceci montre qu'il est possible d'obtenir des particules de CuSCN de taille inférieure à 100 nm par broyage. Le deuxième point que montre le diffractogramme de droite de la Figure 60, c'est l'apparition de la phase cristalline rhomboédrique (β -CuSCN). Le changement de phase cristalline d'une poudre sous l'effet du broyage a déjà été mis en évidence, principalement sur les oxydes [147], [148], comme par exemple la transformation totale du TiO_2 anatase en rutile et TiO_2 II [149]. Cependant, ces phénomènes se sont produits lors de broyage en voie sèche, où les énergies mises en jeu sont beaucoup plus importantes.

Enfin, aucun pic non associé à une structure du CuSCN ne semble apparaître sur le diffractogramme, ce qui laisse penser, dans la limite de détection de la DRX, que l'échantillon n'a pas été contaminé par ZrO_2 durant le broyage.

II.3 Choix du solvant de broyage

Plusieurs critères ont été retenus pour le choix des solvants utilisés pour le broyage de CuSCN. Tout d'abord, un avantage du broyage en voie liquide et que le liquide peut également être utilisé pour les dépôts en cellule. Cela est économique en temps et permet d'éviter des étapes chronophages et fastidieuses de rinçages et changement de solvant. Il doit donc pouvoir être ensuite adapté aux conditions, notamment aux conditions de dépôts sur couche organique, ce qui élimine l'eau. L'utilisation de solvants très toxiques a été écartée pour limiter les précautions à prendre et donc faciliter la réalisation des broyages. Le coût est également un critère pris en compte.

De plus, le choix a été fait de ne pas travailler avec des tensioactifs, souvent utilisés en broyage pour éviter l'agglomération des particules broyées. En effet, ces tensioactifs peuvent ensuite fortement endommager la conductivité des couches formées.

Dans la continuité de ce qui a été fait avec les dispersions préparées pour le WO_3 et en accord avec les critères évoqués précédemment, les alcools isopropanol et éthanol sont de bons candidats. Il a été choisi d'effectuer les broyages dans l'isopropanol.

II.4 Durée du broyage

Ce paramètre a été ajusté en considérant un échantillon qui a été broyé pendant 12 h (temps total donc 6 h effectives de broyage) et en prélevant plusieurs fois de la solution au cours du broyage. Les quantités prélevées sont très faibles, 1 à 2 gouttes, afin de limiter au maximum l'influence du prélèvement sur le broyage. Le diamètre hydrodynamique (D_h) et la polydispersité sont alors mesurés par diffusion de la lumière (DLS) pour chaque prélèvement. Le suivi de ces deux grandeurs au cours du temps est représenté en Figure 61. La baisse du diamètre hydrodynamique intervient rapidement et celui-ci passe sous la barre des 200 nm dès 1h de broyage. Sa valeur semble alors décroître bien plus lentement par la suite. La baisse de l'indice de polydispersité (Pdl) aux

temps courts est également importante mais tout de même moins marquée que pour le diamètre hydrodynamique. Il décroît encore jusqu'à 4h de broyage où il semble se stabiliser autour de 0,1.

Ces tendances peuvent être interprétées comme une création rapide de nombreuses petites particules, qui entraînerait une baisse de la moyenne, mais avec une présence encore significative de « grosses » particules dans les premières heures de broyage, d'où une polydispersité importante. La taille moyenne ne variant que peu par la suite, la taille minimale des particules semble atteinte rapidement. La baisse progressive du Pdl avec le temps traduit une diminution du nombre de particules non nanométriques restantes.

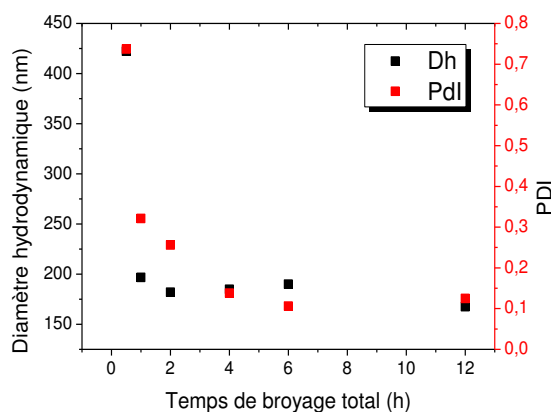


Figure 61. Suivi temporel du diamètre hydrodynamique et de l'indice de polydispersité pour le broyage de CuSCN dans l'isopropanol

II.5 Vitesse de rotation du bol de broyage

L'influence de ce paramètre a été évaluée par plusieurs techniques : diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur les particules dispersées et analyse de la taille des particules par microscopie (MEB) et traitement d'images. Pour l'ensemble des échantillons réalisés dans le cadre de cette étude, le diamètre des billes de broyages est de 1mm.

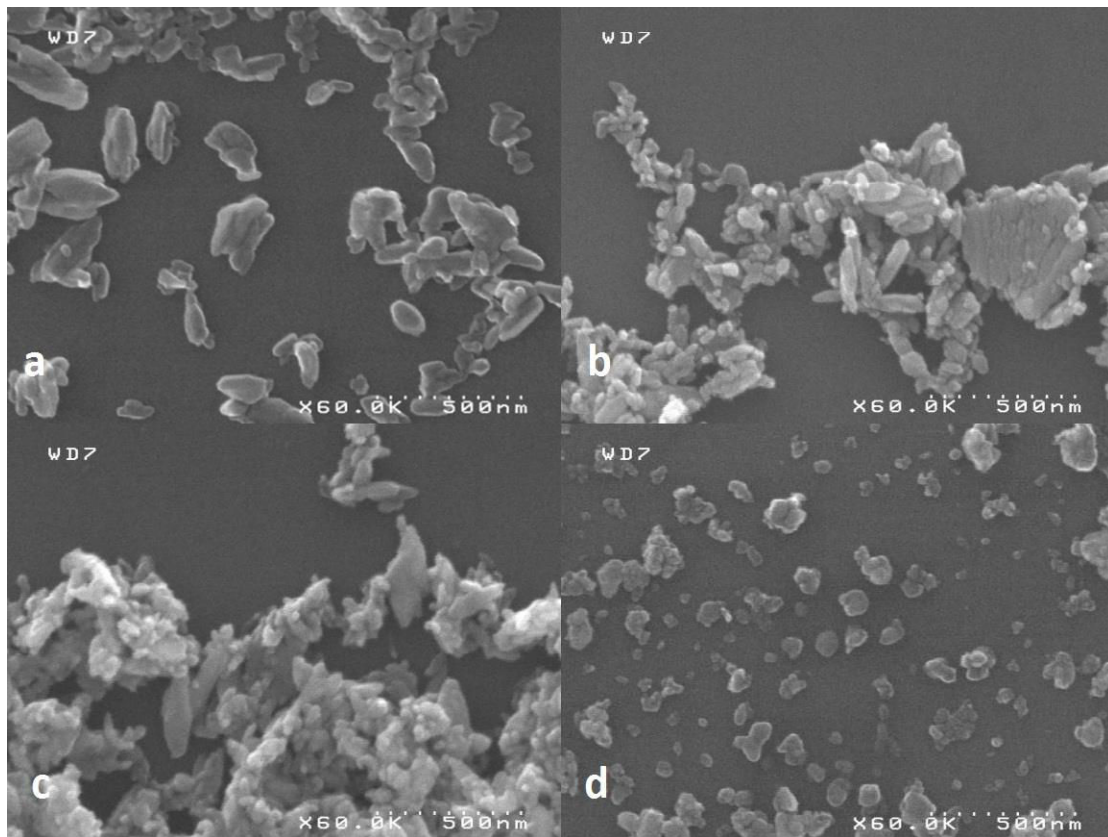
La vitesse maximale pour le bol de broyage, limitée par l'appareil, est de 650 tours/min. Cependant, à forte vitesse, deux problèmes sont très fréquemment rencontrés : la ré-agglomération des nanoparticules sous la violence des chocs et une contamination de l'échantillon par le matériau des billes et du bol de broyage. De plus, le réchauffement au sein du bol à ces vitesses devient conséquent. 500 tours par minute est donc la vitesse maximale utilisée dans cette étude.

Le Tableau 22 regroupe les valeurs des diamètres hydrodynamiques et des indices de polydispersité obtenus par diffusion de la lumière. Le diamètre hydrodynamique décroît légèrement quand la vitesse de rotation augmente. L'indice de polydispersité (PDI) est quant à lui fortement réduit avec l'augmentation de ce paramètre. Ceci traduit la présence de particules de taille bien supérieure à faible vitesse. Ce résultat est cohérent avec l'interprétation proposée au paragraphe précédent, pour l'étude de la durée du broyage.

Tableau 22. Influence de la vitesse de rotation sur le diamètre hydrodynamique et l'indice de polydispersité obtenu en DLS

Vitesse de rotation (tours/min \equiv rpm)	Dh (nm)	PDI
100	189	0,505
200	170	0,308
300	156	0,281
500	147	0,143

L'observation des différents échantillons en microscopie électronique à balayage (Figure 62) fait apparaître une tendance sensiblement identique à celle obtenue précédemment : la distribution en taille devient plus fine en augmentant la vitesse de rotation (Figure 63). Le nombre de particules de taille supérieure à 100 nm est significativement réduit. La moyenne et l'écart-type de la taille des particules subissent donc un effet direct de la vitesse de rotation du bol de broyage, comme le montrent les données dans le Tableau 23.



**Figure 62. Clichés MEB des différents expériences de cette étude.
(a) 100 rpm, (b) 200 rpm, (c) 300 rpm, (d) 500 rpm**

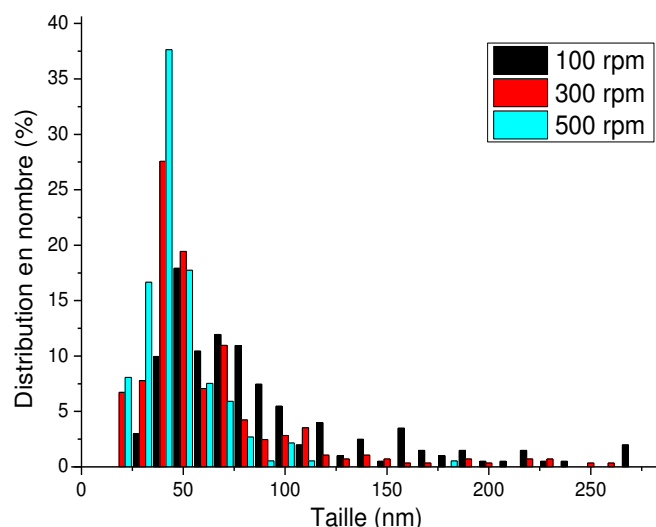


Figure 63. Distributions de taille obtenues par analyse des images MEB

Tableau 23. Distributions obtenues à partir des images MEB.

Vitesse (en tours/min)	100	300	500
Taille moyenne	92 nm	62 nm	46 nm
Ecart-type	58 nm	41 nm	20 nm
Nombre de particules	201	283	186

II.6 Taille des billes de broyage

Au vu des résultats du paragraphe précédent, la vitesse de rotation utilisée durant cette étude est de 500 tours par minutes. Les solutions obtenues par broyage en faisant varier le diamètre des billes de zircone sont étudiées par DLS, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 24. Concernant le diamètre hydrodynamique, les valeurs de taille de particules obtenues sont similaires et aucune tendance en fonction de la taille des billes ne se dégage de ces résultats.

En revanche, L'indice de polydispersité augmente significativement lorsque le diamètre des billes de broyage est augmenté traduisant une augmentation de la distribution de taille. Cela est similaire à ce qui a été obtenu dans l'étude de la vitesse de rotation du bol : le Pdl traduit une présence plus ou moins grande de particules de taille importante.

Tableau 24. Influence de la taille des billes de broyage sur le diamètre hydrodynamique des particules finales

Diamètre des billes (mm)	Diamètre hydrodynamique DLS (nm)	Indice de polydispersité (Pdl)
0,5	173	0,086
1	147	0,143
2	167	0,251

L'influence du diamètre des billes sur les propriétés des cellules incorporant du CuSCN sera étudiée dans le chapitre 5. Pour l'étude de la stabilité des solutions et de la formation étudiées dans la partie, c'est la solution de billes de 0,5 mm qui sera utilisée.

III. Dispersions colloïdales et dépôts en couches minces

III.1 Préparation des dispersions de nanoparticules

Comme énoncé précédemment, l'isopropanol a été choisi comme solvant de broyage car il est ensuite utilisable pour les dépôts, sans nécessité de changer de dispersant. Pour rappel, les solutions étudiées ici proviennent d'un broyage dont les paramètres sont : temps : 12h, diamètre des billes : 0,5 mm, vitesse de rotation du bol de broyage : 500 rpm.

Les images MEB ont souvent mis en évidence la présence de particules de taille supérieure à 100 voire 200 nm. Ces particules sont rédhibitoires pour former des couches nanométriques en dispositif. Comme elles sont 2 à 4 fois plus grosses que la moyenne, elles sont donc plus susceptibles de sédimenter rapidement. Pour expliquer ce phénomène, un modèle simple peut être invoqué. Il consiste à considérer une particule dans un fluide et à y appliquer la loi de Stokes. La vitesse de sédimentation d'une telle particule est alors donnée par la formule suivante :

$$v_{limite} = \frac{2R^2 g \Delta\rho}{9\mu}$$

Où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les particules et le fluide, R le rayon des particules, g l'accélération due à la pesanteur et μ la viscosité dynamique du fluide. Une particule de diamètre deux fois plus grand chute donc quatre fois plus rapidement.

Il est entendu que ce modèle considère une particule unique dans un liquide. Dans la réalité, de nombreux chocs et interactions entre particules régissent le comportement des particules en solution. L'idée reste néanmoins d'obtenir un résultat qualitatif qui dégage une certaine tendance.

Pour tenter de minimiser le nombre de particules de taille importante et d'éventuels agrégats, les solutions obtenues après broyage sont laissées à reposer 4 jours dans une éprouvette graduée. Un dépôt se forme au fond du récipient, traduisant un phénomène de sédimentation dans la solution. Seuls les premiers millilitres (autour de 10 mL) du haut de la solution sont alors prélevés. Un ajustement est ensuite effectué pour obtenir une solution colloïdale de concentration massique en CuSCN de 2,5 %. Cette dispersion, dont un exemple est visible en Figure 64, est alors utilisée pour les dépôts.



Figure 64. Dispersion de nanoparticules de CuSCN dans l'IPA à 2,5 % en masse

III.2 Stabilité colloïdale

La stabilité colloïdale est d'abord évaluée qualitativement. La dispersion colloïdale est passée aux ultrasons puis laissée à reposer pendant plusieurs jours. Si la solution reste blanche et opaque, un dépôt est toutefois visible au fond du flacon ce qui trahit une sédimentation des particules. Ces observations remettent donc en cause la stabilité et l'absence d'agrégats ou d'agglomérats bien que les analyses DLS ne montrent qu'un seul pic (Figure 65 - gauche).

Pour tenter de quantifier la stabilité de la solution, le potentiel zêta est alors mesuré. La valeur obtenue est de -37 mV, ce qui est généralement le signe d'une bonne stabilité électrostatique. Cependant, l'écart-type de la mesure vaut 45 mV, soit plus que la mesure elle-même ! La courbe de distribution du potentiel zêta obtenue (Figure 65 - droite) montre bien le problème de polydispersité et de fiabilité de la mesure. Malgré l'allure de la courbe et la large distribution, le logiciel considère que les conditions d'acquisitions ainsi que les données sont correctes. La valeur moyenne de -37 mV ne saurait pourtant être un gage de stabilité pour la solution.

Si sa stabilité n'est pas idéale, la dispersion colloïdale sera tout de même utilisée comme solution de dépôt des nanoparticules de CuSCN par spin-coating.

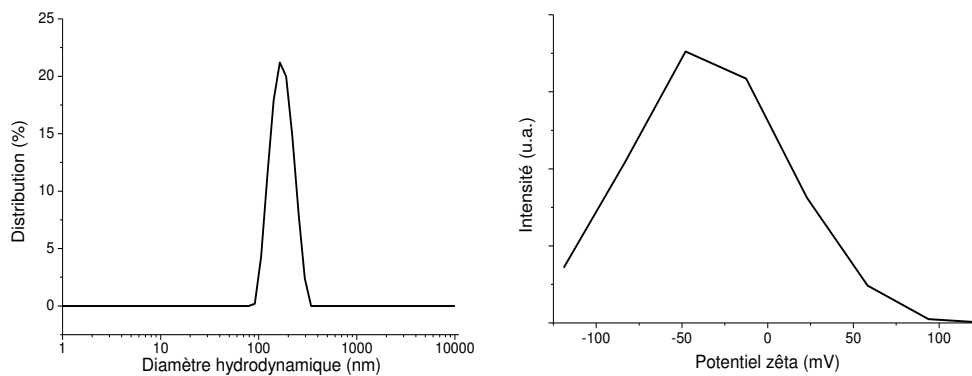


Figure 65. Distribution de taille (DLS) (gauche) et du potentiel zêta (droite) de la dispersion de particules de CuSCN

III.3 Dépôts en couches minces

Un dépôt de la solution précédente a été effectué par spin-coating sur un substrat verre/ITO. Les paramètres utilisés pour le spin-coating sont donnés dans le Tableau 25.

Tableau 25. Paramètres du dépôt de la dispersion de CuSCN par spin-coating

Couche	Atmosphère du dépôt	Etape	Vitesse (tours/min)	Accélération (tours/min/s)	Durée (s)	Recuit (T,t,atm)
CuSCN broyé	air	1	2000	500	40	150°C 10', air

L'observation de sa surface au microscope électronique (prise de vue à 45° de la surface), visible en Figure 66, montre qu'une grande partie de la surface d'ITO a été recouverte par du CuSCN.

Les images font néanmoins apparaître la présence de particules allongées dont la plus grande dimension reste supérieure à 100 nm. L'étape de sédimentation effectuée après broyage (III.1) ne permet donc pas de s'affranchir de toutes les particules non nanométriques (taille > 100 nm).

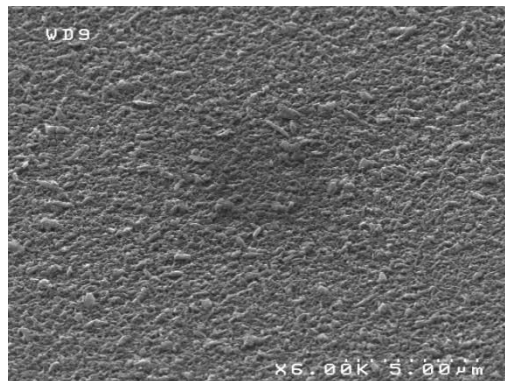


Figure 66. Image MEB d'un dépôt de particules de CuSCN sur verre/ITO

Les nombreuses inhomogénéités de la surface de la couche de CuSCN observée par microscopie suggèrent une forte rugosité. Une étude de la surface par microscopie atomique est donc effectuée pour confirmer ces observations. Durant cette expérience, la pointe balayant la surface s'est cassée, ce qui n'a permis l'obtention que d'une image partielle (Figure 67). Toutefois, elle est suffisante pour obtenir une approximation de la rugosité. En effet, le logiciel permet de récupérer un profil des hauteurs le long d'une ligne tracée sur l'image. Ce profil, visible en Figure 68, montre une forte variation d'amplitude, sur plus de 100 nm. Un traitement de ce profil grâce au logiciel ImageJ permet la récupération des données : il est donc aisé d'en extraire la rugosité (écart à la moyenne quadratique, cf. chapitre 2). La valeur calculée est de 40 nm, ce qui est très important pour une couche de nanoparticules. Pour comparaison, avec l'oxyde de tungstène, une rugosité de 6,3 nm avait été mesurée par AFM (Chapitre 3 - II.2.2). Pour une couche de nanoparticules de MoO₃ où des agrégats avaient été détectés, une rugosité de 25 nm avait été obtenue par Meyer et al. [57]. Ces valeurs montrent bien à quel point la rugosité est anormalement élevée dans le cas de cette couche de CuSCN. Cela pose un problème important si des couches doivent être déposées après celle-ci, notamment dans le cas des cellules à structure classique où la couche active est déposée directement sur cette couche. Toutefois, pour la structure inverse, l'évaporation de l'argent en surface peut tout de même se faire. Ces considérations et tests seront réalisés et discutés dans le chapitre 5.



Figure 67. Image AFM de la surface d'un dépôt de nanoparticules de CuSCN

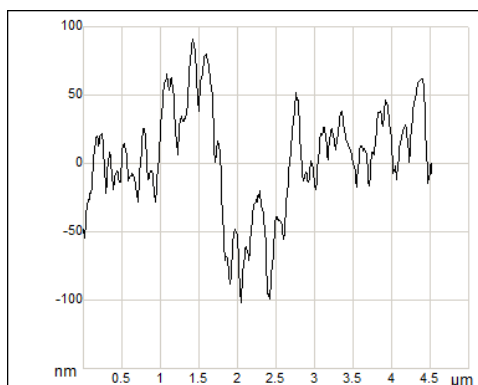


Figure 68. Profil de la surface obtenu via l'image AFM

Si l'image obtenue par AFM n'est pas complète (un balayage est habituellement effectué sur une zone carrée), il est à noter que l'expérience AFM n'a pas été répétée. Il n'est que peu probable que l'expérience aurait permis d'effectuer un balayage plus important : la pointe utilisée est très rapidement dégradée voire cassée quand les amplitudes sont supérieures à 100 nm.

IV. Propriétés optoélectroniques

L'inhomogénéité du dépôt de CuSCN réalisé ne permet pas l'obtention de toutes les propriétés optoélectroniques : la méthode développée pour l'obtention des propriétés électriques nécessite une épaisseur de dépôt homogène, condition non remplie ici. Cependant, les propriétés optiques et de structure de bande peuvent toutefois être mesurées, en restant critique sur les résultats obtenus.

IV.1 Propriétés optiques

La mesure des propriétés optiques d'une couche de CuSCN est effectuée à titre purement informatif. En effet, ce matériau ne sera utilisé en dispositif qu'en structure inverse, où la couche active est traversée avant la couche de transport de trous. L'absorption de lumière par cette dernière est donc moins discriminante.

La transmittance de l'empilement verre/ITO/CuSCN a été mesurée et comparée au verre/ITO/PEDOT:PPS et au substrat seul (verre/ITO). Comme lors de l'étude sur l'oxyde de tungstène, des effets optiques faisant fluctuer anormalement la transmittance sont observés. La transmittance du verre/ITO/CuSCN obtenue est de 81 %. Des valeurs similaires avaient été mesurées pour des nanofils (90 nm) sur substrat verre/ITO [77]. Pour un film de 15 nm très faiblement rugueux déposé sur verre (sans ITO), une transmittance de 92 % a été obtenue [123] avec seulement 2% de perte par rapport à la transmittance du verre. Au vu du gap du matériau, autour de 3,8 eV [118]–[120], il est logique que très peu de lumière soit absorbée dans le visible, dont le photon le plus énergétique ($\lambda=400$ nm) se situe à 3,1 eV. Dans le cas présent, la forte rugosité de la dernière couche peut favoriser la diffraction, cela n'influence pas fortement la mesure car une sphère d'intégration

est utilisée pour récolter tout le signal transmis. Cependant, des pertes par réflexion ou diffusion sont possibles.

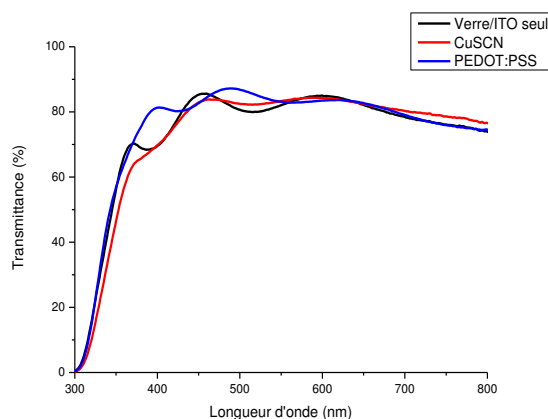


Figure 69. Transmittance d'une couche de CuSCN sur verre/ITO comparée à une couche de PEDOT/PSS et au substrat seul

IV.2 Travail de sortie et structure de bande

Comme il a déjà été expliqué précédemment, il est intéressant d'obtenir le travail de sortie par deux méthodes, une locale, une globale. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 26. La mesure par sonde macroscopique est d'autant plus pertinente, que la surface est inhomogène : les irrégularités sont moyennées par une mesure intégrant sur une grande surface. Le travail de sortie obtenu par cette méthode est 5,4 eV. Malgré la rugosité, la mesure par KPFM à une échelle plus locale renvoie la même valeur. De plus cette valeur est obtenue avec un écart-type similaire, ce qui signifie qu'elle ne varie que peu avec l'endroit sur l'échantillon où est mesuré le travail de sortie. La forte rugosité ne modifie donc pas significativement pas le travail de sortie à la distance à laquelle il est mesuré ($d=5 \mu\text{m}$). Pour des nanofils de CuSCN déposés par électrochimie, Gillot-Chappaz et al. ont obtenu un travail de sortie de 5,3 eV [77]. A noter que cette mesure a été réalisée avec la sonde de Kelvin macroscopique qui a également servi dans le présent travail.

Tableau 26. Mesure du travail de sortie du thiocyanate de cuivre

Méthode de mesure	CuSCN
KPFM	$5,4 \pm 0,1 \text{ eV}$
SKP	$5,4 \pm 0,1 \text{ eV}$

La littérature prévoit un caractère de type p au CuSCN, ce qui signifie que son niveau de Fermi (et donc son travail de sortie) est proche de la bande de valence. En utilisant la valeur mesurée ici, ainsi que les valeurs des HOMO et LUMO de la littérature sur P3HT et PCBM, un diagramme d'énergie est tracé en Figure 70. Les flèches pleines représentent les migrations de charges qui sont le plus à même de se produire, tandis que les flèches en pointillé représentent les mouvements de charges peu probables. Le travail de sortie de l'anode n'est pas spécifié car il peut s'agir de l'ITO (structure standard) ou de l'argent (structure inverse). Ce diagramme illustre, comme décrit

précédemment (chapitre 1 - II.1.3.1) la capacité de la couche de type p à bloquer les électrons : l'écart énergétique entre le niveau où est créé l'électron et le niveau qu'il devrait atteindre dans le CuSCN est trop élevé (flèche pointillée). S'il ne se recombine pas, l'électron excité migre donc vers le PCBM. Au contraire, les trous migrent vers l'anode via la bande de valence du CuSCN. Toutefois, le travail de sortie du CuSCN est plus élevé que la HOMO du P3HT. Ce moins bon alignement des niveaux d'énergie par rapport au PEDOT:PSS ou à l'oxyde de tungstène, peut entraîner une moins bonne Voc. Ceci sera à vérifier lors des tests en dispositifs.

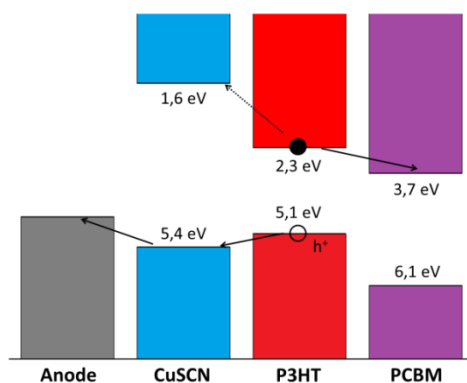


Figure 70. Diagramme des niveaux d'énergie avec CuSCN comme couche de transport de trous

V. Conclusions du chapitre

Deux approches complémentaires ont été développées dans ce chapitre :

- une approche dite « bottom-up », consistant à partir de précurseur en solution pour synthétiser chimiquement des nanoparticules de thiocyanate de cuivre.
- Une approche « top-down », qui consiste à broyer des particules micrométriques pour aboutir à la formation de nanoparticules de CuSCN, ce qui n'était jusqu'à présent pas démontré dans la littérature.

La première approche a permis la synthèse de nanoparticules de 50 nm de diamètre avec une faible polydispersité. Cette méthode a cependant montré des limites notamment en termes de rendement, où la quantité de poudre finale obtenue a été très faible, et de pureté où des traces de précurseur CuO sont détectées en diffraction des rayons X. Tout comme le CuSCN, l'oxyde de cuivre (II) est un conducteur de type p. Lors d'un dépôt d'une couche de CuSCN contaminé par du CuO, il aurait été difficile d'attribuer les propriétés optoélectroniques (notamment la conductivité et le travail de sortie) à l'un ou l'autre des matériaux ou mesurer l'impact de cette contamination sur ces mêmes propriétés.

La deuxième approche a mené à l'obtention d'une quantité plus conséquente de matière, mais a mené à des particules de taille moyenne plus importante et surtout avec une polydispersité élevée, due à la présence de particules de taille supérieure à 100 nm. Les paramètres du broyage ont été optimisés pour réduire ces deux paramètres au maximum. Les particules ont été broyées dans l'isopropanol, également solvant de dépôt, ce qui a permis l'économie d'étapes de changement de solvant.

Ces dispersions de particules broyées ont été utilisées pour former des films minces. Ces couches se sont révélées relativement inhomogènes en épaisseur et par conséquent très rugueuses comparées aux couches classiques formées à partir de nanoparticules. L'analyse en microscopie de ces films a montré que des particules non nanométriques (taille > 100 nm) étaient encore présentes. Malgré cela, certaines propriétés optoélectroniques ont pu être mesurées et notamment le travail de sortie (5,4 eV) qui semble être adapté à l'extraction des trous en dispositif. De plus le caractère p et le gap énergétique élevé du matériau semblent en faire un bon bloqueur d'électron. Ceci sera plus longuement étudié et discuté dans le chapitre 5 où seront effectués les tests en dispositif.

Chapitre 5 : Cellules solaires organiques

Dans les chapitres précédents, des nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, WO_3 et CuSCN ont été obtenues et dispersées dans un alcool. L'utilisation de ces dispersions a permis de former des couches minces de matériaux et de caractériser leurs propriétés optoélectroniques. Dans ce chapitre, ces mêmes particules sont déposées, également en couches minces, pour être utilisées pour le transport de trous en cellules photovoltaïques organiques. Les performances sont mesurées et comparées aux cellules de référence fabriquées avec du PEDOT:PSS. Le vieillissement des cellules sous éclairage est également étudié.

I. Oxyde de tungstène comme couche de transport de trous

I.1 Structure classique

I.1.1 Performances

La facilité du dépôt des solutions sur les substrats verre/ITO a permis l'étude de cellules solaires organiques à structure classique. Trois couches HTL ont été utilisées et comparées : PEDOT:PSS, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et WO_3 recuit à 400°C . Pour cette dernière, les dépôts sur ITO s'étaient révélés de mauvaise qualité (chapitre 3 - II.2.1). Cependant il peut être intéressant de voir quelles performances sont obtenues avec de tels dépôts. Les paramètres utilisés pour le spin-coating et le traitement thermique de ces solutions ont été spécifiés dans le chapitre 2 (IV.3). Pour rappel, l'empilement est le suivant : Verre/ITO/HTL/P3HT:PC₆₀BM/TiO_x/Al. Les résultats des mesures photovoltaïques sous éclairage sont regroupés dans le Tableau 27. Les courbes $J=f(V)$ sont représentées en Figure 71.

Tableau 27. Performances de cellules photovoltaïques avec différentes couches de transport de trous

Couche p	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Meilleure PCE (%)	Nbe. Cellules
PEDOT:PSS	566 ± 3	10,4 ± 0,3	64 ± 1	3,8 ± 0,1	10 ± 1	9 ± 1	3,92	6
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	555 ± 7	10,0 ± 0,5	58 ± 1	3,2 ± 0,2	12 ± 1	6 ± 4	3,49	6
WO_3	386 ± 10	9,6 ± 0,3	36 ± 2	1,3 ± 0,1	24 ± 1	0,13 ± 0,02	1,45	3

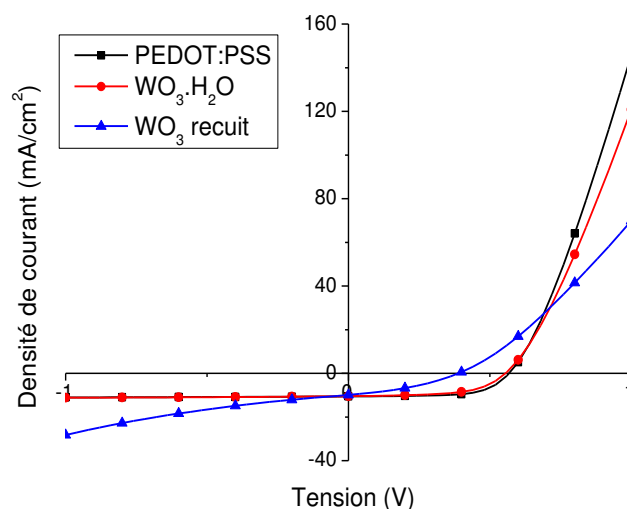


Figure 71. Courbes $J=f(V)$ des cellules avec différentes couches HTL

1.1.1.1 Oxyde de tungstène hydraté

Les cellules où la couche de transport de trous est formée de nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montrent des performances tout à fait correctes pour une couche à base de P3HT, avec des rendements autour de 3,2 %, la meilleure cellule atteignant 3,49 %. Elles sont néanmoins inférieures d'environ 15 % par rapport aux performances des cellules de référence avec du PEDOT:PSS (3,8 % en moyenne et meilleure cellule à 3,92 %).

La V_{oc} est très faiblement impactée par le changement de couche de transport de trous (2% de différence), ceci découle de la bonne homogénéité de la couche, permettant un bon recouvrement de l'électrode et un bon contact avec la couche active. De plus, comme vu précédemment (chapitre 3 - III.2.1), la valeur du travail de sortie du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,0 eV) permet une bonne extraction des charges de la couche active. Le courant extrait, $10,0 \text{ mA/cm}^2$, est légèrement inférieur aux $10,4 \text{ mA/cm}^2$ des cellules de référence. La différence de transmittance n'est pas significative (Figure 50), une quantité similaire de photons arrive donc dans la couche active. Pour le facteur de forme, la différence est plus marquée. Il vaut 58 % pour les cellules solaires incorporant du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contre 64 % pour le PEDOT:PSS, soit une perte relative de 10%, pouvant être expliquée par la modification des résistances R_s et R_{sh} . En effet, la plus importante rugosité du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6,3 nm) par rapport au PEDOT:PSS (1 nm) est susceptible d'entraîner une augmentation de la résistance de contact et ainsi d'augmenter la résistance série du dispositif. Aussi, une baisse de la résistance de shunt de $9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (pour le PEDOT:PSS) à $6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les cellules avec du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est mesurée (Tableau 27). L'oxyde de tungstène est un semi-conducteur de type n, et comme il a déjà été expliqué précédemment, sa capacité à bloquer les trous a été fortement remise en cause [30]. Cependant, le courant de fuite aux tensions négatives ne semble pas très important sur la courbe $J=f(V)$ (Figure 71). Aussi, cette raison ne semble donc pas convaincante pour expliquer cette baisse. Cette dernière peut être également attribuée à la faible épaisseur (40 nm) et la porosité de la couche, permettant des contacts ponctuels entre la couche active et l'ITO. Cependant, cela devrait se ressentir sur la V_{oc} .

Pour des cellules ayant également une couche active formée de P3HT et PCBM, des performances similaires sont obtenues dans la littérature. Choi et al. atteignent des rendements de 3,4 % avec du WO_3 formé par voie sol-gel et de 3,8 % avec du PEDOT:PSS. Pour des nanoparticules broyées, Huang et al. obtiennent 3,2 % de rendement (pour 3,9 % avec les cellules de référence PEDOT:PSS). Stubhan et al. ont des rendements de 3,2 % avec une solution de nanoparticules de WO_3 (Nanograde), la même valeur étant atteinte avec le matériau de référence PEDOT:PSS. Dans la plupart de ces études, la J_{sc} et le FF sont inférieurs pour l'oxyde de tungstène que pour le PEDOT:PSS, ce qui est en accord avec les résultats présentés ici.

1.1.1.2 Cas des cellules incorporant du WO_3 recuit

Il est intéressant de regarder les résultats des cellules incorporant le WO_3 recuit à 400°C. En effet, les performances photovoltaïques sont globalement bien plus faibles qu'avec les deux autres couches de transport de trous, le rendement moyen étant de 1,3 % contre 3,8 % pour les cellules avec du PEDOT:PSS. Tout d'abord, 6 cellules avaient été préparées mais les résultats regroupés ici n'en prennent en compte que 3, les 3 autres étant en court-circuit. Ce nombre inhabituellement élevé de courts-circuits est attribuable à la présence d'agrégats micrométriques présents après dépôt de la dispersion sur la surface (Figure 46). La V_{oc} est un paramètre fortement affecté puisqu'elle ne vaut que 386 mV, contre 566 mV avec le PEDOT:PSS. Ceci peut être expliqué par le mauvais dépôt et la couverture partielle de la surface d'ITO par les nanoparticules de WO_3 , qui résulte en une limitation de l'extraction des charges. Il en va de même pour le faible FF (36 % contre 64 % pour les cellules de référence) : la mauvaise qualité du dépôt entraîne des contacts directs entre l'ITO et la couche active. Par conséquent, les électrons sont libres de passer directement de la couche active à l'électrode. Ce phénomène se traduit par un courant de fuite visible sur la courbe $J=f(V)$ (Figure 71) aux tensions négatives et par la valeur excessivement faible de la résistance de shunt (70 fois plus faible avec WO_3 recuit). La valeur basse du FF est aussi une conséquence de la forte résistance série : du fait de l'hétérogénéité de la couche et de sa forte rugosité, les contacts sont mauvais et le dispositif devient plus résistif. Enfin, la densité de courant à tension nulle (J_{sc}), valant 9,6 mA/cm², est relativement peu impactée en comparaison des autres paramètres : moins de 10% de perte par rapport aux cellules de référence. Les charges sont donc bien créées dans la couche active et extraites vers les électrodes. Comparé au cas précédent, où l'oxyde pourtant hydraté donnait de bonnes performances, cette étude montre l'importance d'avoir un dépôt homogène entre l'ITO et la couche active pour obtenir de bonnes propriétés photovoltaïques.

1.1.2 Influence d'un traitement thermique de la couche

L'influence d'un traitement thermique de la couche de nanoparticules de WO_3 sur les performances a été étudiée. Ce traitement thermique est effectué à l'air pendant 30 minutes, après dépôt de la couche sur le substrat verre/ITO et avant le dépôt de la couche active (qui sera recuite 10 minutes à 140°C sous atmosphère inerte). Seul le $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été considéré dans cette étude car les dépôts sont de meilleure qualité et les rendements également plus importants. Le but est à la fois de savoir si les molécules adsorbées à la surface des particules détériorent les performances photovoltaïques des cellules et également d'explorer la possibilité de diminuer le temps de traitement de la couche. En effet, des temps courts et des faibles températures sont souvent

recherchés pour les procédés industriels, notamment pour la compatibilité avec les substrats flexibles.

Deux températures de traitement thermique ont donc été testées : 150°C et 200°C. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus sur des cellules restées à température ambiante ($T \approx 20^\circ\text{C}$). La couche subit également un traitement thermique après dépôt de la couche active et du TiO_x . Les courbes caractéristiques sont montrées en Figure 72, et les paramètres extraits de ces courbes sont disponibles dans le Tableau 28. A noter que pour l'échantillon traité à 150°C et pour les cellules de référence, les performances sont celles présentées précédemment car ces mesures ont été effectuées lors d'une même série d'expériences.

Tableau 28. Performances photovoltaïques en fonction du traitement thermique de la couche de transport de trous

HTL	Temp. (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rsh ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Meilleure PCE	Nbe cel
PEDOT:PSS	180 °C	566 ± 3	10,4 ± 0.3	64 ± 1	3,8 ± 0.1	10 ± 1	9 ± 1	3,92	6
	Ambiante	558 ± 4	9,7 ± 0.4	57 ± 1	3,1 ± 0.1	12 ± 1	5 ± 4	3,20	5
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150 °C	555 ± 7	10,0 ± 0.5	58 ± 1	3,2 ± 0.2	12 ± 1	6 ± 4	3,49	6
	200 °C	552 ± 9	9,5 ± 0.5	57 ± 1	3,0 ± 0.2	12 ± 1	4 ± 3	3,28	4

Les performances obtenues sont très similaires quelle que soit la température du traitement imposée à la couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec des rendements moyens entre 3,0 % et 3,2%. Les courbes $J=f(V)$ sont donc quasiment identiques, comme le montre la Figure 72. La Voc n'est significativement impactée et fluctue entre 552 et 558 mV. Une meilleure densité de courant de court-circuit (Jsc) est obtenue pour un traitement à 150°C mais l'augmentation n'est que très faible. La valeur du FF est similaire dans les trois cas. Il est d'ailleurs étonnant de voir que la résistance série est identique pour les trois températures alors que sur les courbes $J=f(V)$, il semble que la conductivité de la cellule n'ayant pas subi de traitement soit plus faible : pour $V > V_{oc}$, la densité de courant circulant dans la cellule est plus faible.

Ces résultats confirment que l'application d'un traitement thermique à une couche de nanoparticules n'est pas nécessaire. Ce résultat est à comparer aux approches sol-gel où le plus souvent, une conversion du précurseur vers une couche fonctionnelle n'est rendue possible que par l'application d'un traitement thermique [56], [64], [66].

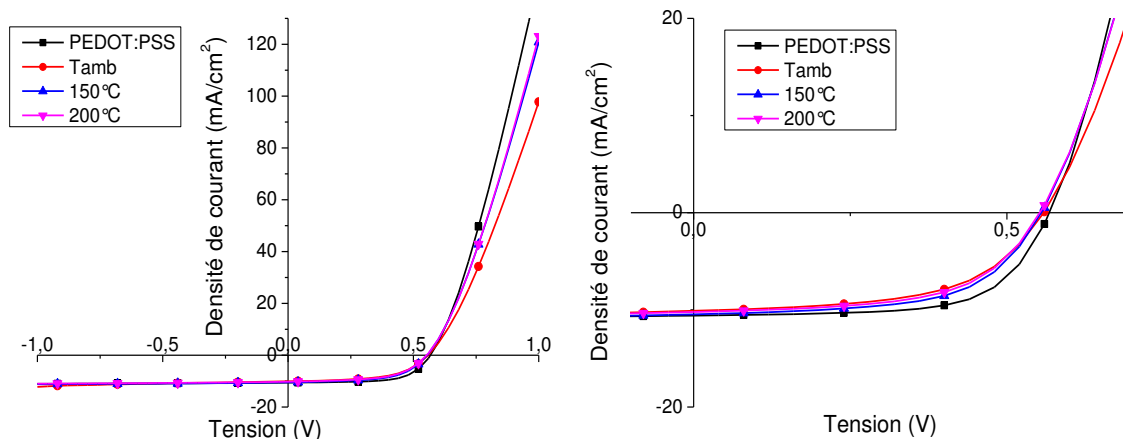


Figure 72. Courbes $J=f(V)$ pour différents traitements thermiques de la couche de $WO_3 \cdot H_2O$. La figure à droite est un agrandissement d'une partie de la figure à gauche

I.1.3 Effet de l'épaisseur de la couche

Comme déjà mentionné au chapitre 3, un choix a été fait, par souci de simplicité, de ne travailler qu'avec une seule dispersion de nanoparticules à concentration massique fixe. Par conséquent, pour varier l'épaisseur, c'est la vitesse de la tournette (spin-coating) qui a été modifiée. Trois vitesses différentes ont donc été testées : 1500, 2000 et 2500 tours/min, l'accélération étant toujours de 500 tours/min/s et le temps de rotation de 40 secondes. L'épaisseur obtenue dans chaque cas a été mesurée au profilomètre. Pour obtenir des couches encore plus épaisses, il aurait pu être tenté de travailler à plus faible vitesse, mais à partir de 1000 tours/min, la reproductibilité n'est pas forcément assurée.

La variation n'est pas aussi grande qu'espérée et l'épaisseur moyenne se situe entre 29 et 47 nm, comme montré dans le Tableau 29. Comparées à la taille des nanoplaquettes de $WO_3 \cdot H_2O$ qui les forment, ces couches sont relativement peu épaisses. En effet, il avait été vu que l'épaisseur des plaquettes était autour de 5 - 8 nm et les grandes arêtes se situaient autour 25 nm. Les couches sont donc constituées d'un faible nombre de particules.

Tableau 29. Variation de l'épaisseur des couches en fonction de la vitesse de rotation de la tournette

Vitesse de rotation (tours/min)	1500	2000	2500
Epaisseur (nm)	47 ± 6	40 ± 4	29 ± 4

Les performances obtenues en cellules solaires organiques sont données dans le Tableau 30. Il est important de noter que les performances, même pour les cellules de référence, sont inférieures à ce qui avait été obtenu précédemment dans les mêmes conditions. Pour les cellules avec du PEDOT:PSS, un rendement moyen de 3,4 % est obtenu au lieu des 3,8 % précédents, avec notamment une légère baisse de la J_{sc} et du FF (car augmentation de la R_s). Cependant, l'écart relatif par rapport aux cellules incorporant des nanoparticules de $WO_3 \cdot H_2O$ reste inchangé (15% de moins). La perte de performances sur cette expérience résulte d'une erreur de préparation ou de manipulation sur d'autres couches et n'impacte en rien les conclusions de cette étude car les cellules comparées ont été faites au sein d'une même série.

Les performances ne montrent pas de différence significative entre les différentes épaisseurs de couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les paramètres étant globalement tous similaires. Le rendement vaut environ 2,9 %, la V_{oc} est entre 550 et 560 mV, la J_{sc} vaut $9,3 \text{ mA/cm}^2$ et le FF est situé autour de 56 %. L'épaisseur n'étant sondée que sur une faible gamme ($\approx 40 \pm 10 \text{ nm}$), il est difficile de tirer des conclusions sur l'influence de la conductivité de la couche sur les performances. Toutefois, cette expérience montre que le dépôt de la couche de nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est tolérant à une variation du procédé, comme par exemple si l'épaisseur est légèrement modifiée par un changement lors du dépôt, ce qui peut arriver pour les dépôts sur grandes surfaces.

Tableau 30. Performances photovoltaïques obtenues pour différentes épaisseurs de couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Couche HTL	Ep. (nm)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Best PCE	Nbe cel.
PEDOT:PSS	50	569 ± 4	$10,2 \pm 0,4$	58 ± 2	$3,4 \pm 0,1$	14 ± 1	10 ± 2	3,44	4
	29	552 ± 3	$9,3 \pm 0,5$	55 ± 1	$2,8 \pm 0,2$	16 ± 1	6 ± 1	2,89	5
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40	556 ± 2	$9,3 \pm 0,4$	56 ± 1	$2,9 \pm 0,2$	15 ± 1	6 ± 1	2,97	2
	47	558 ± 4	$9,3 \pm 0,4$	56 ± 1	$2,9 \pm 0,1$	15 ± 1	6 ± 1	3,05	6

I.1.4 Vieillessement

Des tests de vieillissement ont été effectués sur des cellules préparées dans cette étude. La puissance lumineuse incidente mesurée par le pyranomètre est de 91 mW/cm^2 . Il est reconnu que les cellules à structure standard ont tendance à vieillir plus rapidement que les cellules à structure inverse, notamment car l'électrode supérieure s'oxyde plus vite. Toutefois, il est intéressant d'utiliser les cellules fabriquées dans cette étude pour avoir une première vue sur le comportement sous éclairage des couches d'oxyde de tungstène. Pour rappel, les tests de vieillissement ont tous été réalisés sous atmosphère contrôlée.

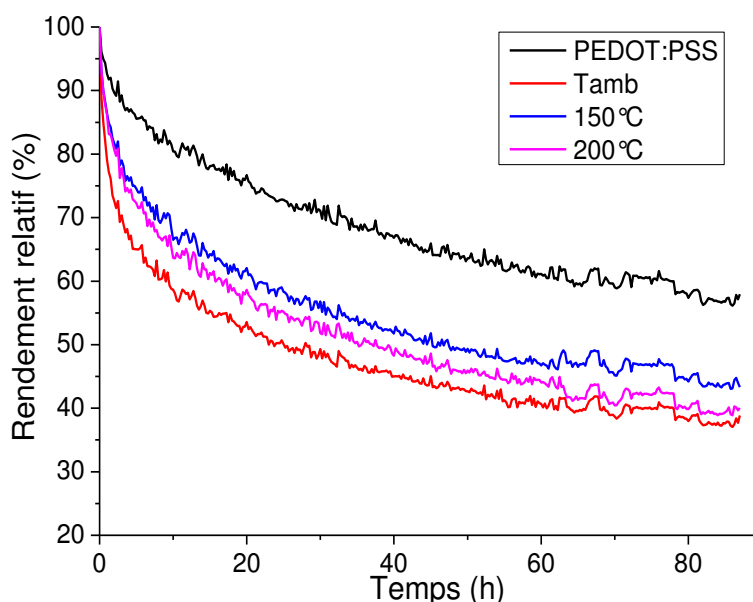


Figure 73. Comparaison des vieillissements sous éclairage pour différentes températures subies par la couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les cellules fabriquées pour l'étude de l'influence du traitement thermique sont ici utilisées. En effet, il peut être intéressant de regarder si le traitement thermique, qui n'influçait que très peu les performances initiales, n'influence pas les performances sur la durée. Ces cellules ont donc été exposées à un soleil artificiel (détails dans le chapitre 2 - IV.5) sur plusieurs jours, pour un total de 87 heures. L'évolution relative du rendement des cellules en fonction du temps est tracée en Figure 73. Certaines variations, notamment entre 60 et 80 h, sont la conséquence de la fluctuation d'intensité lumineuse mesurée par le pyranomètre mais sont sans influence pour ce qui concerne l'étude de la tendance du vieillissement des cellules.

A priori, l'oxyde de tungstène est censé être plus stable que le matériau organique. Il était donc attendu que les performances relatives en dispositif soient au minimum aussi bonnes que celles du PEDOT:PSS. Au contraire, les cellules utilisant du $WO_3 \cdot H_2O$ comme couche de transport de trous vieillissent plus vite que les cellules de référence avec du PEDOT. A la fin des 87 heures, ces dernières ont un rendement relatif autour de 57 %, tandis que les cellules avec le tungstène hydraté ne sont qu'à 40 % des performances initiales. Le vieillissement des cellules $WO_3 \cdot H_2O$ est particulièrement rapide dans les premières heures, où le phénomène de burn-in semble particulièrement important. Néanmoins, passée 30h d'exposition lumineuse, le vieillissement semble se produire à la même vitesse pour toutes les cellules. Il semble donc que les effets de vieillissement liés à la nature de la couche et aux interfaces modifiées dans cette étude se produisent dans ces 30 premières heures. Les valeurs relatives à t=30h des différents paramètres sont rassemblées dans le Tableau 31. L'évolution relative du facteur de forme ne semble pas dépendre de la nature de la couche car il prend sensiblement la même valeur avec le PEDOT:PSS et le $WO_3 \cdot H_2O$, sauf quand aucun traitement thermique n'a été appliqué à la couche (T_{amb}). La Voc semble légèrement affectée par la nature de la couche HTL : pour les cellules de référence, une perte de 8 % est enregistrée, tandis que la baisse est autour de 15 % pour les cellules tests. Cependant, le facteur le plus impacté est la Jsc : en 30 h, il diminue de 25 % avec l'oxyde de tungstène hydraté alors qu'il ne perd que 8 % avec le PEDOT:PSS. Cette perte de courant peut résulter de plusieurs facteurs : moins de charges sont créées dans la couche active, les charges sont créées mais non collectées à cause de problèmes de recombinaison, de piégeage ou d'extraction.

La comparaison des courbes des différents échantillons de $WO_3 \cdot H_2O$ ne dégage pas de tendance particulière sur le vieillissement en fonction de la température de traitement thermique. Il semble cependant que les échantillons non traités vieillissent plus rapidement, notamment au niveau du facteur de forme (FF). Les échantillons traités thermiquement à 150°C, qui étaient déjà les plus performants (cf. Tableau 28), sont également ceux qui vieillissent le mieux. Ils sont donc utilisés pour comparaison avec les cellules de référence pour comprendre les effets du vieillissement prématuré.

Tableau 31. Valeurs relatives à 30 heures de vieillissement des paramètres photovoltaïques pour les différentes cellules

HTL	Voc (%)	Jsc (%)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	92	92	87	71
T_{amb}	84	72	83	49
150°C	86	75	90	56
200°C	85	73	88	53

Les courbes $J=f(V)$ à différents temps ($t=0h$, $t=30h$ et $t=87h$) sont comparées pour les cellules de référence et les cellules $WO_3 \cdot H_2O$ traitées à $150^\circ C$ et sont regroupées en Figure 74. Pour le PEDOT:PSS, la J_{sc} diminue avec le temps d'exposition mais la densité de courant à $-1 V$ est relativement inchangée, tout comme la résistance de shunt (prise à $-1 V$) qui semble ne pas varier au cours de l'expérience. Ceci traduit un problème d'extraction des charges : il faut accentuer la tension négative pour extraire correctement les charges créées dans la couche active. Cependant, il est difficile de dire de quelles couches ou interfaces provient ce problème. En effet, ce phénomène est également visible pour les cellules fabriquées avec de l'oxyde de tungstène. Cependant, avec ce dernier, un phénomène se rajoute à celui précédemment évoqué. Comme discuté plus haut, la J_{sc} diminue plus fortement dans le cas du $WO_3 \cdot H_2O$. Contrairement au PEDOT:PSS, pour $t=30h$, le courant à tension négative ($-1 V$) n'est pas égal à celui obtenu à $t=0h$. Une perte de charge semble donc se produire dans ces cellules, la perte de V_{oc} associée semble indiquer qu'il s'agit de problèmes d'extraction, qui se produiraient dans la couche d'oxyde de tungstène ou aux interfaces avec l'électrode ou la couche active. Couplée avec les vieillissements en structure inverse, présentés ultérieurement, cette étude pourra révéler davantage d'informations sur l'origine des vieillissements.

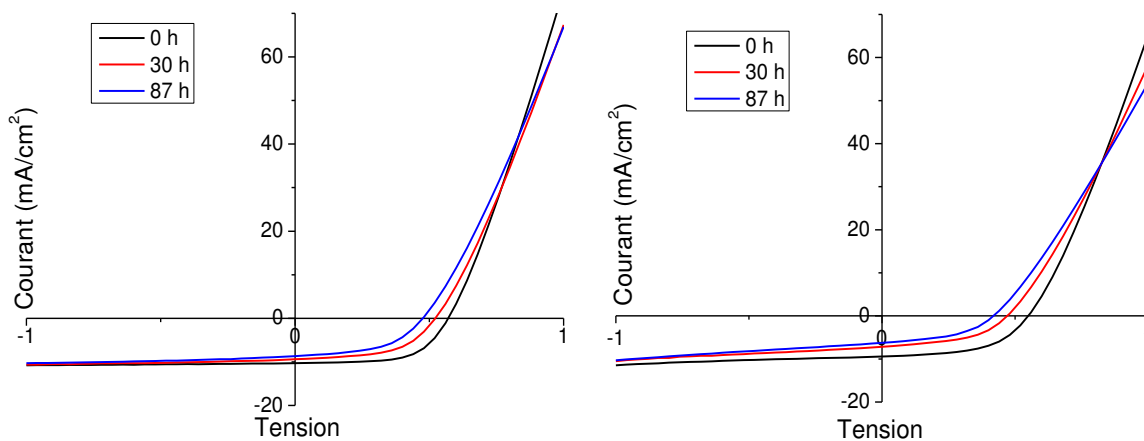


Figure 74. Evolution des courbes $J=f(V)$ sous éclairage continu avec du PEDOT:PSS (à gauche) et du $WO_3 \cdot H_2O$, $150^\circ C$ (à droite).

I.2 Structure inverse

I.2.1 Performances des oxydes non dopés

I.2.1.1 Etude comparative

L'étude des cellules à structure inverse est d'un intérêt particulier pour les cellules solaires organiques, car ces structures se révèlent souvent plus robustes que les structures classiques, notamment en termes de vieillissement. Mais cette étude prend encore davantage d'intérêt dans le cadre de ce travail. En effet, comme évoqué de nombreuses fois, le dépôt de nanoparticules ne requiert pas de traitement thermique important, contrairement à certains précurseurs par sol-gel. Ceci est donc un avantage en structure inverse où la couche de transport de trous est déposée sur la couche active. Or dans beaucoup de cas, cette dernière ne supporte pas de traitement thermique élevé.

Les dispersions de nanoparticules d'oxyde de tungstène hydraté et d'oxyde de tungstène recuit à 400°C ont donc été utilisées en cellules solaires à structure inverse. Pour l'oxyde recuit, la mauvaise qualité de la couche fabriquée a donné des performances médiocres en structure standard. En structure inverse, la rugosité de ce dépôt est moins discriminante car seule l'électrode est évaporée après la couche de transport de trous.

Les résultats des tests photovoltaïques des cellules ainsi formées sont regroupés dans le Tableau 32 et comparés aux cellules de référence. Il est à noter que la conductivité du PEDOT:PSS utilisé comme HTL en inverse est particulièrement élevée. La cellule étant éclairée sur l'ensemble du dépôt de couche active et du fait de la conductivité de la HTL, les charges créées peuvent être collectées sur une surface plus importante que celle définie par l'électrode supérieure. Par conséquent, cela revient à sous-estimer la surface « utile » de la cellule. Ceci explique donc que la densité de courant en court-circuit (J_{sc} , valant 11,6 mA/cm²) soit bien plus grande que ce que recense la littérature pour une couche active de P3HT:PC₆₀BM. Cela n'a pas forcément d'importance dans le cas présent puisque l'intérêt porte sur la comparaison des deux couches inorganiques.

Tableau 32. Comparaison des performances en fonction de la nature de la couche de transport de trous

HTL	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Meilleure PCE	Nbe cel.
PEDOT:PSS	580 ± 2	11,6 ± 0,2	51 ± 1	3,5 ± 0,1	10 ± 1	2,0 ± 0,4	3,54	3
WO ₃ ·H ₂ O	555 ± 8	8,2 ± 0,4	56 ± 1	2,5 ± 0,1	15 ± 3	10 ± 1	2,62	5
WO ₃ recuit 400°C	544 ± 10	8,2 ± 0,6	49 ± 2	2,2 ± 0,2	18 ± 3	5 ± 1	2,32	5

Les valeurs mesurées montrent que la J_{sc} (8,2 mA/cm²) est similaire pour les deux oxydes de tungstène et ce malgré le recouvrement non total de la surface de couche active par le WO₃ recuit, et la présence d'agrégats en surface, comme le montre la photo d'un tel dépôt prise en microscopie électronique et visible en Figure 75. Ce résultat est assez proche de celui obtenu précédemment en structure standard où le courant de court-circuit ne semblait pas dépendre de la qualité du dépôt de la couche de transport de trous.

Concernant la Voc, celle mesurée pour les cellules avec du WO₃ recuit n'est que légèrement inférieure (544 mV) à celle obtenue pour le WO₃·H₂O (555 mV). Dans le cas des cellules standard, cette différence était largement plus marquée (Tableau 27). Ceci peut être la conséquence d'un meilleur dépôt de la couche HTL et également du fait que la couche active n'est pas impactée par la qualité de ce dépôt.

Les agrégats, qui étaient une source de dépôt inhomogène de la couche active en standard et donc de mauvaises performances (I.1.1.2), ne semblent plus être aussi discriminants en inverse pour l'obtention de rendements honorables. Toutefois, la mauvaise qualité de la couche est certainement responsable du faible FF rencontré pour ce type de cellules, occasionné par une augmentation du courant de fuite (baisse du Rsh). La couche d'oxyde de tungstène hydratée étant homogène (Figure 75), cela résulte en un bon FF et notamment une très bonne résistance de shunt, bien que la Rs soit systématiquement plus élevée que pour le PEDOT:PSS. Les performances des cellules incorporant le WO₃·H₂O seront davantage détaillées dans la partie suivante.

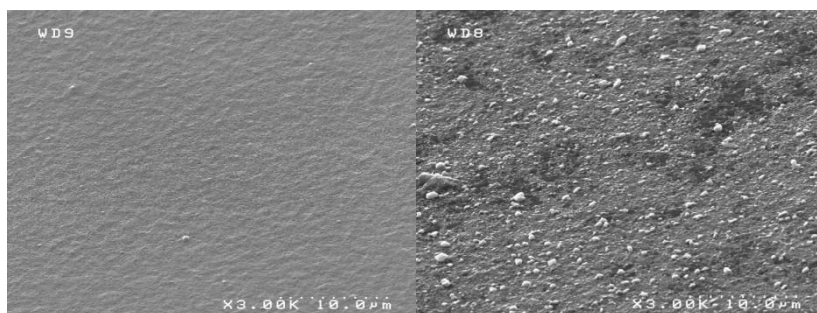


Figure 75. Dépôts MEB réalisés en boîte à gants sur couche de P3HT:PCBM. A gauche, dépôt de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A droite, dépôt de WO_3 recuit

1.2.1.2 Oxyde de tungstène hydraté non dopé

L'objectif ici est de mesurer plus précisément les performances photovoltaïques pour pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux publiés dans la littérature. La densité de courant de court-circuit mesurée précédemment pour les cellules de référence étant surestimée car la collecte des charges est étendue au-delà de la zone définie par l'évaporation de l'électrode, les mesures sont donc effectuées en utilisant un masque. Il permet d'éclairer la cellule uniquement sur une partie de la surface recouverte par l'électrode métallique. La lumière passe au travers d'un disque de diamètre 5 mm, soit une surface de $0,196 \text{ cm}^2$ (contre $0,28 \text{ cm}^2$ auparavant). Le fait de masquer a été étudié dans la littérature : cela réduit la Voc et augmente le FF [150]. Cependant ces effets sont réellement importants quand la taille du masque devient deux fois plus petite que la taille du dispositif [150].

Les résultats regroupés dans le Tableau 33 montrent en effet que la densité de courant avait été largement surévaluée pour les cellules de référence. Les $9,0 \text{ mA/cm}^2$ obtenus avec masque sont bien plus réalistes pour une couche active P3HT:PC₆₀BM que les $11,6 \text{ mA/cm}^2$ mesurés précédemment. Pour les cellules de référence, comme prévu par Gevorgyan et al. [150], la Voc diminue et le FF augmente par rapport aux mesures sans masquage. Avec une mesure correcte de la Jsc, les cellules de référence ont donc un rendement autour de 2,8 %. Contrairement aux cellules de référence, le masquage ne semble pas modifier fortement les différentes grandeurs mesurées avec l'oxyde de tungstène hydraté.

Peu de cellules à structure inverse incorporant du WO_3 sont recensées dans la littérature. Un dépôt formé par évaporation thermique sous vide donne des rendements autour de 2,6 % (voir Tableau 2 pour performances complètes) [42]. Par dépôt de nanoparticules, 2,4% sont atteints [52]. Enfin par voie sol-gel, un rendement de 3,5% est obtenu, mais la valeur de la Jsc ($12,2 \text{ mA/cm}^2$) est très élevée pour du P3HT:PCBM (cf. Tableau 3). Pour les dépôts par voie liquide, les publications ne proposent pas de comparaison avec un matériau de référence. Les performances obtenues dans la présente étude sont donc assez similaires à l'état de l'art pour les cellules à structure inverse.

Tableau 33. Performances photovoltaïques de cellules éclairées via un masque

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rsh ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Best PCE	Nbe cel.
PEDOT:PSS	565 ± 6	$9,0 \pm 0,2$	55 ± 1	$2,8 \pm 0,1$	12 ± 2	$3,0 \pm 0,4$	2,94	6
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	553 ± 15	$8,3 \pm 0,4$	53 ± 2	$2,4 \pm 0,2$	29 ± 3	13 ± 5	2,58	8

La perte de rendement de 15 % entre les cellules incorporant le $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et les références est similaire à celle observée en structure standard. La valeur la plus affectée par le changement de couche de transport de trous est la J_{sc} ($8,3 \text{ mA/cm}^2$) : moins de charges sont collectées à tension nulle. La densité de courant ne change pas sensiblement à tension négative ce qui semble exclure les problèmes d'extraction de charges. Cette baisse de la J_{sc} est donc attribuable à davantage de recombinaisons à l'interface ou dans la couche HTL.

Mesurée au profilomètre, l'épaisseur de la couche de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est sensiblement plus importante (autour de 70 nm) dans ce cas que pour les cellules à structure standard (40 nm). La différence d'épaisseur, alors que les paramètres de la tournette sont les mêmes, peut s'expliquer par une différence de mouillabilité de la solution sur l'ITO et sur la couche active. Ce problème de conductivité se répercute sur la valeur de la résistance série, qui vaut $29 \Omega \cdot \text{cm}^2$, soit près de 2,5 fois la valeur pour les cellules de référence. Cette différence apparaît clairement sur les courbes $J=f(V)$ sous éclairage, visibles en Figure 76. Cependant, la valeur du FF n'est pas très différente (53 % pour $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contre 55 % pour PEDOT:PSS) car le courant de fuite semble bien moins important dans le cas de l'oxyde de tungstène hydraté : la résistance de shunt est quatre fois plus grande pour la couche inorganique. Les courbes $J=f(V)$ mesurées sans éclairage illustrent particulièrement ce phénomène (Figure 77) : aux tensions négatives le courant qui circule dans la cellule (censée être bloquante) est plus important dans le cas des cellules de référence.

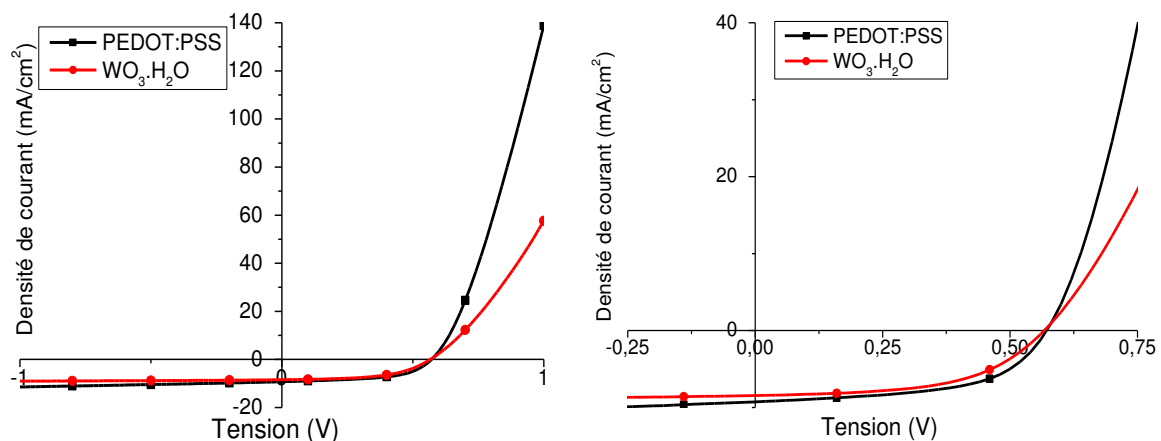


Figure 76. Courbes $J=f(V)$ des cellules éclairées via un masque. La figure de droite est un agrandissement d'une partie de la figure de gauche

Il a été fait mention du mécanisme d'extraction des charges lorsqu'un matériau de type n est utilisé comme couche de transport de trous (chapitre 1 - II.1.3.2). Le niveau de Fermi étant proche de la bande de conduction, le matériau ne se comporte alors pas comme un bloqueur d'électrons [30]. Il est donc très étonnant de voir que la densité de courant aux tensions négatives est plus importante pour les cellules de référence composées d'un matériau de type p, dont le gap est censé fortement limiter le passage des électrons (chapitre I - II.1.3.1). Sur les courbes $J=f(V)$ sous obscurité (Figure 77), le courant de fuite pour les cellules avec du PEDOT:PSS est plus important qu'avec les cellules fabriquées avec l'oxyde de tungstène hydraté.

Une explication plausible est que le blocage des électrons est assuré par la création d'un contact non ohmique entre les deux matériaux et que le band bending à l'interface créé une zone

défavorable à la présence d'électrons dans cette zone. Dans la littérature, même si peu de publications fournissent les valeurs des résistances, de fortes R_{sh} sont également répertoriées, avec l'utilisation de couches de transport de trous en matériaux inorganiques de type n. Stubhan et al. en structure inverse, obtiennent des valeurs similaires de résistances de shunt pour le PEDOT:PSS et le WO_3 [52]. En cellule à structure standard, des études mettent également en évidence la réduction du courant dans l'obscurité en utilisant des couches de MoO_3 à place du PEDOT:PSS [53], [70].

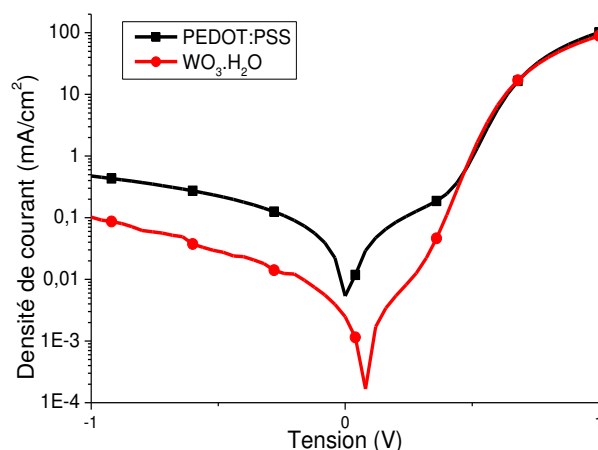


Figure 77. Courbes $J=f(V)$ sans éclairage. Est considérée, en ordonnée, la valeur absolue du courant traversant la cellule (en échelle logarithmique).

I.2.2 Couches d'oxydes dopés

I.2.2.1 Comparaison à « faible » épaisseur

La caractérisation des nanoparticules d'oxyde de tungstène hydraté et dopé au titane avait révélé une incorporation sans création de phase distincte d'oxyde de titane, ce qui laissait penser à un dopage effectif de l'oxyde. Cependant, déposées en couches minces à différents taux de dopage, les particules n'avaient pas montré de différence autant sur le plan optique que sur le plan électrique. Des tests en cellules ont tout de même été réalisés pour étudier l'influence de l'incorporation du titane sur les performances des couches de transport de trous et donc des cellules. Trois dispersions ont été utilisées pour effectuer des dépôts, contenant des particules non dopées, dopées à 0,75 % (ratio atomique Ti/W) et dopées à 1,5 %.

Dans un premier temps, les particules ont été déposées via un seul dépôt pour former une couche de nanoparticules assez fines, autour de 70 nm. Les paramètres caractéristiques des cellules ainsi fabriquées sont regroupés dans le Tableau 34. En premier lieu, une baisse du rendement est observée par rapport aux échantillons précédents : 2,1 % est obtenu avec les particules non dopées alors que dans l'étude précédente, un rendement de 2,4 % était mesuré. Les principaux paramètres affectés sont la V_{oc} et la J_{sc} , qui subissent tous deux une baisse d'environ 7 % par rapport aux cellules précédemment préparées. Les causes peuvent être multiples : problèmes sur les particules (la stœchiométrie n'étant pas rigoureusement contrôlée, elle peut varier d'un lot à l'autre et ainsi modifier la conductivité des particules), problèmes de dépôts qui augmentent les recombinaisons aux interfaces (et donc baisse de la V_{oc} et de la J_{sc}), problèmes de génération de charges dans la couche active... L'intérêt de l'étude étant davantage qualitatif que quantitatif, l'analyse des

différences entre les échantillons dopés et non dopés est effectuée sur la base de ces résultats. Il faut noter également que le nombre de cellules fonctionnelles est parfois faible, les écarts-types indiqués n'ont alors que peu de valeur.

Tableau 34. Paramètres photovoltaïques mesurés pour différents taux de titane pour une épaisseur de 70 nm (1 dépôt par spin-coating)

Ep. (nm)	Dopage Ti	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Best PCE	Nbe cel.
70	0 %	513 ± 2	7,7 ± 0,1	54 ± 1	2,1 ± 0,1	19 ± 1	9 ± 3	2,15	3
	0,75 %	526 ± 2	7,7 ± 0,3	54 ± 2	2,2 ± 0,1	28 ± 3	4 ± 3	2,21	2
	1,5 %	509 ± 7	7,7 ± 0,1	54 ± 1	2,1 ± 0,1	25 ± 3	9 ± 4	2,17	5

Aucune différence significative n'est constatée entre les différents échantillons, dopés ou non, notamment en termes de photo-génération (Jsc identique) et d'écart à l'idéalité (facteur de forme). Seule une petite variation de la Voc pour l'échantillon dopé à 0,75 % est observée, mais la différence est assez faible pour qu'elle soit considérée comme pouvant résulter d'une anomalie sur cette série (les résultats de Voc de l'étude suivante – voir Tableau 35 – confirment cette idée).

1.2.2.2 Comparaison à épaisseur plus importante

Une étude a montré qu'une couche de transport d'électrons de ZnO dopé par de l'aluminium n'apportait pas d'amélioration significative à faible épaisseur mais permettait d'améliorer le facteur de forme à épaisseur plus importante, du fait, de la moins forte augmentation de la résistance série [29]. Il est donc intéressant d'effectuer ce même type d'expérience, mais pour les couches de transport de trous. Pour réaliser des couches plus épaisses, deux dépôts successifs de dispersion colloïdale sont réalisés. Ils résultent dans la formation de couches de 130 nm d'épaisseur (mesurée au profilomètre).

Les résultats des cellules ayant une couche de transport de trous plus épaisse sont regroupés dans le Tableau 35. Aucune amélioration du facteur de forme (autour de 50 % pour les trois types de cellules) ou de la résistance de série (environ 30 Ω.cm²) n'est observée pour les couches dopées. Seul un effet sur la Jsc semble apparaître, mais étant donné qu'il n'apparaissait pas dans l'étude précédente, il est difficile d'y voir un effet significatif.

Tableau 35. Paramètres photovoltaïques mesurés pour différents taux de titane pour une épaisseur de 130 nm (2 dépôts par spin-coating)

Ep. (nm)	Dopage Ti	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Best PCE	Nbe cel.
130	0 %	530 ± 10	5,9 ± 0,2	48 ± 2	1,5 ± 0,2	27 ± 3	7 ± 4	1,53	3
	0,75 %	510 ± 6	6,3 ± 0,1	51 ± 2	1,6 ± 0,1	33 ± 4	9 ± 2	1,66	3
	1,5 %	517 ± 6	6,0 ± 0,1	50 ± 2	1,6 ± 0,1	32 ± 2	8 ± 3	1,65	6

Les courbes J=f(V) mesurées sous éclaircissement ne révèlent pas non plus de différences majeures entre les couches de transport de trous testées. Les allures sont similaires dans les deux cas, avec un seul dépôt de particules (couche plus fine) (Figure 78- gauche) et avec deux dépôts

(Figure 78– droite). Les différences de courant à 1 V semblent être liées aux courbes choisies pour représenter chaque condition plutôt qu'une véritable tendance. L'allure générale des courbes reste (en dehors de cette observation à 1 V), très similaire.

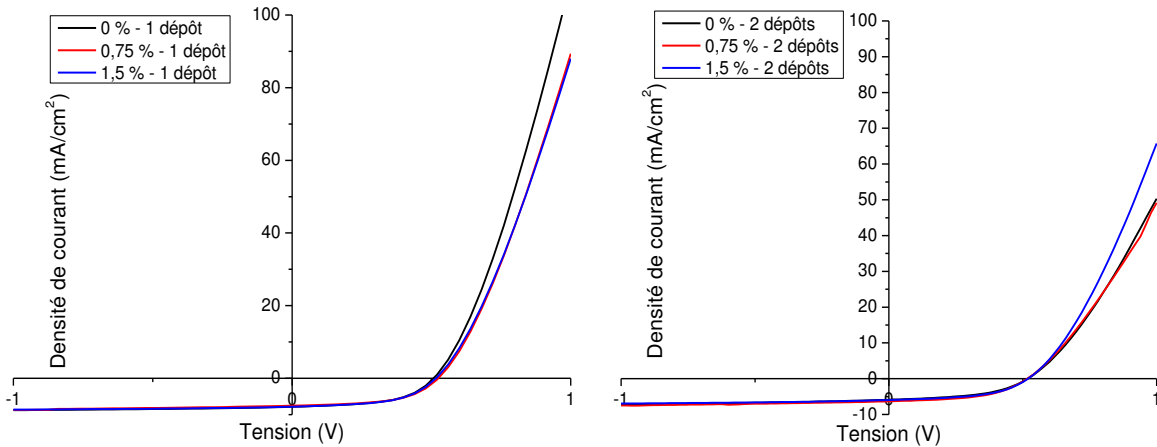


Figure 78. Comparaison des courbes $J=f(V)$ mesurées pour des taux de dopage différents du $WO_3 \cdot H_2O$ pour deux épaisseurs différentes : à gauche 70 nm, à droite 130 nm

La comparaison d'un même taux de dopage aux différentes épaisseurs révèle les effets de l'augmentation de l'épaisseur de la HTL sur le fonctionnement de la cellule en structure inverse. Sur la Figure 79 sont représentées ces courbes pour les couches de particules non dopées et les couches de particules dopées à 0,75 % en titane. Comme attendu au vu des résultats précédemment présentés, la tendance est similaire pour les deux échantillons : la V_{oc} n'est pas affectée par l'augmentation de l'épaisseur. Cela signifie que ce n'est pas un problème d'extractions des charges aux interfaces, ce qui semble logique vu que les interfaces n'ont pas été modifiées. De même, l'épaisseur de la couche n'influe pas sur le caractère bloqueur de la couche, d'où une résistance de shunt peu affectée (voir également Tableau 34 et Tableau 35). Au contraire, la J_{sc} et la densité de courant à -1 V diminuent. L'hypothèse la plus probable est que l'épaisseur plus importante crée des problèmes de transport au sein de la couche en augmentant les recombinaisons et donc diminue le nombre des charges collectées.

Les valeurs mesurées des résistances séries (Tableau 34 et Tableau 35) ne varient pas fortement avec l'épaisseur, ce qui indique que la R_s du dispositif n'est pas fixée par la couche HTL en elle-même, mais par les contacts. En revanche, les courbes $J=f(V)$ regroupées dans la Figure 79 donnent l'impression que la différence de tangente à 1 Volt est significative. De plus, la densité de courant à 1 V est bien plus basse, ce qui indique une forte baisse de conductivité.

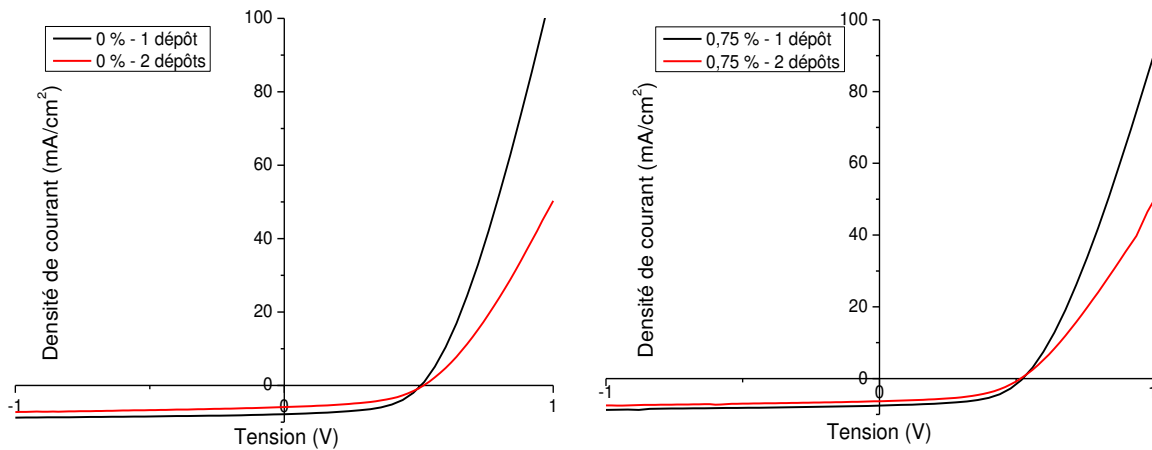


Figure 79. Comparaison à taux de dopage identique, de l'effet de l'augmentation d'épaisseur de la couche sur les courbes $J=f(V)$

1.2.2.3 Conclusion sur le dopage des particules

Dans le cas étudié ici, le dopage des nanoparticules d'oxyde de tungstène par du titane ne s'est pas révélé efficace pour améliorer les performances des cellules. Ces tests en dispositifs photovoltaïques ont confirmé les doutes exprimés lors des tests des propriétés optoélectroniques (travail de sortie, conductivité, transmittance), qui n'avaient déjà pas mis en évidence de différences. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces problèmes, sans que les arguments et expériences développés dans cette étude puissent permettre de trancher réellement :

- Les atomes de titane sont présents dans la maille, mais ne créent pas de charges positives délocalisées dans le matériau (hypothèse qui avait été précédemment formulée). Aucune augmentation de conductivité n'est donc à attendre
- Les atomes de titane créent des trous délocalisés en substituant des atomes de tungstène dans la maille mais le matériau reste de type n et le mécanisme de transfert de charges fait encore participer les électrons et non les trous

1.2.3 Influence du recuit sur les performances

1.2.3.1 $WO_3 \cdot H_2O$

Comme lors de l'étude des cellules à structure standard, l'effet d'un traitement thermique appliqué consécutivement au dépôt de la couche de nanoparticules inorganiques a été étudié. Dans le cas des cellules à structure inverse, la couche de transport de trous est déposée sur la couche active, ce qui limite la température qu'il est possible d'appliquer. La couche active utilisée ici (P3HT:PC₆₀BM) est assez robuste et supporte des températures relativement élevées par rapport à d'autres polymères. Ainsi, il est possible d'appliquer à l'empilement de couches une température allant jusqu'à 140°C. Plusieurs traitements thermiques sont ainsi testés : Tamb, 80°C, 100°C, 110°C et 140°C. A noter qu'ils sont effectués en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée. En effet, il est très néfaste pour la couche active d'être exposée à l'air, surtout à des températures élevées (risques forts

d'oxydation des polymères). Le traitement thermique est effectué avant le dépôt de l'électrode supérieure pendant 10 minutes.

Les résultats sont montrés dans le Tableau 36. Le nombre de cellules fonctionnelles sur les séries de mesures n'est pas très élevé, les écarts-types ne sont donc pas indiqués. Pour une meilleure visualisation de l'effet de la température, l'évolution des paramètres principaux (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) en fonction de la température est représentée en Figure 80.

Tableau 36. Evolution des performances des cellules en fonction de la température appliquée à la couche HTL

HTL	Temp. (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} (k $\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Nbe cel.
PEDOT :PSS	140°C	575	8,1	59	2,8	13	8	4
	Tamb	557	7,1	54	2,1	22	6	4
WO ₃ ·H ₂ O	80°C	561	7,1	52	2,1	27	5	2
	100°C	543	5,7	47	1,5	24	5	2
	110°C	569	4,9	41	1,1	54	3	2
	140°C	469	0,9	34	0,15	52	3	2

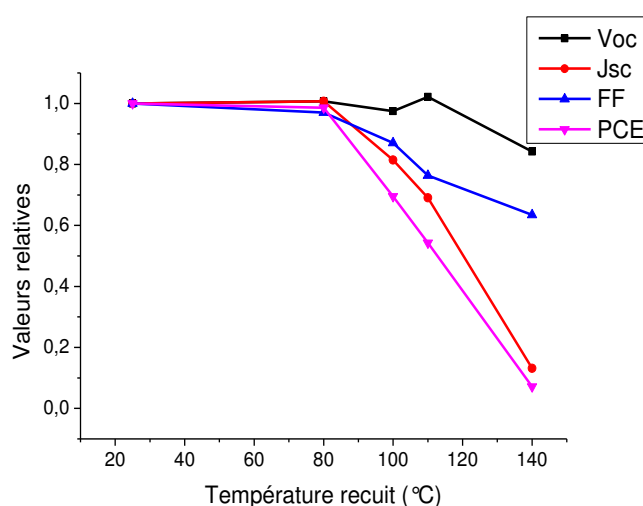


Figure 80. Représentation graphique de l'évolution des paramètres, relativement aux valeurs à Tamb, en fonction de la température de traitement thermique appliquée à l'empilement après dépôt des nanoparticules de WO₃·H₂O

Les performances des cellules ne semblent pas affectées par le traitement thermique jusqu'à 80 °C : les paramètres restent similaires. A partir de 100°C, le rendement diminue fortement. Pour des températures de 100°C et 110°C, la V_{oc} ne semble pas affectée, mais la baisse de la J_{sc} est importante, de 20 % et 30 % respectivement. Le FF est également légèrement diminué pour ces valeurs de températures. La chute de courant est drastique pour 140°C (près de 90% de perte de J_{sc}). A cette température, la V_{oc} est également diminuée d'environ 100 mV et le rendement est donc particulièrement faible (0,15 %). Il faut également noter la hausse substantielle de la résistance série à partir de 110°C, qui passe d'une valeur autour de 25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à plus de 50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ceci traduit une perte de la conductivité globale du dispositif, qui est également visible sur les courbes $J=f(V)$, dont un certain nombre est tracé sur la Figure 81. Les courbes $J=f(V)$ renseignent également sur les

phénomènes menant à une baisse de la J_{sc} . Pour 110°C , aux tensions négatives, la densité de courant continue à augmenter (en valeur absolue), ce qui traduit une difficile extraction des charges. La diminution de la V_{oc} à 140°C peut également indiquer une augmentation des recombinaisons de charges. Le blocage des électrons ne semble pas particulièrement altéré par le traitement thermique de la couche, la résistance de shunt restant relativement élevée.

Pour comparaison, des baisses de performances ont été observées lors de traitements thermiques de couches de WO_3 déposées par méthode sol-gel en structure inverse [49]. La baisse de la V_{oc} n'intervient que pour les plus hautes températures (150°C). La J_{sc} diminue avec la température, cette diminution s'accroissant fortement avec l'augmentation de température. Ces observations sont en accord avec celles obtenues dans la présente étude.

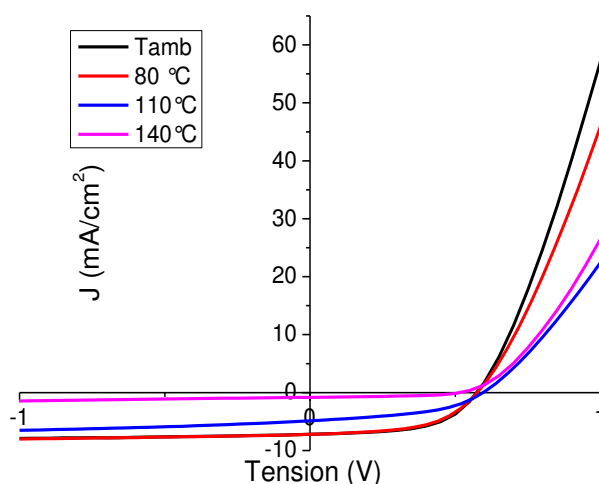


Figure 81. Evolution des courbes $J=f(V)$ en fonction de la température

Les observations faites dans cette étude rappellent les résultats obtenus en vieillissement en structure standard, avec des problèmes d'extraction qui apparaissent dans le dispositif. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Concernant les problèmes d'extraction, soit le matériau est devenu beaucoup moins conducteur, soit il s'agit d'une augmentation de résistance de contact, lié à un problème d'interface. Cependant, un traitement thermique appliqué au $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ seul, jusqu'à 200°C , ne modifie pas les performances en standard. De plus, dans ce même type de structure, le $\text{P3HT}:\text{PC}_{60}\text{BM}$ est recuit à 140°C après dépôt sur la couche HTL et les performances sont bonnes. Ceci ne suggère donc pas un problème d'interface entre la couche active et le $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'argent étant évaporé après le traitement thermique, il est plus difficile d'envisager un problème sur l'interface avec l'électrode supérieure.

Il est également possible d'incriminer la forme hydratée de l'oxyde de tungstène, où une désorption des molécules d'eau de la structure cristalline interviendrait à partir de 100°C . Les molécules libérées migreraient vers la couche active et l'endommageraient fortement. Cependant, l'étude thermique menée sur les particules indiquées que le changement de structure intervenait à plus haute température (pic endothermique à 245°C - voir Figure 38).

Pour valider ou non ces hypothèses, deux expériences sont donc menées : premièrement un traitement thermique est appliqué sur une couche de WO_3 recuit à 400°C (ce qui permet de penser

que l'influence d'une température de 140°C est négligeable). Deuxièmement, une couche de PEDOT:PSS a été déposée entre la couche active et la couche de nanoparticules de $WO_3 \cdot H_2O$. Les résultats de ces expériences sont donnés dans les deux parties ci-dessous.

1.2.3.2 WO_3 recuit à 400°C

L'influence de la forme hydratée sur les baisses de performances a été étudiée en effectuant une expérience similaire à la précédente, mais avec un film de nanoparticules de WO_3 recuites à 400°C comme couche de transport de trous. Deux températures ont été testées : 110°C et 140°C, les résultats sont collectés dans le Tableau 37. L'étude étant purement comparative, les écarts-types ne sont pas indiqués.

Les effets concernant le FF et la J_{sc} sont sensiblement les mêmes que dans l'étude précédente. En effet, ces paramètres sont diminués à ces deux températures : le FF passe de 54 % à 45 % pour 110°C et 41 % pour 140°C. Pour la J_{sc} , la baisse est également marquée, surtout à 140°C (2,5 mA/cm² contre 6,7 mA/cm² à température ambiante). A noter qu'une très forte résistance série est mesurée à 140°C (140 Ω.cm²), mais à 110°C une hausse similaire à celle enregistrée dans l'étude précédente est observée (50 Ω.cm²). Toutefois, ces diminutions sont légèrement moins fortes qu'avec l'oxyde hydraté. En effet, pour ce dernier, la J_{sc} et le FF, à 140°C, perdaient respectivement 87 % et 37 % de leur valeur. Ici, 62 % de la J_{sc} et 24 % du FF sont perdus lors du traitement à cette même température.

Dans les deux cas (oxydes hydraté et non hydraté), le traitement thermique a fortement impacté la J_{sc} et dans une moindre mesure le FF. La cause principale des dégradations ne semble donc pas être la forme hydratée.

Tableau 37. Influence d'un traitement thermique consécutif au dépôt de la couche HTL formée à partir de nanoparticules de WO_3

Temp. (°C)	Voc (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{sh} (kΩ.cm ²)	Nbe cellules
Tamb	531	6,7	54	1,9	23	7	4
110°C	534	5,7	45	1,35	49	8	5
140°C	515	2,5	41	0,53	140	4	4

1.2.3.3 Insertion d'une couche de PEDOT:PSS entre la couche active et la couche inorganique

Pour étudier les liens entre la couche active et la couche de nanoparticules de $WO_3 \cdot H_2O$, une expérience a été tentée. Elle consiste à déposer après la couche active, et avant la couche inorganique, une couche de PEDOT:PSS. Un recuit est alors appliqué après dépôt des nanoparticules à l'empilement : verre/ITO/ZnO/P3HT:PC₆₀BM/PEDOT:PSS/ $WO_3 \cdot H_2O$. Après dépôt de l'électrode supérieure, les performances photovoltaïques sont mesurées. Elles sont regroupées dans le Tableau 38 et comparées à celles obtenues avec une seule couche de transport de trous.

Pour les cellules tests, où PEDOT:PSS et $WO_3 \cdot H_2O$ subissent un traitement à 140°C, la Voc n'est pas modifiée et reste à une valeur supérieure à 550 mV. La J_{sc} est légèrement affectée par le

traitement thermique : elle passe de 7,9 mA/cm² pour l'empilement PEDOT:PSS/WO₃·H₂O sans traitement de la couche inorganique à 7,0 mA/cm² lorsque WO₃·H₂O subit la température de 140°C. Cependant, cette valeur est largement plus grande que les 0,9 mA/cm² des cellules sans couche intermédiaire de PEDOT:PSS. De plus, le FF n'est pas modifié sur les cellules à double couche HTL (valeur autour de 53%).

Tableau 38. Performances d'empilements soumis à différents traitements thermiques

Couche HTL	Temp.	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Nbe cellules
PEDOT:PSS	140°C	570	8,4	58	2,8	15	6	6
WO ₃ ·H ₂ O	Tamb	557	7,1	54	2,1	22	6	4
WO ₃ ·H ₂ O	140°C	469	0,9	34	0,15	52	3	2
PEDOT:PSS WO ₃ ·H ₂ O	140°C Tamb	555	7,9	53	2,3	17	2	4
PEDOT:PSS + WO ₃ ·H ₂ O	140°C	554	7,0	52	2,0	18	2	5

Les courbes J=f(V), montrées en Figure 82, font bien apparaître quelques différences. Lorsque WO₃·H₂O est présent dans la cellule, la valeur de la Voc semble être influencée par cette couche. Comparées aux autres cellules, celles composées de deux couches de transport de trous connaissent de courant de fuite (Rsh plus faible que pour les autres dispositifs).

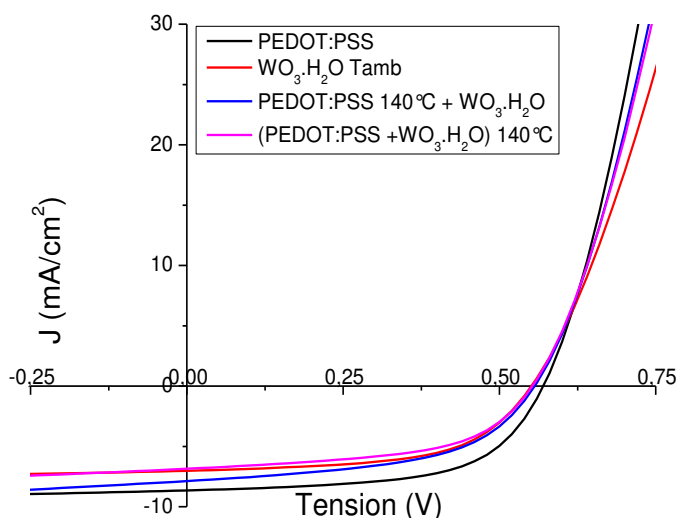


Figure 82. Courbes J=f(V) pour différents empilements et conditions de traitement thermique

Lorsqu'un traitement thermique de 140°C est appliqué après un dépôt de nanoparticules de WO₃·H₂O, les cellules comportant également une couche de PEDOT:PSS voient leur Jsc maintenue à un niveau très honorable en comparaison des cellules sans couche HTL supplémentaire. Cette expérience met donc en évidence que les principales détériorations de performances dans les cellules incorporant des nanoparticules proviennent de phénomènes à l'interface entre la couche active et le matériau inorganique. Il n'est néanmoins pas possible de savoir si seule l'interface est affectée ou si la couche active est détériorée, par exemple, via un déplacement de nanoparticules ou même d'atomes dans l'hétérojonction en volume. La comparaison de l'empilement comportant deux

couches HTL avec ou sans traitement thermique montre qu'une perte de courant est tout de même enregistrée (10% de perte de courant). L'origine de cette perte reste difficile à cerner, mais il est possible qu'un problème d'interface soit également présent entre la couche de PEDOT:PSS et les nanoparticules.

I.2.4 Vieillessement des cellules à structure inverse

I.2.4.1 Comparaison entre PEDOT:PSS et WO₃·H₂O

Des tests de vieillissement ont été effectués sur des cellules incorporant du WO₃·H₂O comme couche de transport de trous, ainsi que sur des cellules de référence (PEDOT:PSS). Elles sont éclairées sur plusieurs jours sous atmosphère contrôlée (Puissance incidente moyenne : 83 mW/cm²). Après 80 heures d'éclairement, les valeurs des différents paramètres, relativement aux valeurs initiales, sont données dans le Tableau 39. Pour les cellules de références avec du PEDOT, la valeur du rendement diminue de 35 % principalement à cause de la chute de Jsc, diminuée de 17%. La Voc et le FF perdent respectivement 8 % et 11 % de leur valeur initiale. La chute de performance est nettement plus marquée pour les cellules avec du WO₃·H₂O, où seulement 30 % du rendement initial est conservé après 80 heures d'éclairement. La Voc et la Jsc sont impactées de la même manière : avec une perte de 37 % de leur valeur initiale. Le FF est le paramètre le moins affecté : il perd un peu moins d'un quart de sa valeur ($FF_{80h}/FF_{0h}=78\%$).

Il serait imprudent de comparer quantitativement les résultats obtenus dans cette étude à ceux collectés lors de l'étude de cellules à structure standard car la valeur de l'intensité incidente est légèrement différente. De plus d'autres paramètres ne sont pas forcément contrôlés. Ici, seule une étude comparative entre différentes HTL est réalisée.

Tableau 39. Valeurs relatives des paramètres caractéristiques après 80 h d'éclairement pour des cellules incorporant du PEDOT:PSS ou du WO₃·H₂O

HTL	Voc	Jsc	FF	PCE	Nbe cell.
PEDOT:PSS	92 %	82 %	89 %	65 %	3
WO₃·H₂O	63 %	63 %	78 %	30 %	3

L'évolution des rendements relativement aux rendements au temps initial est montrée en Figure 83. La puissance mesurée par le pyranomètre augmente légèrement en début d'expérience, durant les 10 premières heures, avant de se stabiliser autour de 83 mW/cm² qui est la valeur moyenne sur l'expérience. Un léger saut entre 84 et 85 mW/cm² est observé vers 60 heures. Le rendement des cellules testées décroît très rapidement durant les premières heures en comparaison avec les cellules de référence (PEDOT:PSS) avant de suivre la même tendance sur la fin de l'expérience. Cette chute brutale se produit lors des 30 premières heures, le rendement décroît de plus de 60 % sur cette période, contre seulement 25 % pour le PEDOT:PSS. Par la suite, l'écart de rendement relatif reste relativement constant entre les deux types de cellules. Ces observations sont similaires à ce qui avait été mis en évidence avec les cellules à structure standard (I.1.4). L'observation des courbes J=f(V) (Figure 84) confirme que les 30 premières heures sont effectivement discriminantes pour les deux types de cellules (PEDOT:PSS et WO₃·H₂O). En effet, entre les courbes à t=0 h et t=30 h, l'évolution est radicalement différente. Pour les cellules de référence, il

semblerait qu'il n'y ait qu'une diminution du courant photo-généré. Avec l'oxyde de tungstène hydraté comme HTL, une forte diminution de la Voc est observée ainsi qu'une légère augmentation de la Rs. De plus, la densité de courant des cellules vieilles semble se stabiliser aux tensions négatives (-1 V), ce qui indique que des problèmes d'extraction sont également présents dans la cellule. En revanche, la comparaison des courbes à t=30 h et t=80h ne révèle qu'une faible différence qui est attribuable à une diminution du photo-courant.

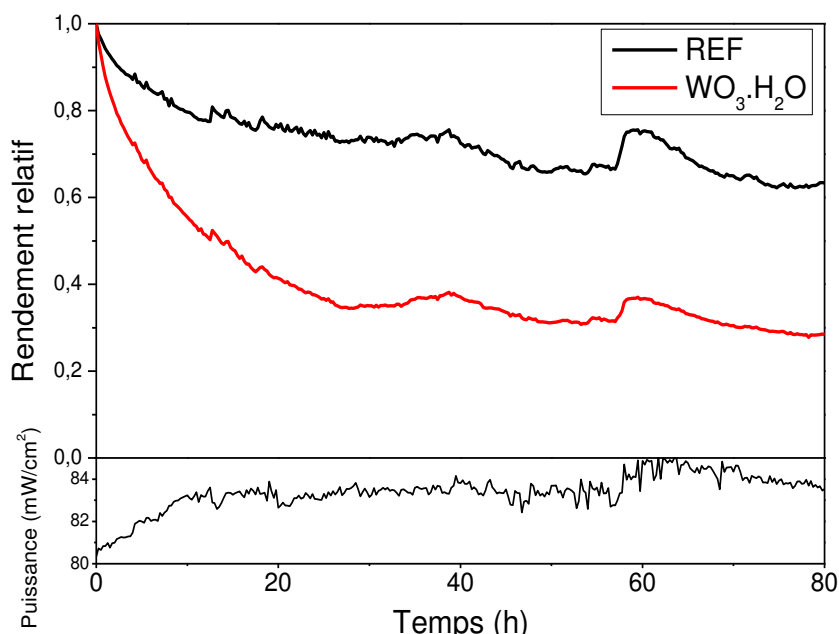


Figure 83. Evolution des rendements relatifs de cellules formées à partir de couches HTL différentes (PEDOT:PSS et $WO_3 \cdot H_2O$) ainsi que la puissance mesurée par le pyranomètre durant l'expérience

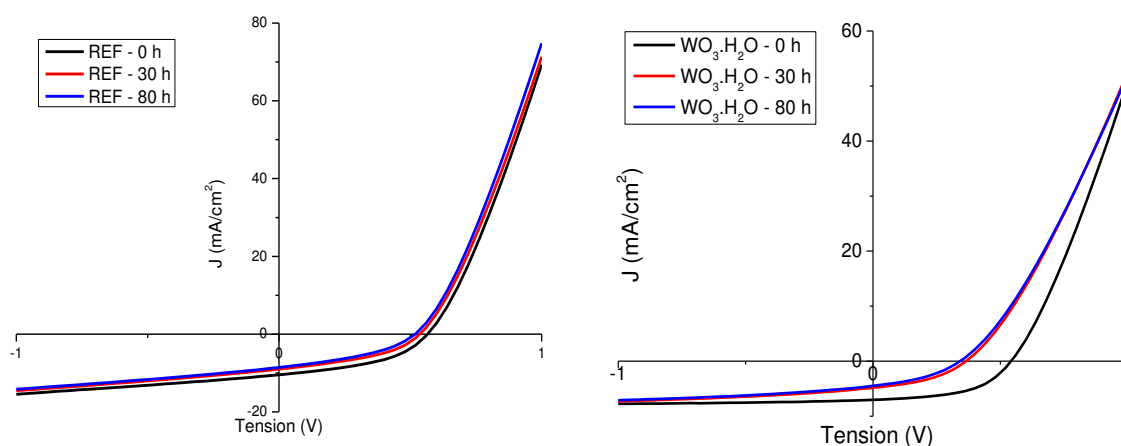


Figure 84. Courbes $J=f(V)$ sous éclaircissement à différents temps de vieillissement. A gauche, les cellules de référence avec du PEDOT:PSS. A droite, les cellules avec $WO_3 \cdot H_2O$

Si les effets significativement différents entre cellules de référence et cellules tests sont observés sur le même laps de temps (les 30 premières heures) en structure standard et en structure inverse, il semblerait que des différences soient tout de même observées. En effet, en standard, une

baisse de la conductivité était observée (Figure 74), ce qui a réduit la densité de courant à 1V pour l'ensemble des cellules, ce qui n'est pas le cas ici. La diminution de la Voc observée avec les structures inverses est bien supérieure à celle des structures classiques, qui pouvaient être attribuée à des recombinaisons (baisse du courant collecté à -1 V). Les causes de ces diminutions paraissent donc différentes, sans qu'une explication plausible puisse être proposée.

1.2.4.2 Comparaison entre $WO_3 \cdot H_2O$ et WO_3 recuit

Des cellules utilisant l'un ou l'autre des deux oxydes de tungstène, hydraté et recuit à $400^\circ C$, sont éclairées en continu pendant 60 heures. Le but est, comme pour l'étude sur le traitement thermique, d'évaluer l'influence de la forme hydratée sur les propriétés de vieillissement. L'évolution relative du rendement et de la puissance lumineuse incidente est montrée sur la Figure 85. La puissance lumineuse semble décroître faiblement au cours de l'expérience : elle passe de 74 mW/cm^2 à moins de 70 mW/cm^2 . Cette variation de moins de 10 % peut traduire que lorsque l'expérience a été réalisée, la lampe du simulateur devait être sur le déclin. La comparaison entre les deux HTL reste toutefois valable. Quelques points aberrants sont à noter vers 50 h sur la cellule formée à partir de WO_3 recuit. Ils n'influencent pas les conclusions qui pourraient être tirées de cette expérience.

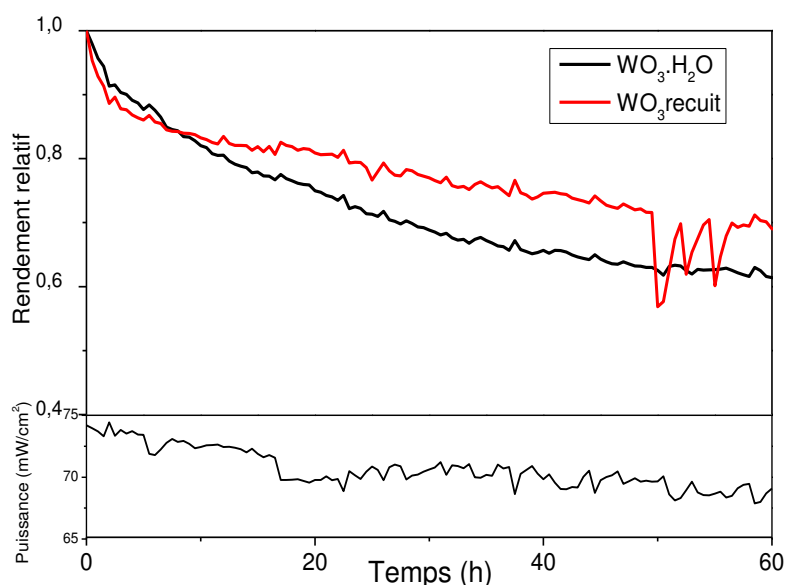


Figure 85. Evolution sous éclairage des rendements relatifs de cellules avec $WO_3 \cdot H_2O$ ou WO_3 recuit comme HTL. La puissance lumineuse est également représentée

Lors des sept premières heures, les cellules vieillissent à une vitesse relativement similaire. Au-delà, le vieillissement des cellules contenant l'oxyde hydraté est plus important que celui des cellules avec l'oxyde recuit. Comme précédemment, cette différence s'estompe après 30-40 heures d'éclairage. Les dégradations imputables à la couche HTL s'opèrent essentiellement sur les premières heures de vieillissement. Après 70h de vieillissement, le rendement des cellules incorporant l'oxyde recuit vaut 69 % du rendement initial tandis que pour le $WO_3 \cdot H_2O$, ce même ratio

est de 61 %. Cependant, aucun plateau ne semble atteint, si le vieillissement avait été poursuivi, les performances auraient continué de décroître.

L'observation des courbes tension-intensité (Figure 86) révèle que les causes de dégradations sont sensiblement les mêmes dans les deux cas. Une baisse de la V_{oc} est enregistrée, ainsi qu'une baisse de la J_{sc} . Cette dernière est attribuable, comme c'était le cas précédemment, à des problèmes d'extractions de charges, car la même densité de courant est retrouvée aux tensions les plus négatives (-1 V). A noter que la baisse de courant à 1 V qui était observée sur les cellules à structure standard mais qui était absente dans l'étude précédente est ici bien visible. Il semble donc qu'avec les cellules inverses une perte de conductivité globale du dispositif puisse également être enregistrée.

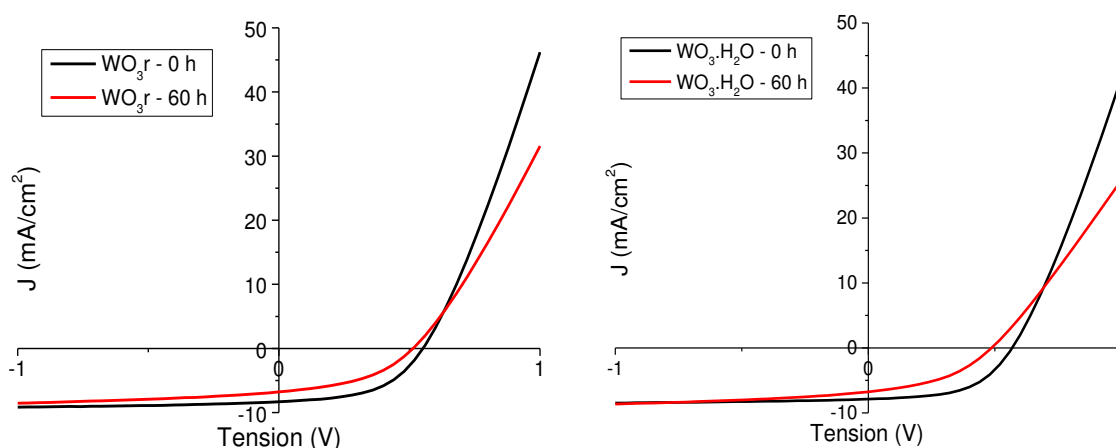


Figure 86. Comparaison des courbes $J=f(V)$ pour des cellules avec WO_3 recuit (gauche) et $WO_3.H_2O$ (droite) à 0h et 60 h

Si les effets sur les courbes $J=f(V)$ sont les mêmes avec les deux matériaux, ils sont plus marqués avec l'oxyde hydraté. Une telle conclusion avait été formulée pour les tests de vieillissement, avec des effets néanmoins différents. Il semble donc que la forme hydratée de l'oxyde ne soit pas la cause principale des vieillissements dans la cellule lors de l'éclairement continu mais qu'elle favorise les dégradations.

II. Thiocyanate de cuivre

II.1 Structure inverse

II.1.1 Avant-propos

Des dispersions de nanoparticules de thiocyanate de cuivre broyées ont été préparées précédemment et les propriétés de films formés à partir de ces dispersions colloïdales ont été étudiées. Au vu de la forte rugosité, des doutes pouvaient être émis sur la viabilité de cellules photovoltaïques à structure standard incorporant ces couches de CuSCN. Les résultats obtenus avec

le WO₃ recuit, ont confirmé l'importance de l'homogénéité du dépôt dans de telles cellules. Ainsi, seules les structures inverses ont été investiguées pour ce matériau.

Un autre point qui pourrait être problématique dans de tels systèmes, c'est la présence de particules de taille supérieure à 100 nm, causant la formation de films épais de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant, des études sur les cellules dites pérovskites ont utilisé du CuSCN comme HTL, avec une épaisseur de couches de cet ordre de grandeur, sans que les performances soient particulièrement basses [78], [79]. Ainsi, l'épaisseur de la couche de CuSCN, même de l'ordre de la centaine de nanomètres, ne semble pas être un problème pour la récupération de charges.

II.1.2 Performances et influence des paramètres de broyage

Deux dispersions sont ici utilisées pour former les couches de CuSCN, préparées à partir de broyages utilisant deux diamètres de billes différentes. Pour rappel, la mesure de granulométrie par diffusion dynamique de la lumière n'avait pas montré de différence sur la moyenne de taille mais sur la polydispersité. Les grandeurs photovoltaïques mesurées sont regroupées dans le Tableau 40. Les performances sont correctes : un rendement moyen de 2,1 % est mesuré, avec une meilleure cellule à 2,27%. Ces rendements sont néanmoins inférieurs de 22% à ceux des cellules de référence. A noter que les différences de performances entre les deux conditions testées sont quasi-nulles : dans les deux cas le rendement moyen est de 2,1 %.

Tableau 40. Grandeurs caractéristiques de cellules incorporant du CuSCN avec des billes des diamètres différents

HTL	Taille billes	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (kΩ.cm ²)	Best PCE	Nbe cel.
PEDOT:PSS	-	567 ± 1	8,4 ± 0,2	57 ± 1	2,7 ± 0,1	14 ± 2	6 ± 1	2,79	4
CuSCN	0,5 mm	534 ± 9	7,3 ± 0,3	53 ± 2	2,1 ± 0,1	25 ± 1	7 ± 2	2,17	5
CuSCN	1 mm	532 ± 5	7,1 ± 0,5	56 ± 1	2,1 ± 0,2	23 ± 2	6 ± 3	2,27	4

Comme pour l'oxyde de tungstène, la Voc obtenue avec la couche inorganique est inférieure à celle des cellules de référence : 534 mV contre 567 mV. Cette différence est également visible sur les courbes J=f(V), disponibles en Figure 87. Il est ici possible de l'expliquer grâce au travail de sortie du CuSCN. En effet, une valeur de 5,4 eV avait été mesurée lors des tests préliminaires (chapitre 2 - IV.2). Or l'énergie de la HOMO du P3HT est de 5,1 eV. Les trous doivent donc augmenter leur énergie pour passer du polymère actif au CuSCN, ce qui peut entraîner des problèmes d'extraction. Au contraire, le PEDOT, avec une HOMO de 5,1 eV, est idéalement situé. L'intérêt du haut travail de sortie du CuSCN peut être mis à profit avec des polymères dont les HOMO ont une énergie plus importante. Dans le cas du PCDTBT par exemple, dont l'énergie de la HOMO est de 5,4 eV, la Voc obtenue est plus importante avec le CuSCN qu'avec le PEDOT:PSS [122]. La chute de la densité de courant Jsc est assez importante : celle-ci passe de 8,4 mA/cm² à 7,3 mA/cm². L'allure de la courbe J=f(V) (Figure 87) ne semble pas indiquer de problèmes d'extraction, la courbe étant rapidement « droite » aux tensions négatives. Cela est confirmé par la bonne valeur du FF. Une forte résistance série de 25 Ω.cm² est obtenue avec la couche de CuSCN et cela se retrouve visuellement sur la courbe J=f(V), la conductivité à 1 volt étant relativement basse. Le CuSCN étant un bon conducteur de trous, l'hypothèse la plus probable est une augmentation, par rapport aux références, de la

résistance de contact entre la couche active et la couche de transport de trous. La taille des particules de CuSCN est en effet susceptible de ne pas permettre un contact optimal entre les différentes couches. En revanche, la valeur de la R_{sh} est relativement élevée ($6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), ce qui indique un bon blocage des électrons. Ce bon blocage est confirmé par la mesure de la caractéristique $J=f(V)$ sous obscurité, visible en Figure 88, où le courant obtenu à -1 V avec une HTL de CuSCN ($0,03 \text{ mA}/\text{cm}^2$) est un ordre de grandeur en dessous des cellules fabriquées avec du PEDOT:PSS. Pour ces deux matériaux de type p, la différence réside certainement dans la valeur du gap, plus importante pour le CuSCN ($3,8 \text{ eV}$ contre $1,6 \text{ eV}$ pour le PEDOT [151]). Par conséquent, la bande de conduction du CuSCN sera plus basse en énergie que la LUMO du PEDOT (et du P3HT), augmentant la barrière énergétique à franchir et limitant le passage des électrons.

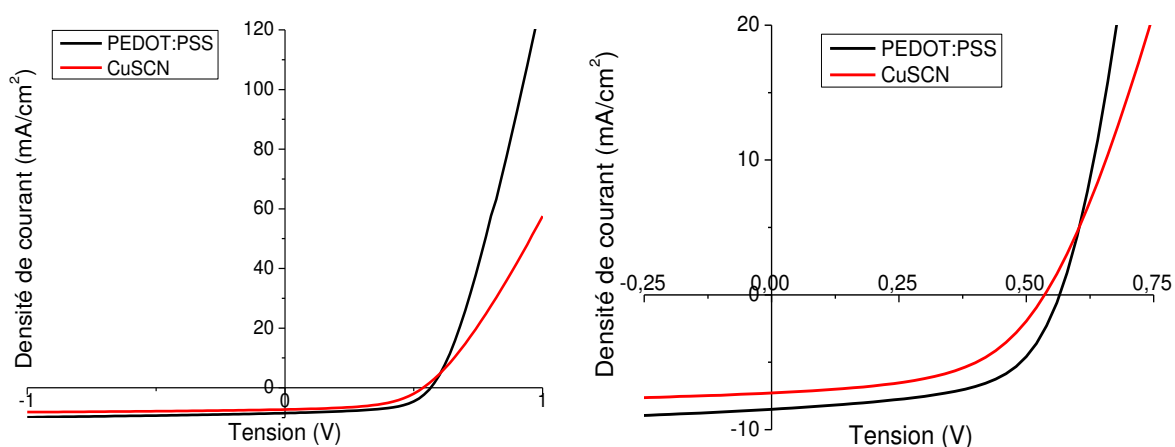


Figure 87. Courbes $J=f(V)$ de cellules avec CuSCN ou PEDOT:PSS comme HTL. L'image de droite est un agrandissement de l'image de gauche sur la zone pertinente

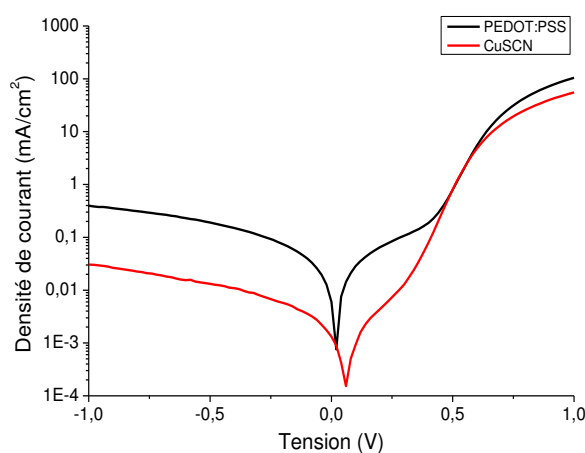


Figure 88. Courbes $J=f(V)$ de cellules non éclairées

II.1.3 Influence d'un traitement thermique sur les performances

Comme pour l'oxyde de tungstène, plusieurs températures de traitement thermique ont été appliquées : 80°C , 110°C et 140°C , à chaque fois pendant 10 minutes. Les performances des cellules obtenues ont alors été comparées à celles des cellules restées à température ambiante. Les résultats

obtenus (Tableau 41) montrent qu'à température ambiante et à 80°C, le rendement ne change pas (2,0%), il diminue ensuite pour 110°C (1,7%) et chute fortement à 140°C (0,8 %). La température appliquée n'a qu'une faible influence sur la Voc, qui reste assez constante (entre 510 et 530 mV, à la variabilité des échantillons près) sauf à 140°C où sa valeur est légèrement plus élevée. La Jsc et le FF commencent à être impactés à partir de 110°C. La baisse de ces deux paramètres à 140°C est importante, où 56 % de la Jsc a été perdu et 15 % du FF. A cette même température, la valeur de la résistance série a été multipliée par 4 (de 30 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 130 $\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Tableau 41. Grandeurs caractéristiques des cellules formées à partir de CuSCN comme HTL et soumis à différents traitements thermiques

HTL	Temp (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Rs ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Rsh ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Nbe cel.
PEDOT:PSS	140°C	566	8,3	58	2,7	13	8	4
	Tamb	529	7,1	52	2,0	30	11	5
CuSCN	80 °C	520	7,3	51	2,0	29	8	4
	110 °C	511	6,8	49	1,7	28	6	3
	140 °C	552	3,1	44	0,8	130	4	3

La différence observée à 140°C pour la Voc n'est pas attendue, et il est assez difficile de l'expliquer. Pour les autres paramètres, la tendance est identique à ce qui avait été obtenu avec les oxydes de tungstène. En particulier, la forte augmentation à 140°C de la résistance série avait été observée pour le WO_3 . L'allure des courbes $J=f(V)$ (Figure 89) est également similaire : une baisse du courant à 1 V est observée ainsi que des problèmes d'extraction (sans pour autant que cet effet se voie sur la valeur du Voc) pour des traitements thermiques à des températures élevées, comme cela avait déjà été observé pour l'oxyde de tungstène.

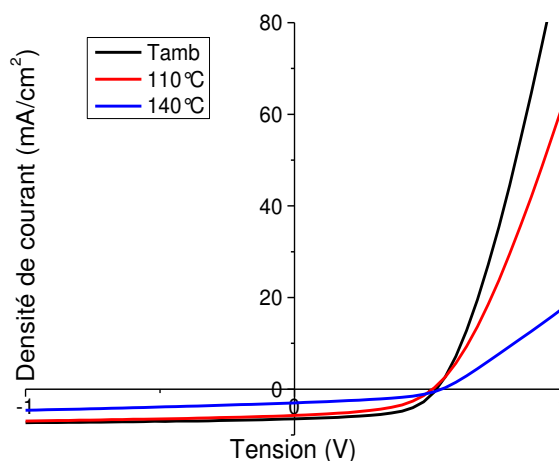


Figure 89. Courbes $J=f(V)$ obtenues avec différents traitements thermiques appliqués après dépôt du CuSCN

II.2 Vieillessement des cellules CuSCN

Pour compléter l'étude sur le vieillissement des cellules incorporant des nanoparticules inorganiques comme couche de transport de trous, des cellules à structure inverse avec du CuSCN ont été éclairées une quinzaine d'heures sous atmosphère contrôlée et comparées à des cellules de

référence préparées et vieilles simultanément. L'évolution des rendements relatifs des cellules est montrée en Figure 90. A noter que la puissance lumineuse incidente n'est pas représentée en parallèle car elle n'a que très peu varié autour de sa valeur moyenne de 84 mW/cm^2 . Les cellules avec une couche HTL de nanoparticules de CuSCN vieillissent plus rapidement que les cellules de référence : après 15 h, à peine 70 % de leur rendement est conservée contre 89 % pour les cellules de référence.

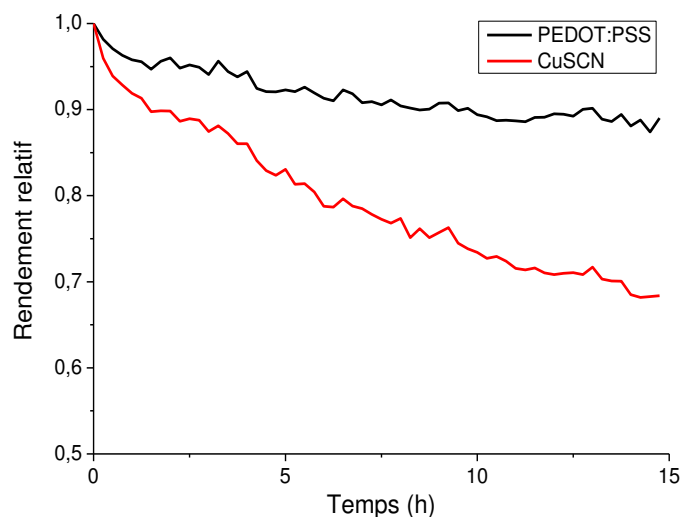


Figure 90. Evolution des rendements relatifs des cellules tests et de référence durant 15 h d'éclairage

Les valeurs relatives des paramètres caractéristiques (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) après 15 heures d'éclairage sont rassemblées dans le Tableau 42. L'évolution de la V_{oc} est fortement corrélée à la nature de la couche HTL, puisqu'une baisse de 10 % est enregistrée sur les 15 heures pour les cellules incorporant du CuSCN, tandis que cette baisse n'est que de 1 % pour le PEDOT:PSS. Une même observation peut être effectuée pour le facteur de forme FF. La J_{sc} est significativement diminuée pour les cellules de référence (baisse de 10 % en seulement 15h), et ne l'est que légèrement plus pour le CuSCN (86 % de la valeur initiale, soit une baisse de 14 %). Les différences sont également visibles en comparant l'évolution des courbes J(V) (Figure 91) : la diminution de la V_{oc} après 15 h apparaît très nettement pour le CuSCN. La modification du FF est également visible.

La puissance incidente étant très similaire dans les deux expériences ($83\text{-}84 \text{ mW/cm}^2$), sont également notées dans ce tableau les mêmes valeurs à 15 h pour l'expérience similaire menée avec $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. La comparaison des valeurs des rendements (PCE) à 15h fait apparaître une différence pour les cellules de référence (baisse de 12 % dans cette étude contre 19 % dans l'étude précédente). Cette différence souligne un point déjà évoqué : les conditions de cette étude ne permettent pas une comparaison directe des vieillissements. En effet, des paramètres supplémentaires sont susceptibles d'affecter les expériences : conditions dans la boîte à gants (taux d' O_2 , taux d' H_2O , température), contrôle des dépôts, oxydation prématurée antérieure à l'expérience de vieillissement, etc... Toutefois, elle permet une comparaison qualitative. Les valeurs du Tableau 42 montrent un écart des rendements (comparés aux cellules de référence) significativement plus faible avec le CuSCN (20 %) qu'avec le $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (36 %), ce qui semble indiquer que les cellules composées de CuSCN vieillissent moins vite qu'avec $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ce constat avait également été dressé pour le WO_3 recuit à 400°C .

Tableau 42. Valeurs relatives des paramètres (par rapport à t=0h) après 15 h d'éclairement, comparées aux valeurs à 15h extraites de l'expérience présentée précédemment (1.2.4.1). Dans le cas de l'étude du CuSCN, la moyenne est effectuée sur 4 cellules pour chaque HTL

HTL	Voc	Jsc	FF	PCE	Ecart relatif PCE
PEDOT:PSS	99 %	90 %	99 %	88 %	20 %
CuSCN	90 %	86 %	91 %	70 %	
PEDOT:PSS	97 %	88 %	95 %	81 %	36 %
WO₃·H₂O	77 %	79 %	85 %	52 %	

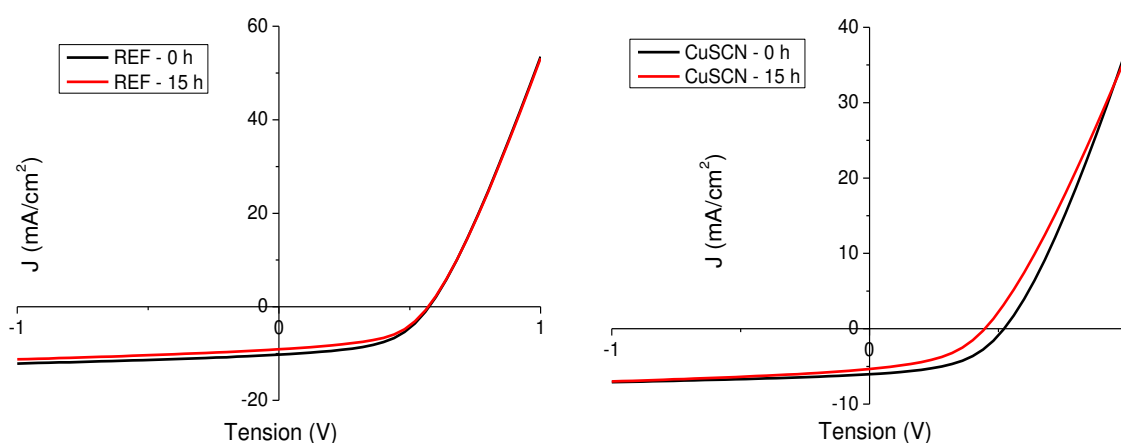


Figure 91. Comparaison des courbes avant et après 15h d'éclairement pour deux HTL différentes : CuSCN et PEDOT:PSS (REF)

Des mêmes conséquences de l'éclairement sur les courbes $J=f(V)$ avaient déjà été constatées pour les oxydes de tungstène, ce qui laisse penser que la nature chimique du matériau ne semble pas à l'origine des principales dégradations. L'évolution de la Voc viendrait donc d'un problème commun aux trois couches testées et non présent pour le PEDOT:PSS. Une hypothèse plausible est l'apparition d'une barrière extraction de charges, soit à l'interface avec l'argent, soit avec la couche active. Cette barrière expliquerait la baisse du Voc, ainsi que l'augmentation du nombre de charges collectées à -1 Volt (par rapport à 0 Volt) qui apparaît sur les courbes des cellules vieillies avec CuSCN, mais aussi avec WO₃ recuit et avec WO₃·H₂O. Aucune étude de vieillissement sur de telles couches dans des conditions d'éclairement similaires à celles utilisées ici n'ayant été publiée dans la littérature jusqu'à présent, il n'est pas possible de comparer avec des travaux antérieurs.

III. Conclusion du chapitre

L'usage de nanoparticules d'oxyde de tungstène hydraté comme couche de transport de trous a donné de bonnes performances, avec une couche active P3HT:PC₆₀BM, à la fois pour les

structures standards (3,2 % en moyenne) mais également pour les architectures inverses (2,4 % en moyenne et une meilleure cellule à 2,6 %). La bonne qualité du dépôt de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le bon alignement des niveaux d'énergie permettent l'obtention d'une bonne Voc et d'une Jsc très correcte dues à une bonne extraction et un bon acheminement des charges. Pour l'oxyde recuit à 400°C, la qualité médiocre des dépôts avait été mise en évidence et cela s'est révélé dommageable dans le cadre des cellules à structure standard : une mauvaise Voc et une faible résistance de shunt étaient obtenus. En revanche, dans le cadre des structures inverses, la qualité du dépôt ne s'est pas révélée aussi discriminante et des performances satisfaisantes ont été mesurées. Il est également important de noter que pour ces deux oxydes de tungstène, les performances ont été obtenues sans traitement thermique ni temps de conversion particulièrement long, ce qui apporte un réel avantage dans le cadre d'un procédé industriel. Cependant, l'oxyde de tungstène hydraté, qui donnait dans les deux cas les meilleures performances, n'a pas permis d'atteindre les rendements du PEDOT:PSS (15 % de moins avec le $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en structures standard et inverse), notamment du fait d'un facteur de forme légèrement inférieur, diminué par une résistance série des cellules plus élevée dans le cas d'une HTL inorganique. De plus, le courant est également plus faible dans le cas du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, qui s'explique certainement par une augmentation des charges piégées dans les défauts de la HTL.

Concernant le dopage de l'oxyde de tungstène par du titane, les doutes nés des caractérisations optoélectroniques ont été confirmés. En effet, aucune différence significative n'est apparue entre les différentes cellules incorporant des particules à différents taux de dopage, que ce soit à faible épaisseur ou à épaisseur plus importante. L'efficacité de la méthode de dopage a donc été remise en question, malgré les premières observations en DRX et en TEM-HAADF.

Au vu des résultats qui avaient été obtenus en structure standard avec le WO_3 recuit, le CuSCN dont les dépôts étaient très inhomogènes et rugueux, n'a pas été testé en structure standard. En structure inverse, des rendements de 2,1 % en moyenne et 2,3 % au maximum ont été obtenus. Cette couche inorganique de type p s'est révélée être un meilleur bloqueur d'électron que la couche de PEDOT:PSS. Mais les performances restent toutefois supérieures avec la couche de polymères, qui permet l'obtention de meilleures paramètres (Jsc et R_s principalement). Toutefois, il faut garder à l'esprit que ces expériences représentent les premiers tests d'utilisation du CuSCN comme couche de transport de trous en cellule solaire organique à structure inverse. Enfin, une piste d'amélioration des performances pourrait venir de la diminution de la polydispersité des nanoparticules utilisées pour le dépôt de couches en dispositif.

Les études de l'influence d'un traitement thermique sur la couche HTL ont donné des résultats étonnants. En effet, en structure standard, le recuit de la couche d'oxyde de tungstène hydraté n'a pas sensiblement modifié les performances, ce qui confirmait les atouts de l'approche par dépôt de nanoparticules. Cependant, en structure inverse, soumettre l'empilement à un traitement thermique a montré des effets dramatiques, notamment sur la Jsc, à partir de 100°C, ces effets s'amplifiant avec l'augmentation de la température. Les mêmes expériences menées avec WO_3 et CuSCN ont montré des effets similaires aux températures considérées. La forme hydratée de l'oxyde de tungstène n'est donc pas l'origine principale des dégradations sous l'effet de la température dans les structures inverses.

L'exposition des cellules sous éclairage continu a révélé un vieillissement rapide des cellules incorporant des nanoparticules inorganiques. Les expériences ont montré que la différence entre les cellules de référence (PEDOT:PSS) et les cellules tests apparaît très majoritairement dans les premières heures d'éclairage (du début de l'expérience jusqu'à 30h environ). Par la suite, le vieillissement semble assez similaire quelle que soit la nature de la couche de transport de trous ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, WO_3 , CuSCN) et montre davantage de différence entre le PEDOT:PSS et les couches inorganiques qu'entre couches inorganiques entre elles. Deux problèmes majeurs ont été détectés : une difficile extraction des charges (davantage de courant à -1 V sans fuite flagrante) ainsi qu'un blocage des charges à l'interface (résultant dans une diminution significative de la Voc). La nature même de la couche HTL ne semble pas être mise en cause, mais il s'agit davantage de problème d'interface et de contacts.

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de contribuer aux développements de couches de transport de trous inorganiques adaptées aux cellules solaires polymères, avec la contrainte de rester compatible avec les méthodes de dépôts par voie liquide. La solution retenue a été de réaliser les dépôts à partir de solutions colloïdales de nanoparticules. Concernant les matériaux, le choix s'est porté sur l'oxyde de tungstène et le thiocyanate de cuivre, deux candidats potentiellement intéressants pour l'application photovoltaïque.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'obtention de nanoparticules. Pour l'oxyde de tungstène, la synthèse de nanoparticules était déjà documentée dans la littérature. Il a été choisi de travailler sur une synthèse solvothermale d'hexachlorure de tungstène (WCl_6) dans l'alcool benzylique, menant à l'obtention de plaquettes d'oxyde hydraté ($WO_3 \cdot H_2O$). En comparaison avec le chauffage résistif, le chauffage de la solution par micro-ondes mis en œuvre ici a permis, du fait de son caractère volumique et homogène, d'obtenir une distribution de taille plus resserrée. Également, le temps de réaction a été fortement réduit et la contamination des particules par des molécules organiques s'est révélée négligeable. La taille des plaquettes obtenues a été modifiée en ajustant la quantité de précurseur métallique dans le milieu réactionnel. L'augmentation de cette concentration a fortement favorisé la nucléation de petites particules plutôt que leur croissance. Ainsi, si l'épaisseur des plaquettes, autour de 5 à 10 nm, n'a pas significativement changé avec la concentration, la taille latérale a été réduite de 250 à 30 nm. La forme hydratée de l'oxyde s'est révélée stable thermiquement jusqu'à plus de 200°C, ce qui a validé l'utilisation de telles particules en dispositif, en écartant la possibilité des molécules d'eau piégées dans la structure de migrer vers la couche active. Pour tenter de créer davantage de porteurs de charges positives dans le matériau, une synthèse de dopage de l'oxyde de tungstène par du titane a été menée. Différentes techniques de caractérisation ont révélé que le titane était effectivement incorporé dans les nanoparticules de manière homogène, sans création de phase parasite. Enfin, une phase anhydre de l'oxyde de tungstène a été obtenue après recuit sous air à 400°C, pour laquelle les techniques de caractérisation employées (DRX,...) n'ont permis de détecter aucune impureté.

Plusieurs dispersions dans l'éthanol de nanoparticules ont alors été préparées : oxyde de tungstène hydraté non dopé et à deux taux de dopage différents, ainsi que des particules d'oxyde recuit. Si les particules recuites ont sédimenté rapidement, du fait de la présence de gros agrégats, celles d'oxyde hydraté (dopé ou non) se sont montrées stables. Ces dispersions ont alors permis le dépôt de nanoparticules sur verre/ITO pour la caractérisation des couches minces formées. La stabilité des solutions d'oxyde hydraté a permis l'obtention de couches homogènes et de rugosité (6,3 nm) proche des valeurs les plus faibles obtenues pour des dépôts de nanoparticules rapportés dans la littérature. Pour l'oxyde recuit, en revanche, la présence d'agrégats conduit à des couches beaucoup plus rugueuses. Concernant les propriétés optoélectroniques, un travail de sortie de 5,0 eV a été mesuré pour l'oxyde de tungstène hydraté. Sur ce point également, la valeur mesurée est cohérente avec les études similaires recensées dans la littérature. Le dopage, en insérant des niveaux

d'énergie proches de la bande de valence, aurait pu faire augmenter le travail de sortie. Cependant, aucune variation de sa valeur n'a été mesurée. Les méthodes classiques de mesure de la conductivité latérale ne fonctionnant pas sur les couches de nanoparticules réalisées dans cette étude, une méthode a été développée pour sonder les couches perpendiculairement à l'empilement. Les valeurs obtenues ont été similaires quel que soit le taux de dopage et comprises entre 10^{-8} et 10^{-7} S/cm, confirmant ainsi l'inefficacité du dopage. Lors d'un test avec une couche de nanoparticules d'oxyde de zinc, une valeur similaire de la conductivité a été mesurée. La mesure d'une couche de nature différente (non formée de nanoparticules) et éventuellement de conductivité connue aurait pu permettre de valider ou non la méthode de mesure, mais n'a pas été réussie avec des couches de polymères. Néanmoins, la bonne valeur du travail de sortie ainsi que l'homogénéité des couches ont laissé penser qu'une utilisation en dispositif était réalisable.

Par rapport à l'oxyde de tungstène, peu de méthodes d'obtention de particules de thiocyanate de cuivre (a fortiori de nanoparticules) étaient répertoriées dans la littérature. L'une d'entre elles, une synthèse en voie liquide par réduction du Cu^{2+} en présence d'ions SCN^- a été testée. Bien que menant à des particules de taille autour de 50 nm, elle a montré de claires limitations : un rendement très faible et une difficulté à séparer les particules formées et les particules de CuO servant de réactif. La gélatine est nécessaire pour jouer le rôle d'inhibiteur de croissance. Néanmoins, de par ses propriétés isolantes, sa présence en surface des particules après lavage est fortement susceptible de réduire la conductivité de la couche. Pour ces raisons, une autre approche a été mise en œuvre pour obtenir des nanoparticules : le broyage colloïdal. En partant d'une poudre commerciale, cette méthode a mené à l'obtention de particules dont la taille nanométrique a été attestée par différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB). Cependant, par cette méthode, la distribution en taille est sensiblement plus élevée que dans le cas de la synthèse chimique développée précédemment. Néanmoins, la grande quantité de matière obtenue, ainsi que la possibilité de broyer dans un solvant, également utilisé pour les dépôts (ici l'isopropanol), sont autant d'avantages que possède le broyage colloïdal. Augmenter le temps de broyage s'est révélé bénéfique pour diminuer la présence de particules de taille supérieure à la centaine de nanomètres et ainsi réduire la polydispersité. Cette dernière a également été diminuée par augmentation de la vitesse de rotation du bol de broyage, qui a aussi permis de minimiser la taille moyenne des particules.

Si les nanoparticules de CuSCN dans l'isopropanol n'ont pas montré une stabilité colloïdale optimale, cela n'a pas empêché la formation de couches recouvrant l'intégralité du substrat. Les mesures ont néanmoins montré une forte rugosité, autour de 40nm, résultant de la présence encore significative de grosses particules. L'épaisseur varie fortement, ce qui ne permet pas une mesure de la conductivité par ma méthode développée ici, mais le travail de sortie a été mesuré autour de 5,3 eV, valeur proche de celles rencontrées dans la littérature.

Les différentes nanoparticules testées ont été utilisées pour réaliser des couches de transport de trous dans des cellules solaires. En structure classique, la mauvaise qualité des dépôts d'oxyde de tungstène WO_3 recuit a mené à de mauvaises performances, notamment à un faible Voc. Un fort courant de fuite a également été détecté sur ces cellules. Au contraire, du fait de la bonne

homogénéité des dépôts de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de bonnes performances ont été obtenues avec ces particules, ce qui n'était pas a priori évident dans la mesure où l'oxyde non dopé est de type n. Les mécanismes permettant à une couche de type n de permettre une bonne extraction des trous tout en bloquant les électrons ont été discutés. Quoi qu'il en soit, une bonne réduction du courant de fuite a été observée en comparaison aux cellules fabriquées avec WO_3 et ayant des contacts directs entre l'électrode et la couche active. Les cellules incorporant $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme couche de transport de trous ont montré des performances moyennes en rendement énergétique autour de 3,1 % sans nécessité de traitement post-dépôt, ce qui n'est pas le cas lorsque la couche est formée par voie sol-gel. Ainsi, l'intérêt d'utiliser des nanoparticules pour limiter ces traitements a donc été validé. Les performances obtenues se situent au niveau de l'état de l'art pour de telles couches inorganiques. Toutefois, elles restent de 15 % en deçà des cellules avec du PEDOT:PSS. Sous éclairage continu et atmosphère contrôlée, les cellules incorporant du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont montré un vieillissement prématuré comparées aux cellules de références utilisant du PEDOT:PSS, la différence se faisant principalement sur les trente premières heures de vieillissement. Du fait de la baisse significative de la Voc pour ces cellules, des problèmes d'extraction ont donc été avancés pour expliquer ce phénomène. La baisse de la Jsc et l'augmentation de la densité de courant aux tensions négatives semblent confirmer cette hypothèse. En structure inverse, de meilleures performances ont été obtenues pour l'oxyde de tungstène recuit (2,2 % sans masque) et ce, malgré une qualité de dépôt toujours médiocre. L'influence de la couche de transport de trous semble donc être moins critique dans ce type de structure. Cependant, comme précédemment, les performances avec l'oxyde de tungstène hydraté sont meilleures, l'augmentation provenant de l'amélioration de la qualité du dépôt plutôt que de la forme d'oxyde utilisée. Ainsi, une moyenne de 2,4 % de rendement a été obtenue pour de telles cellules, une nouvelle fois sans nécessité de traitement post-dépôt. Comme pour les cellules à structure classique, ces performances sont inférieures à celles obtenues en utilisant du PEDOT:PSS (baisse de 15%), mais se situent au niveau de l'état de l'art. Des échantillons à différents taux de dopage (0 %, 0,75 % et 1,5 %) ont été testés et n'ont pas permis d'augmenter les performances que ce soit à épaisseur de couche normale ou plus importante. Comme le laissent penser les caractérisations optoélectroniques, l'efficacité de la méthode de dopage est donc inefficace pour augmenter la conductivité des charges dans la couche de transport de trous en dispositif. Une diminution drastique de la Jsc a été observée lorsqu'un traitement thermique de plus de 100°C a été appliqué à l'empilement après dépôt des nanoparticules, quelle que soit la structure cristalline de ces dernières. L'insertion d'une couche de PEDOT:PSS entre la couche active et la couche de nanoparticules a fortement réduit ce phénomène, mettant donc en évidence une interaction entre la couche active et la couche de nanoparticules lors du traitement thermique. Le vieillissement des cellules sous éclairage a montré une dégradation plus rapide des performances pour les cellules incorporant des nanoparticules par rapport au PEDOT:PSS. Les observations sont similaires à celles faites en structure classique : vieillissement significativement différent dans les trente premières heures résultant de problèmes d'extraction.

La qualité du dépôt de la couche de transport de trous s'est montrée rédhibitoire en structure classique pour obtenir des bonnes performances. Les nanoparticules de CuSCN n'ont donc été testées qu'en structure inverse. Des performances honorables ont été obtenues (moyenne à 2,1 % de rendement), toutefois inférieures aux cellules de référence avec du PEDOT:PSS. Il est à noter que jusqu'à présent, aucune cellule incorporant du CuSCN en structure inverse n'avait été réalisée. En effet, les techniques de dépôts majoritairement utilisées pour ce matériau (électrochimie en

phase aqueuse ou dépôt dans du dipropyl-sulfide) ne sont pas compatibles avec un dépôt sur une couche de polymère. La valeur du travail de sortie précédemment mesurée (5,3 eV) n'est pas idéale car est supérieure à l'énergie de la HOMO du P3HT (5,1 eV), ce qui a résulté en une légère baisse du Voc. L'étude de l'influence d'un recuit de l'empilement a montré des conséquences similaires à celles obtenues pour les oxydes de tungstène, indiquant que pour les couches testées, ce phénomène ne semble pas dépendant de la composition chimique des nanoparticules. De même, les tests de vieillissement ont mis en évidence des conséquences similaires à celles obtenues précédemment et donc à une dégradation prématurée des cellules incorporant le CuSCN comme couche de transport de trous.

Ces travaux pourraient se poursuivre dans plusieurs directions. Concernant les aspects liés à la synthèse des nanoparticules, plusieurs pistes intéressantes peuvent se profiler. Pour l'oxyde de tungstène, l'importance de la stœchiométrie a été à plusieurs reprises soulignée dans la littérature (REFS) pour des couches continues. Il serait intéressant d'étudier l'importance de cette stœchiométrie dans le cas d'une couche composée de nanoparticules et de voir si l'effet serait le même. Quant au CuSCN, la réduction de la taille et de la polydispersité des particules permettrait de mieux contrôler l'épaisseur et l'homogénéité des couches fabriquées. Pour ce faire, le broyage colloïdal ne semble pas être judicieux. Cela nécessiterait donc de réaliser et d'optimiser un nouveau protocole de synthèse. Quelle que soit la nature du matériau inorganique utilisé, il serait intéressant d'arriver à réduire la taille des particules entre 10 et 30 nm et de suivre l'évolution, à épaisseur de couche égale, des performances en fonction de la taille des particules utilisées. De plus petites particules pourraient favoriser la diminution de la rugosité mais la multiplication des interfaces à franchir pour les charges pourraient faire augmenter les recombinaisons.

Pour les cellules, de nombreuses pistes sont ouvertes. Malgré la plus grande stabilité des matériaux inorganiques, les cellules les incorporant se sont dégradées, sous éclairage, plus rapidement que les matériaux PEDOT:PSS pourtant réputés pour leur vieillissement rapide. Identifier l'origine des dégradations semble vital pour pouvoir éviter ces effets et éventuellement rendre compétitif l'utilisation de nanoparticules et des matériaux développés ici pour le transport des trous de la couche active à l'électrode. Des problèmes d'interface (délamination, interpénétration des couches) pourraient être détectés en réalisant une coupe de la cellule et en observant l'empilement en microscopie. Cependant, dans le cas de couches ultra-minces et amorphes, des précautions doivent être prises. Ainsi une expérience pourrait être réalisée, en englobant la cellule dans une matrice epoxy pour la figer et ensuite la couper soigneusement par une sonde ionique focalisée (FIB) pour obtenir une coupe nette et propre.

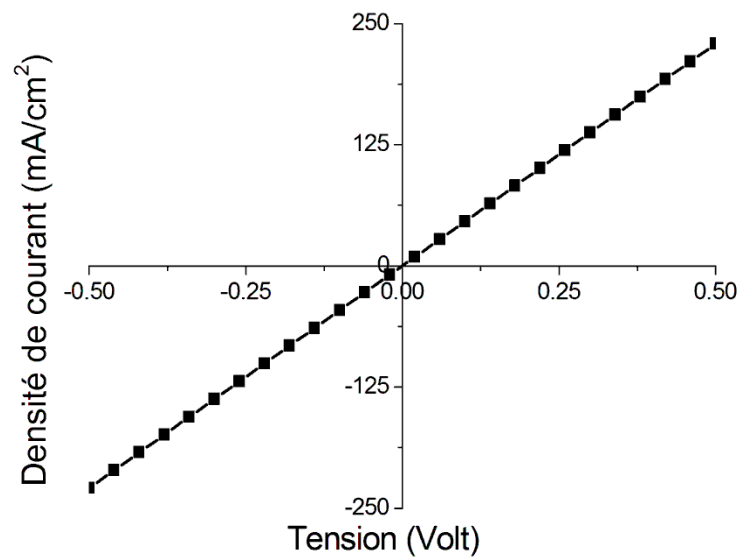
Enfin, si le P3HT a l'avantage d'avoir été longuement étudié notamment pour ce qui est de la stabilité sous éclairage, les rendements obtenus avec ce polymère donneur sont largement dépassés et utiliser d'autres polymères pourraient être intéressants. De plus, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition ou de thiocyanate de cuivre avec d'autres polymères donneurs ont montré de très bonnes performances. La valeur du travail de sortie du CuSCN semble plus favorable pour des polymères dont la HOMO est haute en énergie. Ainsi, il serait intéressant

d'explorer les performances de cellules incorporant ces nanoparticules inorganiques avec d'autres polymères donneurs.

Plusieurs questions d'importance restent donc ouvertes à l'issue de ce travail, mais le dynamisme des études dans la filière photovoltaïque organique, et plus généralement sur les filières de nouvelle génération, permet de penser que les développements sur les dépôts en voie humide de couches de particules nanométriques vont se poursuivre et que le remplacement du PEDOT:PSS reste toujours d'actualité.

Annexe 1 : Caractérisation électrique

Est représentée dans cette annexe une courbe $J=f(V)$ obtenue lors de la caractérisation électrique de l'empilement ITO/ $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ /Ag dans le but de mesurer la résistance totale de l'empilement. La résistivité et la conductivité du matériau testé ($\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ dopé ou non) sont obtenues en effectuant cette opération sur différentes épaisseurs de couches.



Annexe 2 : Productions scientifiques

Participations à des congrès

Une partie de ces travaux a été présentée lors d'une présentation orale lors de l'E-MRS (European-Material Research Society) de Varsovie en 2013. La présentation était intitulée : *Synthesis of tungsten oxide nanoparticles for application as hole transporting layer in organic solar cells* et a été effectuée au sein du symposium *Novel materials for electronic, optoelectronic, photovoltaic and energy saving applications*.

Un poster portant sur ces travaux a été exposé lors du HOPV (Hybrid and Organic PhotoVoltaics) de Lausanne en 2014. Le titre du poster était : *Tungsten oxide nanoparticles as hole transporting layer in organic solar cells : synthesis, characterisation and performances*.

Publications scientifiques

La partie synthèse des nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'étude de la diminution de la taille des particules avec la concentration en précurseur et les cellules solaires organiques à structure standard les incorporant ont été publiées, en tant qu'article dans RSC Advances, le 24 février 2015 : *Tungstite nanoparticles prepared by microwave-assisted synthesis and their application as a hole transporting layer in organic solar cells* par Clément Bottois, Konstantin Tarasov, Olivier Poncelet, Régis Pecquet et Noëlla Lemaitre.

Deux autres publications sont prévues et en cours d'écriture. La première porte sur l'utilisation de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en structure inverse, les études liées à ces cellules et les propriétés de vieillissement sous éclairage. La seconde présente le broyage du CuSCN et l'incorporation en dispositif.

Références bibliographiques

- [1] S. Astier, "Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule | Techniques de l'Ingénieur," 23-Apr-2012. [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/composants-optoelectroniques-42451210/conversion-photovoltaïque-du-rayonnement-solaire-a-la-cellule-d3935/>. [Accessed: 23-Apr-2012].
- [2] "Bilan électrique 2014," *RTE France*, 27-Jan-2015. [Online]. Available: http://www.rte-france.com/sites/default/files/2015_01_27_dp_bilan_electrique.pdf. [Accessed: 16-Feb-2015].
- [3] "Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018," *EPIA*, May-2014. [Online]. Available: http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/44_epia_gmo_report_ver_17_mr.pdf. [Accessed: 18-Feb-2015].
- [4] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard, and M. Jørgensen, "25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 29–39, Jan. 2014.
- [5] E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires," *Comptes Rendus Hebd. Académie Sci.*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [6] "The Nobel Prize in Chemistry 2000," http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/. [Online]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/. [Accessed: 30-Apr-2012].
- [7] A. Facchetti, " π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications[†]," *Chem Mater*, vol. 23, no. 3, pp. 733–758, 2010.
- [8] A. A. Bakulin, J. C. Hummelen, M. S. Pshenichnikov, and P. H. M. van Loosdrecht, "Ultrafast Hole-Transfer Dynamics in Polymer/PCBM Bulk Heterojunctions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 10, pp. 1653–1660, May 2010.
- [9] S. D. Dimitrov, C. B. Nielsen, S. Shoaee, P. Shakya Tuladhar, J. Du, I. McCulloch, and J. R. Durrant, "Efficient Charge Photogeneration by the Dissociation of PC₇₀BM Excitons in Polymer/Fullerene Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 140–144, Jan. 2012.
- [10] A. A. Bakulin, S. D. Dimitrov, A. Rao, P. C. Y. Chow, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, H. J. Bakker, J. R. Durrant, and R. H. Friend, "Charge-Transfer State Dynamics Following Hole and Electron Transfer in Organic Photovoltaic Devices," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 209–215, Jan. 2013.
- [11] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, Mar. 2006.
- [12] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, and C. Fishman, "High efficiency organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 8, pp. 495–497, Apr. 1978.
- [13] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, Jan. 1986.
- [14] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, "P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, Aug. 2011.
- [15] W.-H. Tseng, M.-H. Chen, J.-Y. Wang, C.-T. Tseng, H. Lo, P.-S. Wang, and C.-I. Wu, "Investigations of efficiency improvements in poly(3-hexylthiophene) based organic solar cells using calcium cathodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3424–3427, Dec. 2011.

- [16] A. Hadipour, D. Cheyng, P. Heremans, and B. P. Rand, "Electrode Considerations for the Optical Enhancement of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 930–935, Oct. 2011.
- [17] L. Hu, H. Wu, and Y. Cui, "Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes," *MRS Bull.*, vol. 36, no. 10, pp. 760–765, Oct. 2011.
- [18] Heliatek, "Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%," *www.heliatek.com*, 16-Jan-2013. [Online]. Available: http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en. [Accessed: 28-Feb-2014].
- [19] S.-H. Lee, D.-H. Kim, J.-H. Kim, G.-S. Lee, and J.-G. Park, "Effect of Metal-Reflection and Surface-Roughness Properties on Power-Conversion Efficiency for Polymer Photovoltaic Cells," *J Phys Chem C*, vol. 113, no. 52, pp. 21915–21920, 2009.
- [20] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, "Stability of Polymer Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 580–612, 2012.
- [21] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 4132–4141, Mar. 2011.
- [22] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître, "Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1315–1325, mai 2011.
- [23] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, "Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H₂¹⁸O Labeling," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 102–112, 2008.
- [24] F. C. Krebs and K. Norrman, "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 15, no. 8, pp. 697–712, 2007.
- [25] R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, "Interface materials for organic solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 13, pp. 2499–2512, 2010.
- [26] K. Suemori, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, "Electrical shorting of organic photovoltaic films resulting from metal migration," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 3, p. 036109, 2006.
- [27] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, and D. S. Ginley, "Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 746–752, Jul. 2008.
- [28] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, "New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 572–576, Mar. 2006.
- [29] T. Stubhan, H. Oh, L. Pinna, J. Krantz, I. Litzov, and C. J. Brabec, "Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer," *Org. Electron.*, vol. 12, no. 9, pp. 1539–1543, Sep. 2011.
- [30] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012.
- [31] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, and Y. Gao, "The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 9, p. 093304, 2009.
- [32] K. Kanai, K. Koizumi, S. Ouchi, Y. Tsukamoto, K. Sakanoue, Y. Ouchi, and K. Seki, "Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 2, pp. 188–194, Feb. 2010.
- [33] S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, "Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 11, pp. 2750–2753, Nov. 1996.

- [34] K. J. Reynolds, J. A. Barker, N. C. Greenham, R. H. Friend, and G. L. Frey, "Inorganic solution-processed hole-injecting and electron-blocking layers in polymer light-emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, p. 7556, 2002.
- [35] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 073508, Feb. 2006.
- [36] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, and S. T. Lee, "Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, p. 094506, 2006.
- [37] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, "P-Type Semiconducting Nickel Oxide as an Efficiency-Enhancing Anode Interfacial Layer in Polymer Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 8, pp. 2783–2787, Feb. 2008.
- [38] P. Qin, G. Fang, N. Sun, X. Fan, Q. Zheng, F. Chen, J. Wan, and X. Zhao, "Organic solar cells with p-type amorphous chromium oxide thin film as hole-transporting layer," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 13, pp. 4334–4341, Apr. 2011.
- [39] M.-Y. Lin, C.-Y. Lee, S.-C. Shiu, I.-J. Wang, J.-Y. Sun, W.-H. Wu, Y.-H. Lin, J.-S. Huang, and C.-F. Lin, "Sol-gel processed CuOx thin film as an anode interlayer for inverted polymer solar cells," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 11, pp. 1828–1834, Nov. 2010.
- [40] P. Qin, G. Fang, Q. He, N. Sun, X. Fan, Q. Zheng, F. Chen, J. Wan, and X. Zhao, "Nitrogen doped amorphous chromium oxide: Stability improvement and application for the hole-transporting layer of organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3, pp. 1005–1010, Mar. 2011.
- [41] S. B. Lee, J. Ho Beak, B. hyun Kang, K.-Y. Dong, Y.-Y. Yu, Y. Doo Lee, and B.-K. Ju, "The annealing effects of tungsten oxide interlayer based on organic photovoltaic cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 203–208, Oct. 2013.
- [42] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, and W. Chen, "Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 043311, Jan. 2009.
- [43] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, and S. Yoo, "Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes," *Org. Electron.*, vol. 10, no. 5, pp. 791–797, août 2009.
- [44] R. Betancur, M. Maymó, X. Elias, L. T. Vuong, and J. Martorell, "Sputtered NiO as electron blocking layer in P3HT:PCBM solar cells fabricated in ambient air," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 735–739, février 2011.
- [45] Y.-C. Tseng, A. U. Mane, J. W. Elam, and S. B. Darling, "Ultrathin molybdenum oxide anode buffer layer for organic photovoltaic cells formed using atomic layer deposition," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 235–239, avril 2012.
- [46] P. Qin, G. Fang, F. Cheng, W. Ke, H. Lei, H. Wang, and X. Zhao, "Sulfur-Doped Molybdenum Oxide Anode Interface Layer for Organic Solar Cell Application," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2963–2973, Feb. 2014.
- [47] K. Zilberberg, J. Meyer, and T. Riedl, "Solution processed metal-oxides for organic electronic devices," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 32, p. 4796, 2013.
- [48] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and T. Riedl, "Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 4776–4783, Dec. 2011.
- [49] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, "Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 251–256, Mar. 2014.
- [50] J. J. Jasieniak, J. Seifert, J. Jo, T. Mates, and A. J. Heeger, "A Solution-Processed MoOx Anode Interlayer for Use within Organic Photovoltaic Devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 2594–2605, Jun. 2012.

- [51] Q. Xu, F. Wang, Z. Tan, L. Li, S. Li, X. Hou, G. Sun, X. Tu, J. Hou, and Y. Li, "High-Performance Polymer Solar Cells with Solution-Processed and Environmentally Friendly CuO_x Anode Buffer Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 10658–10664, Nov. 2013.
- [52] T. Stubhan, N. Li, N. A. Luechinger, S. C. Halim, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO_3 Hole Extraction Layer," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 1433–1438, 2012.
- [53] T. Stubhan, T. Ameri, M. Salinas, J. Krantz, F. Machui, M. Halik, and C. J. Brabec, "High shunt resistance in polymer solar cells comprising a MoO_3 hole extraction layer processed from nanoparticle suspension," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 25, p. 253308, 2011.
- [54] J.-H. Huang, T.-Y. Huang, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, "Wet-milled transition metal oxide nanoparticles as buffer layers for bulk heterojunction solar cells," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 19, p. 7487, 2012.
- [55] X. Hu, L. Chen, and Y. Chen, "Universal and Versatile MoO_3 -Based Hole Transport Layers for Efficient and Stable Polymer Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 19, pp. 9930–9938, May 2014.
- [56] S. Murase and Y. Yang, "Solution Processed MoO_3 Interfacial Layer for Organic Photovoltaics Prepared by a Facile Synthesis Method," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 2459–2462, May 2012.
- [57] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn, and A. Kahn, " MoO_3 Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 70–73, Oct. 2010.
- [58] F. Xie, W. C. H. Choy, C. Wang, X. Li, S. Zhang, and J. Hou, "Low-Temperature Solution-Processed Hydrogen Molybdenum and Vanadium Bronzes for an Efficient Hole-Transport Layer in Organic Electronics," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2051–2055, Apr. 2013.
- [59] A. Savva, F. Petraki, P. Elefteriou, L. Sygellou, M. Voigt, M. Giannouli, S. Kennou, J. Nelson, D. D. C. Bradley, C. J. Brabec, and S. A. Choulis, "The Effect of Organic and Metal Oxide Interfacial layers on the Performance of Inverted Organic Photovoltaics," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 391–398, Mar. 2013.
- [60] K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, and T. Riedl, "Low-Temperature, Solution-Processed MoO_x for Efficient and Stable Organic Solar Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1164–1168, 2012.
- [61] G. Terán-Escobar, J. Pampel, J. M. Caicedo, and M. Lira-Cantú, "Low-temperature, solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, p. 3088, 2013.
- [62] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, and T. Riedl, "Solution Processed Vanadium Pentoxide as Charge Extraction Layer for Organic Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 377–381, May 2011.
- [63] H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, and K. Kim, "Solution processed WO_3 layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 6, pp. 959–968, juin 2012.
- [64] Z. Tan, L. Li, C. Cui, Y. Ding, Q. Xu, S. Li, D. Qian, and Y. Li, "Solution-Processed Tungsten Oxide as an Effective Anode Buffer Layer for High-Performance Polymer Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 35, pp. 18626–18632, Sep. 2012.
- [65] K. X. Steirer, J. P. Chesin, N. E. Widjonarko, J. J. Berry, A. Miedaner, D. S. Ginley, and D. C. Olson, "Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 8, pp. 1414–1418, août 2010.
- [66] Z. Zhai, X. Huang, M. Xu, J. Yuan, J. Peng, and W. Ma, "Greatly Reduced Processing Temperature for a Solution-Processed NiO_x Buffer Layer in Polymer Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 1614–1622, Dec. 2013.
- [67] J. Jung, D. L. Kim, S. H. Oh, and H. J. Kim, "Stability enhancement of organic solar cells with solution-processed nickel oxide thin films as hole transport layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, pp. 103–108, juillet 2012.

- [68] X. Tu, F. Wang, C. Li, Z. Tan, and Y. Li, "Solution-Processed and Low-Temperature Annealed CrO_x as Anode Buffer Layer for Efficient Polymer Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 18, pp. 9309–9317, May 2014.
- [69] E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, A. Garcia, J. J. Berry, D. S. Ginley, D. C. Olson, A. Kahn, and N. R. Armstrong, "Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiOx Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 4988–5000, Nov. 2011.
- [70] A. Soultati, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, L. C. Palilis, T. Bein, J. M. Feckl, S. Gardelis, M. Fakis, S. Kennou, P. Falaras, T. Stergiopoulos, N. A. Stathopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, and M. Vasilopoulou, "Solution-Processed Hydrogen Molybdenum Bronzes as Highly Conductive Anode Interlayers in Efficient Organic Photovoltaics," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 3, p. 1300896, Feb. 2014.
- [71] X. Gu, W. Cui, H. Li, Z. Wu, Z. Zeng, S.-T. Lee, H. Zhang, and B. Sun, "A Solution-Processed Hole Extraction Layer Made from Ultrathin MoS_2 Nanosheets for Efficient Organic Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 1262–1268, Oct. 2013.
- [72] H. Lei, G. Fang, F. Cheng, W. Ke, P. Qin, Z. Song, Q. Zheng, X. Fan, H. Huang, and X. Zhao, "Enhanced efficiency in organic solar cells via in situ fabricated p-type copper sulfide as the hole transporting layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 77–84, Sep. 2014.
- [73] S. Shao, J. Liu, J. Zhang, B. Zhang, Z. Xie, Y. Geng, and L. Wang, "Interface-Induced Crystalline Ordering and Favorable Morphology for Efficient Annealing-Free Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5704–5710, Oct. 2012.
- [74] B. O'Regan and D. T. Schwartz, "Efficient Photo-Hole Injection from Adsorbed Cyanine Dyes into Electrodeposited Copper(I) Thiocyanate Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 7, pp. 1349–1354, Jul. 1995.
- [75] B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Electrodeposited Nanocomposite n-p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 17, pp. 1263–1267, Sep. 2000.
- [76] K. Takahashi, S. Suzaka, Y. Sigeyama, T. Yamaguchi, J. Nakamura, and K. Murata, "Efficiency Increase by Insertion of Electrodeposited CuSCN Layer into ITO/Organic Solid Interface in Bulk Hetero-junction Solar Cells Consisting of Polythiophene and Fullerene," *Chem. Lett.*, vol. 36, no. 6, pp. 762–763, 2007.
- [77] C. Chappaz-Gillot, S. Berson, R. Salazar, B. Lechêne, D. Aldakov, V. Delaye, S. Guillerez, and V. Ivanova, "Polymer solar cells with electrodeposited CuSCN nanowires as new efficient hole transporting layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 163–167, Jan. 2014.
- [78] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency," *Nat. Commun.*, vol. 5, May 2014.
- [79] S. Chavhan, O. Miguel, H.-J. Grande, V. Gonzalez-Pedro, R. S. Sánchez, E. M. Barea, I. Mora-Seró, and R. Tena-Zaera, "Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 32, p. 12754, Jun. 2014.
- [80] S. Ito, S. Tanaka, H. Vahlman, H. Nishino, K. Manabe, and P. Lund, "Carbon-Double-Bond-Free Printed Solar Cells from $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$: Structural Control and Photoaging Effects," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 6, pp. 1194–1200, Apr. 2014.
- [81] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantú, D. Laird, C. McGuinness, S. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D. M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A. J. J. M. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, and F. C. Krebs, "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1253–1267, mai 2011.

- [82] M. Vasilopoulou, A. Soultati, D. G. Georgiadou, T. Stergiopoulos, L. C. Palilis, S. Kennou, N. A. Stathopoulos, D. Davazoglou, and P. Argitis, "Hydrogenated under-stoichiometric tungsten oxide anode interlayers for efficient and stable organic photovoltaics," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, p. 1738, 2014.
- [83] P.-C. Yang, J.-Y. Sun, S.-Y. Ma, Y.-M. Shen, Y.-H. Lin, C.-P. Chen, and C.-F. Lin, "Interface modification of a highly air-stable polymer solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 351–356, Mar. 2012.
- [84] N. A. Lünchinger and S. C. Halim, "Solution-processable tungsten oxide buffer layers and organic electronics comprising same," WO 2013/059948 A1, 2013.
- [85] L. Ottaviano, L. Lozzi, M. Passacantando, and S. Santucci, "On the spatially resolved electronic structure of polycrystalline WO₃ films investigated with scanning tunneling spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 475, no. 1–3, pp. 73–82, Mar. 2001.
- [86] S. K. Gullapalli, R. S. Vemuri, and C. V. Ramana, "Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 17, p. 171903, 2010.
- [87] V. O. Makarov and M. Trontelj, "Sintering and electrical conductivity of doped WO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 7, pp. 791–794, Jan. 1996.
- [88] R. S. Vemuri, K. K. Bharathi, S. K. Gullapalli, and C. V. Ramana, "Effect of Structure and Size on the Electrical Properties of Nanocrystalline WO₃ Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 9, pp. 2623–2628, Sep. 2010.
- [89] H. Zheng, Y. Tachibana, and K. Kalantar-Zadeh, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on WO₃," *Langmuir*, vol. 26, no. 24, pp. 19148–19152, Dec. 2010.
- [90] A. Georg, A. Georg, and U. Opara Krašovec, "Photoelectrochromic window with Pt catalyst," *Thin Solid Films*, vol. 502, no. 1–2, pp. 246–251, Apr. 2006.
- [91] T. Vidmar, M. Topič, P. Dzik, and U. Opara Krašovec, "Inkjet printing of sol-gel derived tungsten oxide inks," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 125, pp. 87–95, Jun. 2014.
- [92] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, "Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, Jun. 2011.
- [93] S. Hilaire, M. J. Süess, N. Kränzlin, K. Bieńkowski, R. Solarska, J. Augustyński, and M. Niederberger, "Microwave-assisted nonaqueous synthesis of WO₃ nanoparticles for crystallographically oriented photoanodes for water splitting," *J Mater Chem A*, vol. 2, no. 48, pp. 20530–20537, Oct. 2014.
- [94] H.-M. Lin, C.-M. Hsu, H.-Y. Yang, P.-Y. Lee, and C.-C. Yang, "Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 63–68, Oct. 1994.
- [95] C. S. Rout, M. Hegde, and C. N. R. Rao, "H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 128, no. 2, pp. 488–493, Jan. 2008.
- [96] S. Vallejos, V. Khatko, J. Calderer, I. Gracia, C. Cané, E. Llobet, and X. Correig, "Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 132, no. 1, pp. 209–215, May 2008.
- [97] C. Feng, S. Wang, and B. Geng, "Ti(IV) doped WO₃ nanocuboids: fabrication and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, p. 3695, 2011.
- [98] Y. Liu, S. Xie, C. Liu, J. Li, X. Lu, and Y. Tong, "Facile synthesis of tungsten oxide nanostructures for efficient photoelectrochemical water oxidation," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 98–103, Dec. 2014.
- [99] R. R. Kharade, K. R. Patil, P. S. Patil, and P. N. Bhosale, "Novel microwave assisted sol-gel synthesis (MW-SGS) and electrochromic performance of petal like h-WO₃ thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 7, pp. 1787–1793, juillet 2012.
- [100] R. Ganesan and A. Gedanken, "Synthesis of WO₃ nanoparticles using a biopolymer as a template for electrocatalytic hydrogen evolution," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 2, p. 025702, Jan. 2008.

- [101] M. Ahmadi and M. J.-F. Guinel, "Synthesis and characterization of tungstite (WO₃·H₂O) nanoleaves and nanoribbons," *Acta Mater.*, vol. 69, pp. 203–209, May 2014.
- [102] M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, "Benzyl Alcohol and Transition Metal Chlorides as a Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Synthesis of Crystalline Nano-Objects with Controlled Dimensionality," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 46, pp. 13642–13643, Nov. 2002.
- [103] I. Olliges-Stadler, J. Stötzl, D. Koziej, M. D. Rossell, J.-D. Grunwaldt, M. Nachtegaal, R. Frahm, and M. Niederberger, "Study of the Chemical Mechanism Involved in the Formation of Tungstite in Benzyl Alcohol by the Advanced QEXAFS Technique," *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, no. 8, pp. 2305–2312, 2012.
- [104] I. Olliges-Stadler, M. D. Rossell, M. J. Süess, B. Ludi, O. Bunk, J. S. Pedersen, H. Birkedal, and M. Niederberger, "A comprehensive study of the crystallization mechanism involved in the nonaqueous formation of tungstite," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, p. 8517, 2013.
- [105] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Growth and Assembly of Crystalline Tungsten Oxide Nanostructures Assisted by Biologation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15595–15601, Nov. 2005.
- [106] N. Le Houx, G. Pourroy, F. Camerel, M. Comet, and D. Spitzer, "WO₃ Nanoparticles in the 5–30 nm Range by Solvothermal Synthesis under Microwave or Resistive Heating," *J Phys Chem C*, vol. 114, no. 1, pp. 155–161, 2009.
- [107] P. Roussel, P. Labbé, and D. Groult, "Symmetry and twins in the monophosphate tungsten bronze series (PO₂)₄(WO₃)_{2m} (2 ≤ m ≤ 14)," *Acta Crystallogr. B*, vol. 56, no. 3, pp. 377–391, Jun. 2000.
- [108] K. Kalantar-Zadeh, A. Vijayaraghavan, M.-H. Ham, H. Zheng, M. Breedon, and M. S. Strano, "Synthesis of Atomically Thin WO₃ Sheets from Hydrated Tungsten Trioxide," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 5660–5666, Oct. 2010.
- [109] J. T. Szymanski and A. C. Roberts, "The Crystal Structure Of Tungstite, WO₃.H₂O," *Can. Mineral.*, vol. 22, pp. 681–688, 1984.
- [110] M. D'Arienzo, M. Crippa, P. Gentile, C. M. Mari, S. Polizzi, R. Ruffo, R. Scotti, L. Wahba, and F. Morazzoni, "Sol-gel derived mesoporous Pt and Cr-doped WO₃ thin films: the role played by mesoporosity and metal doping in enhancing the gas sensing properties," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 60, no. 3, pp. 378–387, Dec. 2011.
- [111] A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Kalinko, J. Timoshenko, and R. Kalendarev, "X-ray absorption spectroscopy of Cu-doped WO₃ films for use in electrochemical metallization cell memory," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 401, pp. 87–91, Oct. 2014.
- [112] C. V. Ramana, G. Baghmar, E. J. Rubio, and M. J. Hernandez, "Optical Constants of Amorphous, Transparent Titanium-Doped Tungsten Oxide Thin Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 4659–4666, Jun. 2013.
- [113] P. S. Patil, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, and S. B. Sadale, "Structural, electrical and optical properties of TiO₂ doped WO₃ thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1643–1650, Dec. 2005.
- [114] D. Paluselli, B. Marsen, E. L. Miller, and R. E. Rocheleau, "Nitrogen Doping of Reactively Sputtered Tungsten Oxide Films," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 11, p. G301, 2005.
- [115] S. M. Hatch, J. Briscoe, and S. Dunn, "Improved CuSCN–ZnO diode performance with spray deposited CuSCN," *Thin Solid Films*, vol. 531, pp. 404–407, Mar. 2013.
- [116] E. V. Premalal, N. Dematage, G. R. R. A. Kumara, R. M. G. Rajapakse, M. Shimomura, K. Murakami, and A. Konno, "Preparation of structurally modified, conductivity enhanced-p-CuSCN and its application in dye-sensitized solid-state solar cells," *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 288–296, avril 2012.
- [117] K. Tennakone, A. H. Jayatissa, C. A. N. Fernando, S. Wickramanayake, S. Punchihewa, L. K. Weerasena, and W. D. R. Premasiri, "Semiconducting and Photoelectrochemical Properties of n- and p-Type β-CuCNS," *Phys. Status Solidi A*, vol. 103, no. 2, pp. 491–497, Oct. 1987.

- [118] J. E. Jaffe, T. C. Kaspar, T. C. Droubay, T. Varga, M. E. Bowden, and G. J. Exarhos, "Electronic and Defect Structures of CuSCN," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 19, pp. 9111–9117, May 2010.
- [119] Y. Ni, Z. Jin, and Y. Fu, "Electrodeposition of p-Type CuSCN Thin Films by a New Aqueous Electrolyte With Triethanolamine Chelation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2966–2973, Sep. 2007.
- [120] B. Chai, M. Wang, Z. Wang, Y. Wang, and Y. Zhu, "Synthesis and characterization of ball-in-ball CuSCN hollow architecture," *Mater. Lett.*, vol. 93, pp. 56–59, Feb. 2013.
- [121] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, "CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 1512–1515, 2005.
- [122] C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, S. Berson, and V. Ivanova, "Room temperature template-free electrodeposition of CuSCN nanowires," *Electrochem. Commun.*, vol. 24, pp. 1–4, Oct. 2012.
- [123] P. Pattanasattayavong, N. Yaacobi-Gross, K. Zhao, G. O. N. Ndjawa, J. Li, F. Yan, B. C. O'Regan, A. Amassian, and T. D. Anthopoulos, "Hole-Transporting Transistors and Circuits Based on the Transparent Inorganic Semiconductor Copper(I) Thiocyanate (CuSCN) Processed from Solution at Room Temperature," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 1504–1509, Mar. 2013.
- [124] B. R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, and M. C. Lux-Steiner, "Wide band gap p-type windows by CBD and SILAR methods," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 128–132, Mar. 2004.
- [125] J. Li, K. Li, R. Qiao, and T. Ying, "Template-free synthesis of CuSCN and Cu₂S crystallites with a facile hydrothermal method at different temperatures," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 14, no. 3–4, pp. 306–310, Sep. 2011.
- [126] M. Yang and J.-J. Li, "Synthesis and Characterizations of Monodispersed Nanospheres of β -CuSCN Using CuO as the Precursor," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 361–364, 2009.
- [127] M. Yang, X. Yang, L. Huai, and W. Liu, "Synthesis and characterization of spherical hollow composed of Cu₂S nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, Part 1, pp. 1750–1753, décembre 2008.
- [128] M. Yang, J.-J. Zhu, and J.-J. Li, "Synthesis and characterizations of porous spherical CuSCN nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 842–845, Mar. 2005.
- [129] L. Feng, H. Kuang, X. Yuan, H. Huang, S. Yi, T. Wang, K. Deng, C. Tang, and Y. Zeng, "A novel method for aqueous synthesis of CdTe quantum dots," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 123, pp. 298–302, Apr. 2014.
- [130] G. Bengtsson, S. Fronæus, and L. Bengtsson-Kloo, "The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III)," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 12, pp. 2548–2552, Jun. 2002.
- [131] J. H. Anderson, "The copper-catalysed oxidation of hydroxylamine," *The Analyst*, vol. 89, no. 1058, p. 357, 1964.
- [132] O. Lecoq, "Mécanisme de broyage," Université Technologique de Compiègne, Compiègne, Rapport de DEA, Sep. 2014.
- [133] R. Klockenkämper, *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*. New York: Wiley, 1997.
- [134] A. Karpinski, S. Berson, H. Terrisse, M. Mancini-Le Granvalet, S. Guillerez, L. Brohan, and M. Richard-Plouet, "Anatase colloidal solutions suitable for inkjet printing: Enhancing lifetime of hybrid organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 116, pp. 27–33, Sep. 2013.
- [135] O. C. Dermer and E. Hooper, "Catalysts for the Polymerization of Benzyl Chloride," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 12, pp. 3525–3526, Dec. 1941.
- [136] V. K. LaMer and R. H. Dinagar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, Nov. 1950.
- [137] T. Sugimoto, "Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 1, pp. 106–118, May 2007.
- [138] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties, and applications*, 2nd ed. New Jersey: World Scientific, 2011.
- [139] Y. Liu, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Template-free solvothermal synthesis of WO₃/WO₃·H₂O hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity from the mixture phase effect," *CrystrEngComm*, vol. 16, no. 32, p. 7493, Jun. 2014.

- [140] T. Vogt, P. M. Woodward, and B. A. Hunter, "The High-Temperature Phases of WO₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 144, no. 1, pp. 209–215, Apr. 1999.
- [141] R. J. D. Tilley, *Colour and optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. Chichester ; New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [142] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [143] Y. Y. Petrov, S. Y. Avvakumova, M. P. Sidorova, L. E. Ermakova, and O. M. Merkushev, "Electrosurface properties of tungsten(VI) oxide in electrolyte solutions," *Colloid J.*, vol. 72, no. 5, pp. 663–668, Oct. 2010.
- [144] M. Anik and T. Cansizoglu, "Dissolution kinetics of WO₃ in acidic solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 5, pp. 603–608, May 2006.
- [145] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Highly efficient simplified organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 113506, 2007.
- [146] H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna, and C. J. Brabec, "Comparison of various sol–gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2194–2199, août 2011.
- [147] S. Bégin-Colin, G. Le Caër, M. Zandona, E. Bouzy, and B. Malaman, "Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides," *J. Alloys Compd.*, vol. 227, no. 2, pp. 157–166, Sep. 1995.
- [148] V. Šepelák, S. Bégin-Colin, and G. Le Caër, "Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling," *Dalton Trans.*, vol. 41, no. 39, p. 11927, 2012.
- [149] S. Bégin-Colin, T. Girot, G. Le Caër, and A. Mocellin, "Kinetics and Mechanisms of Phase Transformations Induced by Ball-Milling in Anatase TiO₂," *J. Solid State Chem.*, vol. 149, no. 1, pp. 41–48, Jan. 2000.
- [150] S. A. Gevorgyan, J. Eggert Carlé, R. Søndergaard, T. Trofod Larsen-Olsen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Accurate characterization of OPVs: Device masking and different solar simulators," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 24–35, Mar. 2013.
- [151] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganäs, "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue," *Polymer*, vol. 35, no. 7, pp. 1347–1351, Mar. 1994.

Résumé

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le matériau utilisé pour le transport de trous entre la couche active et l'électrode, est généralement un polymère dopé, dont la stabilité peut être problématique. L'objectif de cette thèse a été de développer des matériaux inorganiques, a priori plus stables, pour remplacer les couches de polymères de transport de trous, tout en restant compatible avec les méthodes de dépôts par voie liquide. L'utilisation de nanoparticules dispersées en solution a été choisie car cela permet le dépôt à basse température, sans nécessité de conversion vers une couche fonctionnelle, contrairement aux voies sol-gel.

Le premier objectif de ce travail a donc été l'obtention de nanoparticules d'oxyde de tungstène, hydraté ou non, et de thiocyanate de cuivre. Une synthèse de chauffage assisté par micro-ondes a été utilisée pour l'oxyde de tungstène, permettant d'obtenir des nanoparticules de 30 nm et monodisperses. Pour le thiocyanate de cuivre, il a été choisi de travailler par broyage. Les paramètres du broyage ont été optimisés pour obtenir des particules avec la plus faible distribution en taille possible. Le dépôt de ces dispersions de nanoparticules a permis l'obtention de couches minces et la caractérisation de leurs propriétés optoélectroniques, et notamment du travail de sortie, qui s'est révélé adapté pour une utilisation en dispositif. Des cellules solaires organiques de structures standard et inverse incorporant ces matériaux ont ensuite été réalisées. De bonnes performances ont été obtenues avec une couche active à base de P3HT, notamment en structure inverse où la possibilité d'utiliser le thiocyanate de cuivre a été démontrée pour la première fois. Le suivi des performances sous éclairage et atmosphère contrôlée a également été effectué et a montré un vieillissement rapide pour ces cellules comparées aux cellules de référence à couche de transport de trous polymère.

Abstract

In organic solar cells, a doped polymer is the most used material for hole transport between the active layer and the electrode, but its stability can be an important issue. The goal of this PhD thesis was to develop inorganic materials, expected to be more stable, in order to replace polymer based hole transporting layers. Another requirement was to keep the compatibility with solution-based deposition methods. The target was to develop nanoparticle dispersions, deposited at low temperature and giving directly a functional layer, without the need of further treatments which are usually required via sol-gel processes.

A first objective of the present work was thus the elaboration of nanoparticles of tungsten oxide, hydrated or non-hydrated, and copper thiocyanate. A microwave-assisted heating synthesis has been used for tungsten oxide, leading to mono-dispersed particles around 30 nm. Concerning copper thiocyanate, a ball milling technique has been chosen. The process parameters have been optimized to obtain nanoparticles to narrow the size distribution as much as possible. The deposition of the nanoparticles has allowed the formation of thin layers and the characterization of their optoelectronic properties, such as work function, which was shown to be a relevant parameter for a use in devices. Organic solar cells with standard or inverted structures have been fabricated using these materials as a hole transporting layer. Good photovoltaic performances have been obtained, especially in the inverted structure, in which the possibility to use copper thiocyanate has been demonstrated for the first time. Ageing experiments under light in a controlled atmosphere have also been carried out and have shown a rapid drop in performances for these cells compared to cells incorporating polymer based hole transport layers.