Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires; application aux cellules photovoltaïques

Mariem Ben Youssef

▶ **To cite this version:**

Mariem Ben Youssef. Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires; application aux cellules photovoltaïques. Autre. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCC157 . tel-02402641

HAL Id: tel-02402641

https://theses.hal.science/tel-02402641

Submitted on 10 Dec 2019

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.

USPC
Université Sorbonne
Paris Cité

PARIS DIDEROT

Thèse de doctorat

De l'Université Sorbonne Paris Cité

Préparée à l'Université Paris Diderot

Ecole doctorale : Chimie physique et de chimie analytique de Paris centre (ED 388)

Pour l'obtention du grade de

Docteur de L'Université Sorbonne Paris Cité

Présentée Par Mariem Ben Youssef

Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires ; application aux cellules photovoltaïques

Thèse de doctorat en Surfaces, Interfaces, Matériaux fonctionnels (Paris 7)

Soutenance prévue le 24 Septembre 2018 devant le jury composé de :

M. François Maurel	Université Paris Diderot (Professeur)	Président
Mme. Anne Lafosse	Université de Paris Sud (Professeur)	Rapporteur
M. Kamel Alimi	Université de Monastir (Professeur)	Rapporteur
M. Yvan Bonnassieux	Ecole Polytechnique (Professeur)	Examinateur
M. Fayçal Kouki	Université Tunis El-Manar (Maitre des conférences)	Co-directeur
M. Philippe Lang	Université Paris Diderot (DR CNRS)	Directeur de thèse

Titre : Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires application aux cellules photovoltaïques

Résumé : L'insertion de couches minces d'oxyde métallique (MO) à l'interface entre les électrodes conductrices (FTO / ITO, Métaux) et la couche active (polymère, pérovskite) constitue une solution prometteuse pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques organiques et hybrides. La procédure consiste à introduire des couches MO fonctionnalisées par des monocouches auto-assemblées dipolaires (SAMs) à l'interface entre l'électrode conductrice et la couche active. Les couches SAMs supportant des dipôles perpendiculaires à la surface peuvent avoir un impact important sur les dispositifs électroniques à la fois en affectant la croissance et l'organisation de la couche organique active et en accordant le travail de sortie des couches MO. Dans ce travail, nous montrons que le greffage des molécules dipolaires sur des couches minces de MO peut affecter considérablement les performances des cellules photovoltaïques. Cet impact dépend fortement de l'orientation du dipôle permanent situé sur la molécule SAM.

Mots clefs : Oxyde métallique, Monocouches auto-assemblées, dipôle, photovoltaïque

Title: Functionalization the Surface of Metal Oxides by Dipolar SAMs Application to Photovoltaic Cells

Abstract : The insertion of very thin metal-oxide (MO) layers at the interface between the conductive electrodes (FTO/ITO, Metals) and the active layer (polymer, perovskite) presents a promising solution to improve the performances of organic and hybrid photovoltaic devices. The procedure is about introducing MO layers functionalized by dipolar self-assembling monolayer's (SAMs) at the interface between the conductive electrode and the active layer. The SAM layers bearing dipoles perpendicular to the surface that can have a large impact on the electronic devices both by affecting the growth and organization of active organic layer and by tuning the work function of the MO layers. In this work we show that the grafting of dipole molecular on top of MO thin films can considerably affect the performance of the photovoltaic cell. The impact on these performances depends strongly on the orientation of the permanent dipole lying on the SAM molecule.

Keywords: Metal Oxide, Self-Assembling Monolayers, dipole, photovoltaic

A mon père

A ma mère

A mes sœurs et mes frères

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu **M. François Maurel**, Directeur de l'ITODYS, Université Paris Diderot, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour n'avoir épargné aucun effort pour bon déroulement de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse **M. Philippe Lang** directeur de recherche CNRS, pour m'avoir encadrée. Je suis énormément reconnaissante pour leur attention de tous instants sur mes travaux, pour ses conseils avisés qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Ses connaissances et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui tout au long de ces 4 ans.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Fayçal Kouki**, maître des conférences à l'Ecole préparatoire de Tunis El Manar, pour avoir suivi de près mes travaux et donné un fil conducteur à l'ensemble du travail, qu'il sache que j'ai apprécié la confiance qu'il m'a accordée et l'autonomie qu'il m'a donnée tout au long des années passées au laboratoire. Ses qualités humaines ont toujours permis des échanges intéressants, sympathiques et structurants. Je le remercie également pour le savoir qu'il m'a transmis.

J'adresse de chaleureux remerciements aux rapporteurs de cette thèse **Mme. Anne Lafosse** professeur à l'université Paris-Sud (ISMO) et **M. Kamel Alimi** professeur à l'université de Monastir, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

J'associe à ces remerciements **Yvan Bonnassieux**, professeur à l'école polytechnique, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Au Professeur **Habib Bouchriha**, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour ses conseils pédagogiques et son soutien moral. Je ne serai jamais plus fière que d'être sur une très longue liste des doctorants honorés d'avoir eu le privilège d'être suivi par vous.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de Monsieur **Jean-Yves Piquemal**, professeur à l'université Paris Diderot, je tiens également à le remercier pour la synthèse des nanoparticules et des oxydes métalliques, pour son enthousiasme et sa disponibilité complète.

Que Monsieur **Mahamadou Seydou**, maître de conférences à l'université Paris Diderot trouve ici ma reconnaissance pour le calcul théorique des moments dipolaires et la modélisation.

Bien sûr, atteindre ces objectifs n'aurait pas été possible sans l'aide de tous les services techniques et administratifs du Laboratoire. Je souhaite notamment les remercier car ils sont une partie fondamentale pour que nous tous puissions travailler au quotidien.

Cette thèse ne serait jamais arrivée à terme sans le soutien de ma famille. Je dédie ce travail avec toute mon affection et mon éternelle reconnaissance à mon **Cher Père Abdallah** et **ma Chère Mère Mabrouka**. J'admire votre patience à travers cette épreuve longue : votre amour, votre éducation, vos enseignements, vos encouragements et conseils n'ont jamais cessé de résonner dans mon esprit. Merci pour la confiance et l'espoir portés en moi. Je ne manquerai pas de remercier mes frères **Fathi**, **Mohamed, Ali et Arsalen** et mes sœurs **Aicha, Mounira** et **Wissal.**

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Mohamed Majetty**, Madame **Souad Ammar**, Monsieur **Samir ROMDHANE**, Madame **Amel ROMDHANE**, Monsieur **Saïd RIDENE**, Monsieur **Jean Christophe Lacroix,** Monsieur **Nicolas Battaglini,** Mme **Samia Zrig**, Mme **Sarra Gam Derouich**, Mme **Meriem Gaceur**, Mme **Faïza Mameche**, Melle **Khaoula Jemli,** Mr **Philippe Decorse, et** Mr **Benoit Limoges** (école doctorale) pour leurs gentillesses et pour leur soutien.

J'aimerais remercier mes collègues de l'ITODYS (Imen, Asma, Hedi, Sandra et Samia) et de LMAPQ (Zied, Emna, Khaled, Chaima, Héla, Adel et Hosni).

Tables des matières

REMERCIEMENTS **3**

TABLE DES ILLUSTRATIONS **5**

INTRODUCTION GENERALE **12**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE **16**

1.1 LES POLYMERES CONDUCTEURS **16**

1.1.1 PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE 16

1.1.2 LES PORTEURS DE CHARGE 17

1.2 LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES **19**

1.2.1 DEFINITION ET ETAT DE L'ART 19

1.2.2 RAYONNEMENT SOLAIRE 20

1.2.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN BHJ 21

1.2.4 CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION 24

1.2.5 LES DIFFERENTES STRUCTURES D'UNE OPV 28

1.2.6 DIAGRAMME D'ENERGIE D'UNE OPV 29

1.3 LES PARAMETRES INFLUENÇANT LES PERFORMANCES D'UNE OPV **29**

1.3.1 MORPHOLOGIE DE LA COUCHE ACTIVE 29

1.3.2 MAITRISE DES INTERFACES 30

1.3.3 GREFFAGE DES MONOCOUCHES AUTO-ASSEMBLEES (SAMS) 32

1.4 LES MONOCOUCHES AUTO-ASSEMBLEES (SAMS) **33**

1.4.1 DEFINITION 33

1.4.2 AUTO-ASSEMBLAGE SUR L'OR 34

1.4.3 AUTO-ASSEMBLAGE SUR ITO ET MO_X 35

1.4.3 CONDITIONS DE FORMATION DES MONOCOUCHES 35

1.4.4 MODE D'ELABORATION ET CARACTERISATION DES SAMS 36

CHAPITRE 2 : PREPARATION DES SAMS -TECHNIQUES EXPERIMENTALES **38**

2.1 PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES 38
2.1.1 LES OXYDES METALLIQUES 38
2.1.2 LES POLYMERES CONDUCTEURS 41
2.1.3 L'ELECTRODE TRANSPARENTE FTO 43
2. 2 FONCTIONNALISATION DES SURFACES DE SUBSTRATS 43
2. 2.1 DEPOT DES OXYDES METALLIQUES 43
2. 2.2 PREPARATION DES SOLUTIONS 44
2. 2.3 GREFFAGE DES MOLECULES 45
2. 3 ELABORATION DES CELLULES OPV 46
2.3.1 DEPOT DES POLYMERES 46
2. 3.2 DEPOT DES ELECTRODES METALLIQUES 46
2.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS 47
2.4.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE REFLEXION-ABSORPTION A MODULATION EN PHASE (PM-IRRAS) 47
2.4.2 SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE PAR REFLEXION TOTALE ATTENUEE (ATR) 49
2.4.3 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE 50
2.4.4 ANGLE DE CONTACT 51
2.4.5 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 52
2.4.6 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE MEB 53
2.4.7 CARACTERISATION COURANT-TENSION 53

CHAPITRE 3 : GREFFAGE DES MONOCOUCHES AUTO-ASSEMBLEES SUR DES OXYDES METALLIQUES DE TYPE N 55

3.1 GREFFAGE DES MONOCOUCHES AUTO-ASSEMBLEES SUR L'OXYDE DE ZINC 55
3.1.1 SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU ZNO 55
3.1.2 CARACTERISATION DES SAMS PAR IR ET ANGLE DE CONTACT AC 57
3.1.2.1 COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES IR THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX DES MOLECULES EN KBR 57
3. 1.2.2 CARACTERISATION DES SAMS PAR PM-IRRAS 61
3.1.2.3 COMPARAISON ENTRE LES METHODES DU GREFFAGE 64
3.1.2.4 SPECTRES ATR 67
3.1.2.5 ORIENTATION DES SAMS 69

3.1.2.5 MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT....71
3.1.3 EFFET DES SAMS SUR LES PERFORMANCES D'UNE CELLULE OPV....71
3.1.3.1 CARACTERISATION ELECTRIQUE....72
3. 1. 3. 2 ANALYSE DE L'EFFET DU MOMENT DIPOLAIRE SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DU ZNO ET LE VOC....76
3.1.3.3 DETERMINATION DE LA DENSITE EFFECTIVE DU PHOTO-COURANT J_{PH} 79
3.1.4 CONCLUSION....83
3.2 GREFFAGE DES SAMS SUR L'OXYDE DE TITANE TiO_2.... 84
3.2.1 CARACTERISATION DES SAMS....84
3.2.2 CARACTERISATION ELECTRIQUE....87
3.2.3 ANALYSE DE L'EFFET DE LA DIRECTION DU MOMENT DIPOLAIRE SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DE TiO_2....88
3.2.4 DETERMINATION DE LA DENSITE EFFECTIVE DE PHOTO-COURANT J_{PH}....89
3.2.4 CONCLUSION....90

CHAPITRE 4 : GREFFAGE DES SAMS SUR L'OXYDE DE TUNGSTENE WO_3.... 91

4.1 SYNTHESE DU PRECURSEUR DE WO_3 ET OPTIMISATION DE LA COUCHE D'OXYDE.... 91
4.1.1 SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE PRECURSEUR WO_3....91
4.1.2 CARACTERISATION INFRA-ROUGE....94
4.1.3 DETERMINATION DU GAP E_G....96
4.2 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MEB DU WO_3.... 98
4.3 EFFET DU RECUIT DU WO_3 SUR LES PERFORMANCES DE LA CELLULE... 101
4.4 FONCTIONNALISATION DE L'OXYDE DE TUNGSTENE PAR DES SAMS.... 103
4.4.1 STRUCTURE ET CARACTERISATION DES SAMS SUR WO3....103
4. 4.1.1 ADSORPTION DE LA MOLECULE CH_3O-A....103
4. 4.1.2 ADSORPTION DE LA MOLECULE F-A....105
4.5 EFFET DES SAMS SUR LA PERFORMANCE DE CELLULE.... 107
4.5.1 CARACTERISATION ELECTRIQUE....107
4. 5. 2 ANALYSE DE L'EFFET DE LA DIRECTION DU MOMENT DIPOLAIRE SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DU WO_3....109

4.5.3 DETERMINATION DE LA DENSITE EFFECTIVE DU PHOTO-COURANT J_{PH} 110
4.6 CONCLUSION 111

CHAPITRE 5 : EFFET DES SAMS SUR LA STABILITE DES PEROVSKITES 116

5.1 LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DES PEROVSKITES : ETAT DE L'ART 116
5.1.1 DEFINITION D'UNE PEROVSKITE 116
5.1.2 CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DES PEROVSKITES 116
5.2 EFFET DES SAMS GREFFEES SUR ZNO SUR LA STRUCTURE DE MAPI .. 119
5.2.1 PREPARATION DES SAMS 119
5.2.2 STRUCTURE ET ORIENTATION DE SAM 120
5.2.3 PREPARATION ET FORMATION DE MAPI 121
5.2.4 CARACTERISATIONS OPTIQUE ET STRUCTURALE DU MAPI 122
5.2.5 REALISATION DES CELLULES A BASE DES PEROVSKITES 126
5.3 ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES FILMS MAPI DEPOSES SUR SAM/TiO_2 128
5.3.1 ABSORPTION UV-VIS 128
5.3.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX DU MAPI 130
5.3.3 EFFET DES SAMS SUR LA PERFORMANCE DE LA CELLULE 132
5.4 CONCLUSION 133

CONCLUSION GENERALE 134

BIBLIOGRAPHIE 137

Table des illustrations

Figure 1.1 : Evolution des niveaux d'énergie 17
Figure 1.2 : Formation de polaron 18
Figure 1.3 : Formation d'un biolaron 18
Figure 1.4 : Exciton de type Wannier-Mott et de type Frenkel 19
Figure 1.5 : Spectre Solaire 21
Figure 1.6 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 21
Figure 1.7 : Diffusion de l'exciton 23
Figure 1.8 : Dissociation de l'exciton 23
Figure 1.9 : Processus du transport des porteurs de charge 24
Figure 1.10 : Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque 25
Figure 1.11 : circuit équivalent d'une cellule OPV 27
Figure 1.12 : Détermination des résistances parallèle et série d'une cellule OPV 28
Figure 1.13 : différentes structures d'une OPV, (a)et (b) structure directe et (c) structure inversée 28
Figure 1.14 : Diagramme d'énergie d'une cellule OPV 29
Figure 1.15 : Représentation schématique des niveaux de l'énergie pour des matériaux de cellules solaires organiques sélectionnés et des couches interfaciales d'électrons et de trous d'oxyde métallique (ETL-HTL)[42]. 31
Figure 1.16 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire 32
Figure 1.17 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée 34
Figure 1.18 : Auto-assemblage sur un substrat d'or 34
Figure 1.19 : les différentes natures de greffage sur un oxyde métallique 35
Figure 1.20 : Formation des SAMs par la méthode de trempage 37
Figure 2.21 : Structure hexagonale de ZnO (Wurzite) 39
Figure 2.22 : Structure cristalline de WO_3 40
Figure 2.23 : Structure chimique du P3HT régiorégulier 41
Figure 2.24 : Structure chimique de PCBM ($C_{72}H_{14}O_2$) 42
Figure 2.25 : Structure chimique de PEDOT:PSS 42
Figure 2.26 : Structure chimique de (a) 4'-methoxy biphenyl-4-carboxylic acid (CH_3O-A) et (b) 4-(4-fluorophenyl) benzoic acid (F-A) 45

Figure 2.27 : Dispositif expérimental de la technique PM-IRRAS 48
Figure 2.28 : Présentation d'une molécule greffée sur une surface métallique 48
Figure 2.29 : Fonctionnement du dispositif ATR 49
Figure 2.30 : Spectromètre Nicolet 8700 50
Figure 2.31 : Spectromètre Varian Cary 500 50
Figure 2.32 : Montage du dispositif de mesure d'angle de contact 51
Figure 2.33 : Montage : MEB Jeol à canon thermoélectronique, équipé d'un spectromètre EDX et un MEB-FEG Zeiss (Zeiss SUPRA 40) équipé d'un dispositif de lithographie. 53
Figure 2.34 : Structure de la cellule élaborée à base de MO_X 54
Figure 3.35 : synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode polyol 56
Figure 3.36 : Diffractogramme de RX des nanoparticules du ZnO déposées sur verre 56
Figure 3.37 : Images TEM des nanoparticules de ZnO 57
Figure 3.38 : Transitions des bandes principales L, M et N(en dehors du plan phényle).....58
Figure 3.39 : les spectres IR théorique (courbe noir) et expérimental (courbe rouge) de la molécule CH_3O-A 59
Figure 3.40 : Spectres IR théorique (courbe noir) et expérimental (courbe rouge) de la molécule F-A 60
Figure 3.41 : Spectre de PM-IRRAS de CH_3O-A adsorbée sur ZnO/Au, spectre de transmission de la molécule greffée sur les nanoparticules et spectre de transmission de la molécule dans une pastille KBr 62
Figure 3.42 : Spectre de PM-IRRAS de F-A adsorbée sur ZnO/Au (courbe violette), spectre de transmission de F-A_ ZnO NP dans KBr (courbe verte) et spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr (courbe rouge).....63
Figure 3.43 : Comparaison entre les méthodes du dépôt des SAMs sur la couche ZnO ; Adsorption par goutte (courbe verte), Adsorption par trempage (courbe violette) et spectre de transmission de la molécule adsorbée sur des nanoparticules ZnO dans un milieu isotrope (courbe rouge).....65
Figure 3.44 Comparaison entre les méthodes du dépôt des SAMs sur la couche ZnO : Adsorption par goutte (courbe bleu), Adsorption par trempage (courbe violette) et spectre de transmission de la molécule adsorbée sur des nanoparticules ZnO dans un milieu isotrope (courbe rouge).....67
Figure 3.45: Spectre de transmission ATR de la molécule adsorbée sur ZnO/ FTO (courbe rouge), spectre de transmission de la molécule +NP ZnO dans kbr (courbe bleu), (c) spectre de transmission de la molécule neutre dans Kbr (courbe violette).....68

Figure 3.46: Spectre de transmission ATR de la molécule adsorbée sur ZnO/ FTO (courbe bleu), spectre de transmission de la molécule +NP ZnO dans kbr (courbe rouge) et spectre de transmission de la molécule neutre dans Kbr (courbe violette).....69
Figure 3.47 : Présentation schématique d'une molécule greffée sur une surface d'oxyde métallique [60].....69
Figure 3.48 : Structure élaborée FTO/ZnO/SAM/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au 72
Figure 3.49 : Caractéristiques J(V) des cellules étudiées à l'obscurité pour ZnO (courbe noir), CH_3O-A (courbe rouge) et F-A (courbe bleu). 72
Figure 3.50 : Caractéristiques densité de courant J(V) à l'obscurité pour l'échantillon ZnO(a) CH_3O-A (b) et F-A (c) 73
Figure 3.51 : Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules de type inverses sous un éclairage simulé de AM 1,5 G (100mW / cm^2) : ZnO (courbe noir), CH_3O-A(courbe rouge) et F-A (courbe bleu) 75
Figure 3.52: Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire 76
Figure 3.53 : caractéristiques J_{Ph}(V) des cellules étudiées : (a) ZnO , (B)CH_3O-A et (c) F-A en fonction de la tension effective. La ligne rouge représente le photocourant calculé théoriquement à partir de l'équation (13) 80
Figure 3.54 : Spectre d'ATR de CH_3O-A adsorbé sur TiO_2/FTO b : spectre de transmission de la molécule CH_3O-A dans Kbr.....85
Figure 3.55 : Spectre d'ATR de F-A adsorbé sur TiO_2/FTO b : spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr 86
Figure 3.56 **:** Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules de type inversé sous un éclairage simulé à 100 mW/cm^2 : TiO_2, CH_3O-A et F-A 87
Figure 3.57 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire 89
Figure 3.58 : Densité de photo-courent en fonction de la tension effective pour : (a) TiO_2, (b) CH_3O-A et (c)F-A.....89
Figure 4.59 : Diffractogramme RX du film de WO_3/FTO à 400°Cpendant 1H 92
Figure 4.60 : Diffractogrammes RX de : (a)WO_3 :H_2O et (b) structure monoclinique de WO_3 [115][116] 92
Figure 4.61 : Diffractogramme RX du film WO_3/FTO pour différentes températures de recuit 94

Figure 4.62 : Spectres IR-ATR du film WO_3/FTO pour différentes températures de recuit...95
Figure 4.63 : Spectres UV-Visible du film WO_3/quartz pour différentes températures de recuit 96
Figure 4.64 : Détermination de l'énergie du gap par la méthode de Tauc.....97
Figure4.65 : Variation de l'énergie du gap en fonction de température de recuit du film WO_3 déposé sur quartz.....97
Figure 4.66 : Images MEB à différentes échelles du WO_3 /FTO recuit à 250°C 98
Figure 4.67 : Images MEB à différentes échelles du WO_3 /FTO recuit à 400°C. (a) représente le FTO nu à comparer sur la même échelle avec la couche WO_3/FTO(b). 99
Figure 4.68 : Images MEB la même échelle de (a) FTO ; (b) WO_3 /FTO recuit à 250°C ; (c) WO_3 /FTO recuit à 400°C ; (d) WO_3 /FTO recuit à 450°C).....100
Figure 4.69 : Images MEB (a) WO_3/FTO recuit 1H à 400 °C un seul dépôt (b) WO_3/FTO recuit 1H à 400 °C deux dépôts successifs 100
Figure 4.70 : Courbes Densité de courant-tension pour la cellule FTO/WO_3/P3HT:PCBM/ZnO/Al pour différentes températures de recuit de WO_3 : (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.....101
Figure 4.71 : Variation du V_{OC}, J_{SC} et PCE en fonction de la température du recuit de WO_3 102
Figure 4.72 : Comparaison entre les spectres PM-IRRAS de la molécule CH_3O-A adsorbée sur une lame d'or pour différents temps d'adsorption : 12H et 24H 103
Figure 4.73 : Spectre PM-IRRAS CH_3O-A/WO_3/Au (rouge), le spectre IR de transmission de la molécule absorbée sur nanoparticule de WO_3 (bleu) et spectre de transmission de la molécule dispersées dans une pastille de Kbr (violet).....104
Figure 4.74 : Spectre de PM-IRRAS de F-A adsorbée sur WO_3/Au (rouge), spectre de transmission de la molécule absorbée sur nanoparticule de WO_3 (vert) et spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr (bleu).....106
Figure 4.75 : Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules élaborées sous un éclairage simulé de AM 1,5 G (100mW / cm^2) pour : WO_3, CH_3O-A et F-A 108
Figure 4.76 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire 109
Figure 4.77 : caractéristiques J_{Ph}(V) des cellules étudiées : (a) WO_3 , (b)CH_3O-A et (c) F-A en fonction de la tension effective 110
Figure 4.78 : Photos des cellules FTO/ZnO/SAM/P3HT-PCBM/PEDOT-PSS/Au après vieillissement : à gauche : CH_3O-A : à droite F-A 114

Figure 4.79 : Photos des cellules FTO/WO_3/SAM/P3HT-PCBM/ZnO/Al après vieillissement : à gauche : CH_3O-A : à droite F-A.....114
Figure 5.80 : Structure cristalline d'une pérovskite.....117
Figure 5.81 : Evolution des rendements de cellules solaires à base de pérovskites 117
Figure 5.82 : Structure chimique de NH_2-A (à gauche) et $NH_3^+I^-$ -A (à droite).....119
Figure 5.83 : Spectre de PM-IRRAS de NH_2-A adsorbée sur ZnO/Au (bleu), spectre de PM-IRRAS de $I^-NH_3^+$-A adsorbée sur ZnO/Au et (c) : spectre de transmission de la molécule NH_2-A en KBr.....121
Figure 5.84 : Formation des MAPI :a) t=0 jours et b) t=7 jours (à gauche sans SAM, au milieu avec NH2-A et à droite avec $I^-NH_3^+$-A) 122
Figure 5.85 : (a): DMF, (b) spectre de PM-IRRAS de MAPI(10 nm)/ZnO /Au ,(c) spectre de PM-IRRAS de MAPI (10nm)/NH_2-A et (d)) spectre de PM-IRRAS de MAPI (10nm)/ NH_3^+ I^--A 122
Figure 5.86 : Spectres d'absorption des films de MAPI déposés sur de ZnO (non traité)/Verre et de ZnO (traité)/Verre. 123
Figure 5.87 : Spectres d'absorption UV-Visible de : (a) MAPI/ZnO, (b) MAPI/NH_2-A et (c)MAPI/$NH_3^+I^-$-A.....124
Figure 5.88 : Diffractogramme RX des films de MAPI déposés sur a) : ZnO/FTO, b) :NH_2-A_ZnO/FTO, c) $NH_3^+I^-$-A_ZnO/FTO, d) :FTO et e) : Structure de MAPI tétragonale [140].....125
Figure 5.89 : Effet des SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI.....125
Figure 5.90 : Etude de vieillissement des films de MAPI déposés sur : (a) ZnO (le spectre en vert est réalisé sur une couche mince du PbI_2) , (b) NH_2-A et (c) $NH_3^+I^-$-A par DRX 126
Figure 5.91 : Structure (a) et principe (b) de fonctionnement de la cellule élaborée à base de ZnO. 127
Figure 5.92: Caractéristiques J-V de cellules à base de pérovskite de type inverse sous un éclairage simulé de 100 mW/cm^2 :(a): ZnO, (b): NH_2-A et (c): $NH_3^+I^-$-A 127
Figure 5.93 : Spectres d'absorption UV-Vis pour ; TiO_2 (spectre noir), NH_2-A (spectre rouge) et $NH_3^+I^-$-A (spectre bleu).....129
Figure 5.94 : Eude de vieillissement des MAPI : (a) TiO_2, (b) NH_2-A et (c) $NH_3^+I^-$-A 129
Figure 5.95 : Diffractogramme RX des films MAPI déposés sur : TiO_2, NH_2-A et $NH_3^+I^-$-A 130
Figure 5.96 : Effet des SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI. 131

Figure 5.97 : Etude de vieillissement des films MAPI déposés sur (a) TiO_2, (b) NH_2-A et (c)$NH_3^+I^-$-A 131
Figure 5.98 : Caractéristiques J(V) des cellules étudiées sous un éclairage de 100 mW/cm^2 : TiO_2 (courbe noir), NH_2-A (courbe rouge) et $NH_3^+I^-$-A (courbe bleu).....132

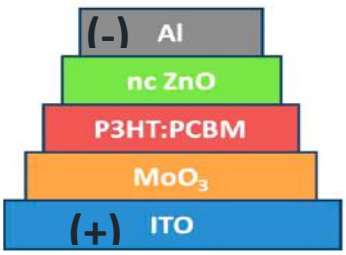
Introduction Générale

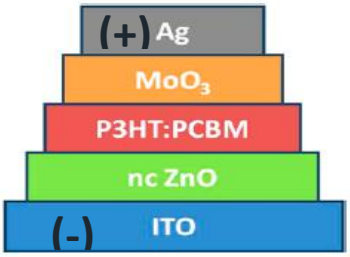
L'industrie des semi-conducteurs (SC) s'est développée autour des matériaux inorganiques tels que le Silicium (Si) et l'Arséniure de Galium (GaAs). Cependant l'exploration de nouveaux matériaux moins onéreux et plus performants n'a cessé de motiver les équipes de recherche à travers le monde et ce depuis les années 60 du siècle dernier. Une des voies majeures dans cette quête est l'exploration des matériaux organiques conjugués qui n'ont cessé de prendre de l'importance et dont les travaux ont été soldé par l'apparition du premier polymère conducteur en 1977 qui n'est autre que le polyacétylène dopé chimiquement. Citons aussi la polyaniline, les polyhétérocycles à 5 atomes comme le polypyrrole, le polythiophène et ses dérivés. Ces molécules sont conductrices sous forme dopées avec un cation (10-30%) et semi-conductrices sous forme neutre. Parmi les avantages majeurs de ce type de matériaux, on peut citer la facilité de leur mise en œuvre et aussi leur diversité. Etant des matériaux synthétiques, leurs propriétés peuvent être « taillées » sur mesure pour satisfaire l'une ou l'autre des applications demandées. C'est précisément autour de ce point que s'articule la recherche sur les matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs dont le développement s'est fondé principalement sur le génie moléculaire et le génie des procédés. L'apport des études fondamentales constitue un des piliers majeurs dans ce développement.

Les premières applications importantes à partir de films des matériaux organiques conducteurs sont apparues avec l'avènement des diodes électroluminescentes organiques OLED. Ces dispositifs qui consistent en un empilement de couches minces sont à la base du développement de l'électronique organique dont l'essor fulgurant a été marqué par l'apparition de la technologie AMOLED qui est en passe de s'imposer comme une technologie alternative aux écrans LCD. Parallèlement l'exploration de la conversion photovoltaïque (OPV) dans cette classe de matériaux s'est articulée autour de l'optimisation à la fois des matériaux actifs eux-mêmes mais aussi de la structure.

Si les OLEDs se sont frayé leur chemin dans le domaine industriel, le développement des cellules OPV se heurte encore à la limitation des rendements relativement faibles par rapport aux cellules photovoltaïques minérales. Cette limitation est imputable à la nature même du processus de photogénération dans les cellules OPV.

En effet l'absorption de la lumière par ces matériaux mène à la création d'une paire géminée d'électron-trou communément appelée *exciton,* dont le rayon de Bohr dépend essentiellement de la constante diélectrique du matériau qui, vu sa faible valeur dans les organiques ($\varepsilon = 3$), se manifeste par une énergie de liaison trop importante ce qui rend difficile sa dissociation en deux charges de conduction. Les efforts consentis par la communauté scientifique pour palier à cet inconvénient majeur se sont focalisés principalement sur la conception des matériaux utilisés ainsi que de la structure des dispositifs élaborés. A cet égard, les hétéro-structures en volume du type Donneur/Accepteur (D/A) (BHJ) se sont montrées très efficaces dans l'amélioration des performances des cellules OPV. L'autre limitation importante concerne les interfaces métal –couche active. Les contacts électriques assurant la collecte et l'acheminement des charges photogénérées sont d'une importance capitale dans le fonctionnement de ces cellules. En effet, les niveaux d'énergie de l'anode (électrode de fort travail de sortie) et de la cathode (électrode de faible travail de sortie) sont déterminants dans les performances des cellules OPV, celles-ci ne devant pas présenter de barrière de potentiel qui inhiberait le passage des charges et de plus la différence de leur travaux de sortie devant être la plus grande possible afin d'assurer la présence d'un champ électromoteur intrinsèque au sein de la couche active. Ce champ est en effet indispensable au fonctionnement de la cellule. Pour cela des couches généralement d'oxydes métalliques semi-conductrices (MO_x) sont déposées aux électrodes métalliques ou sur celles faites d'oxydes conducteurs transparents. Leur rôle est de laisser passer les électrons (Electron Transporting Layer ou ETL) et bloquer les trous ou le contraire (Hole Tranporting Layer HTL). Néanmoins ces couches intermédiaires se sont révélées insuffisantes par suite de la présence d'états de surfaces ainsi que par un alignement insuffisant des niveaux électroniques entre l'électrode et le composant actif.





C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail entrepris dans le cadre de cette thèse qui vise à contrôler la physico-chimie de l'interface au niveau des électrodes via la fonctionnalisation par des couches auto-assemblées dipolaires dont le but est de contrôler l'alignement des niveaux électroniques ainsi que la structuration des couches actives.

Le manuscrit de cette thèse est structuré en cinq chapitres dont le premier est une revue bibliographique générale au cours duquel je relate dans un premier temps les principales propriétés des polymères SC en passant par une description succincte du processus photophysique impliqué dans le phénomène de photogénéraion d'exciton puis de charges libres. Ensuite j'y présente les différents facteurs pouvant affecter les performances des cellules OPV et dans un troisième temps je passe en revue les monocouches auto-assemblées et les différentes techniques de greffage.

Le second chapitre sera consacré à décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans les différentes opérations ainsi que l'élaboration et les caractérisations des couches d'oxydes, des SAMs et films photoactifs utilisées tout au long de mon travail de thèse. Le film composite photoactif est constitué d'un mélange d'un donneur (P3HT) et d'un accepteur (PCBM).

Le troisième chapitre présente l'effet des monocouches auto-assemblées SAMs greffées sur des oxydes métalliques MO_X (M=Zn, Ti) de type n vis à vis des performances d'une cellule photovoltaïque organique inverse à base de P3HT-PCBM. La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse ainsi qu'aux différentes caractérisations des nanoparticules ZnO. La deuxième partie est dédiée aux modifications des couches de ZnO et TiO_2 par des SAMs greffées dipolaires caractérisées par l'angle de contact et par la spectroscopie infrarouge à modulation de polarisation (PM-IRRAS). Cette dernière spectroscopie nous permet de remonter à l'orientation des molécules dipolaires greffées alors que l'angle de contact nous donne la mouillabilité des composants actifs sur les SAMs. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse de la fonctionnalisation des oxydes MOx par des SAMs sur les performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT : PCBM.

Dans le quatrième chapitre, je m'intéresse à la fonctionnalisation d'un oxyde métallique de type p par des SAMs toujours dans le même but de l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit de l'oxyde de tungstène WO_3 connu pour sa stabilité aux hautes températures et sa grande transparence dans le visible. La procédure de synthèse que nous avons suivie dans ce chapitre a été optimisée en procédant à différentes caractérisations optiques, structurales et morphologiques. Nous avons ainsi pu réaliser des

dépôts de couches minces de WO_3 par la technique de spin coating. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du greffage des SAMs sur la couche de WO_3 et ses effets sur les performances de la cellule photovoltaïque directe.

Le cinquième chapitre s'inscrit dans la même lignée des deux précédents mais avec des films de pérovskites halogénées comme composant actif. Nous y analysons l'effet de la fonctionnalisation de la couche d'oxyde métallique intermédiaire par des SAMs greffées sur les rendements photoélectriques des cellules et leur stabilité dans le temps.

Chapitre 1 : Contexte Bibliographique

Nous allons dans ce chapitre présenter successivement les propriétés générales des polymères conducteurs. Nous allons rappeler le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, ensuite nous définirons quelques paramètres influençant les performances de ces dispositifs. Nous présentons enfin les monocouches auto-assemblées.

1.1 Les polymères conducteurs

Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques conjugués a été mis en évidence par H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. Mac Diarmid en 1977, à partir des études faites sur le polyacétylène [1], ce travail a valu le prix Nobel de chimie en 2000. Cette conjugaison est due à l'alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone.

1.1.1 Propriétés électroniques d'un semi-conducteur organique

Un semi-conducteur organique est un composé organique dont les propriétés électroniques s'apparentent à ceux d'un semi-conducteur minéral, comme la présence d'une bande interdite, d'une bande de valence et bande de conduction.

Il existe deux catégories d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques non hybridées qui sont l'orbitale liante π qui nécessite la plus forte énergie d'extraction et correspond à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), et l'orbitale anti-liante π^* qui nécessite une plus basse énergie d'extraction et correspond à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux orbitales jouent le rôle de la bande de valence et de la bande de conduction respectivement et l'écart d'énergie entre HOMO et LUMO constitue le gap par analogie avec les semi-conducteurs usuels (Figure 1.1).

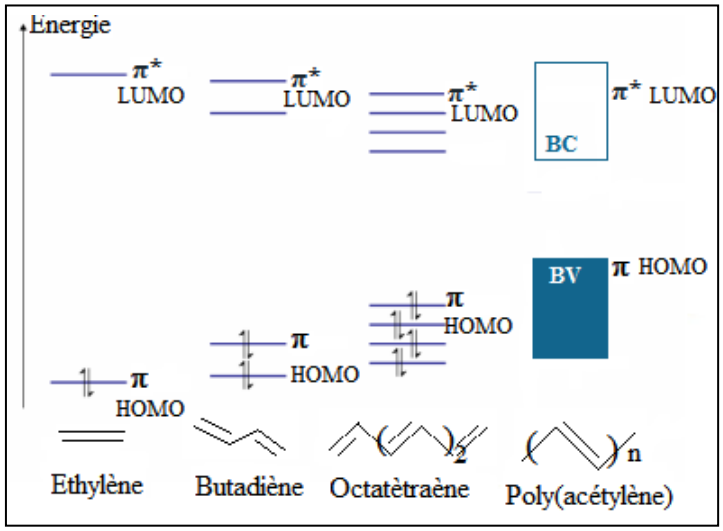


Figure 1.1 : Evolution des niveaux d'énergie

1.1.2 Les porteurs de charge

L'interaction entre les charges et la vibration du réseau induit la formation des quasi-particules qu'on appelle polaron et qui joue un rôle très important dans la mode de conduction dans un semi-conducteur organique.

a) Les Polarons

L'introduction d'une charge entraine une déformation de la molécule, les ions positifs sont attirés par cette charge alors que les ions négatifs sont repoussés. L'interaction entre la charge et la déformation est une quasi-particule appelée polaron.

Initialement, la chaîne possède la structure aromatique qui est la plus stable, la charge introduite n'occupe pas nécessairement un état dans la bande HOMO ou dans la bande LUMO mais elle déforme localement la chaîne en changeant l'ordre de l'alternance des liaisons doubles et simples. C'est le passage de la forme aromatique à la forme quinonique qui possède un potentiel d'ionisation plus bas et favorise ainsi la polarisation. Les formes quinonique et aromatique sont appelées structures de résonance (Figure 1.2).

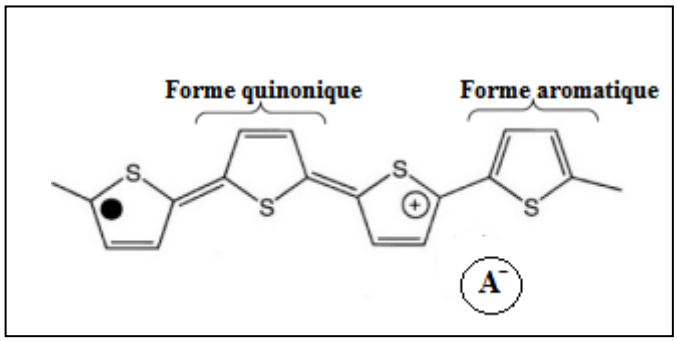


Figure 1.2 : Formation de polaron

b) Les Bipolarons

Si on introduit une seconde charge, un deuxième polaron peut naître sur un autre niveau d'énergie ou bien une nouvelle espèce peut être formée qu'on appelle un bipolaron de charge 2q et de spin nul (Figure 1.3). Du point de vue énergétique la formation d'un bipolaron lors de l'injection de 2 charges de mêmes signes est plus favorable que celle de deux polarons indépendants. Les répulsions coulombiennes peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron.

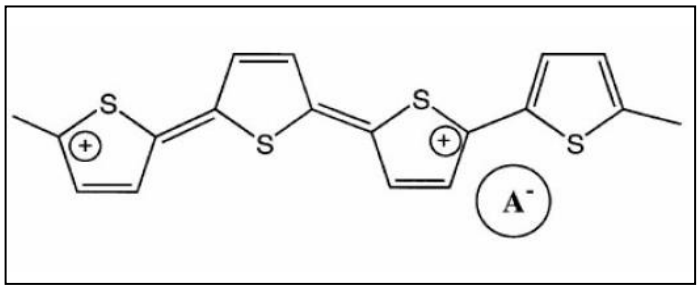


Figure 1.3 : Formation d'un biolaron

c) Exciton

Le polymère conducteur du type p (donneur des électrons) joue le rôle d'un absorbeur de lumière dans lequel des excitons singlets sont générés de manière assez homogène à l'intérieur de la couche. Un exciton est une quasi-particule neutre formée par une paire (électron-trou) séparée par une distance r par l'interaction coulombienne. Il existe deux types d'exciton :

- L'exciton de Wannier où la paire électron-trou est faiblement liée (la distance entre électron et trou est assez grande), ce type d'exciton est trouvé généralement dans les semi-conducteurs inorganiques.

- Le deuxième type est l'exciton de Frenkel. Ce type existe généralement dans les matériaux organiques dans lesquels la constante diélectrique est relativement faible (ε~2-4)

(Figure 1.4). Dans ce cas, cette paire est fortement liée (la distance r entre les deux charges est assez faible), elle possède une énergie de liaison très importante qui varie entre (0.5-1 eV) [2].

Cependant, il existe un cas intermédiaire ou la distance r n'est pas assez petite pour être décrite par le modelé de Frenkel et ni assez grande pour rentrer dans celui de Wannier. Ce type d'exciton prend le nom d'exciton de transfert de charge.

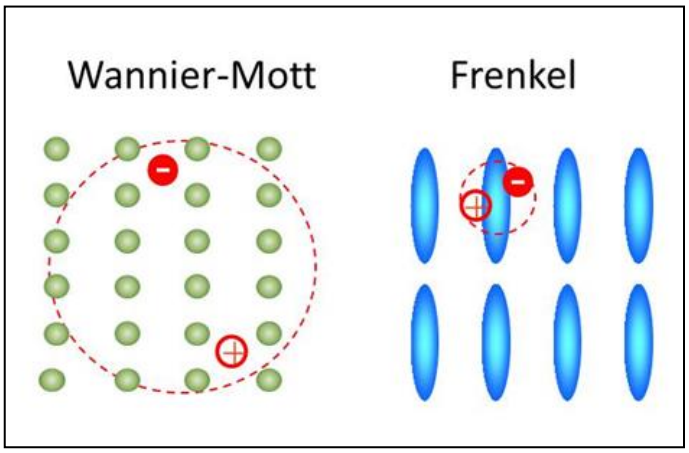


Figure 1.4 : Exciton de type Wannier-Mott et de type Frenkel

Dans les cas d'une BHJ, les excitons subissent une diffusion de sorte que certains d'entre eux atteignent l'interface, où l'électron et le trou sont séparés. Ces électrons et les trous sont ensuite transportés à travers la couche de semi-conducteur fullerène et organique, respectivement, puis extraites au niveau des électrodes métalliques de la cellule solaire résultant en un photo-courant. Les excitons capables d'atteindre l'interface fullerène peuvent subir une dissociation.

1.2 Les cellules photovoltaïques

1.2.1 Définition et état de l'art

L'effet photoélectrique (photovoltaïque) est découvert par Antoine Becquerel en 1839 [3], en éclairant des chaines d'électrolytes. Il est mis en évidence par Heinrich Hertz en 1887 [4]. Il constitue le principe de base des cellules photovoltaïques. Au cours de lequel, il y a une création des porteurs de charge (électrons, trous) mobiles dans un matériau absorbant des photons.

Une cellule photovoltaïque est une cellule qui convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. En raison de la variété des matériaux actifs et l'architecture de ces cellules, on distingue plusieurs types de cellules photovoltaïques. On cite dans la suite les principales filières.

a) Les cellules photovoltaïques inorganiques

Les cellules photovoltaïques à base de silicium sont les cellules dominantes dans le marché photovoltaïque. Elles utilisent une base épaisse (>200 µm) en raison de son gap indirect et son faible coefficient d'absorption. Le meilleur rendement atteint par ce type de cellule est d 26% [5].

b) Les cellules photovoltaïques hybrides

Dans cette filière, il existe deux types : les cellules à base de colorants et les cellules a hétérojonction volumique organiques/inorganiques (pérovskites). Le premier type est à la base d'une couche d'oxyde métallique à large gap (le TiO2) et d'un colorant qui joue le rôle d'un absorbeur, un rendement de conversion photovoltaïque 11% [5] est atteint pour ce type.

c) Les cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques organiques suscitent un intérêt croissant dans le marché photovoltaïque, en raison de leurs avantages potentiels tels que leur légèreté et flexibilité combinée à une mise en œuvre simple et économique par voie humide.
Dans cette filière, on distingue deux types de cellules. Une cellule organique plane et une cellule organique à hétérojonction volumique. Nous s'intéresse au dernier type en raison de leurs avantages. Les hétérojonctions semi-conductrices (donneurs) -fullerènes (accepteurs) sont couramment utilisées dans les cellules solaires organiques pour séparer les électrons et les trous [6][9].

1.2.2 Rayonnement solaire

La lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas exactement le même spectre que celle émise par celui-ci. Le passage par l'atmosphère provoque une atténuation de la puissance du rayonnement solaire et une absorption totale de certaines bandes (Figure 1.5). Cette atténuation n'est pas homogène sur l'ensemble de la planète, car elle dépend de l'épaisseur

d'atmosphère traversée. Pour tenir compte de ces différences, un coefficient x est introduit, x est appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AM_x) dont l'expression est :

$$X=1/\sin\Theta$$

Θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith), ainsi lorsque le soleil est au zénith, on dit que l'on a les conditions AM_1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7.8 km). Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM_2. Hors atmosphère, à haute altitude on définit les conditions AM_0.

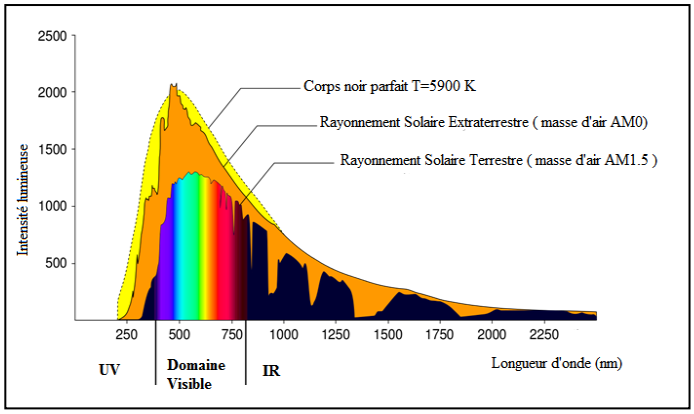


Figure 1.5 : Spectre Solaire

1.2.3 Principe de fonctionnement d'un BHJ

Le principe de fonctionnement des cellules à hétérojonction volumique (BHJ) tel que la jonction de polymère (semi-conducteur)/fullerène (donneur/accepteur) est illustré sur la (Figure 1.6). Le processus de photo-conversion résulte de quatre processus physiques détaillés dans la suite.

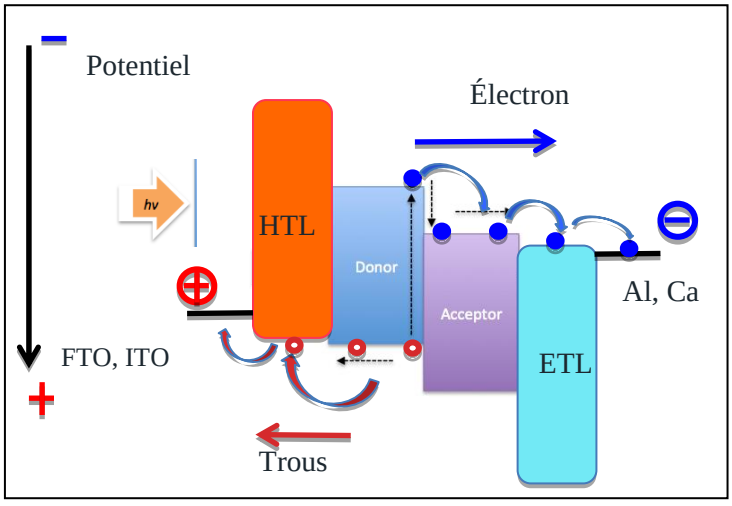


Figure 1.6 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

a) Absorption des photons - Génération des excitons

L'absorption maximale des photons dépend généralement de deux paramètres principaux. Le premier paramètre est le spectre d'absorption du matériau actif. Ce dernier doit recouvrer en maximale le spectre d'émission de soleil. Le deuxième paramètre est l'épaisseur de la couche active. Cette couche doit être suffisamment épaisse pour absorber une quantité importante de la lumière incidente mais aussi suffisamment mince en raison de la faible mobilité des charges dans ces matériaux, la réponse à ce compromis vient du coefficient d'absorption de photons élevé permet d'obtenir des rendements significatifs avec un film d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

Le polymère conducteur le plus utilisé dans les cellules PV est le poly (hexyl-3-thiophène) P3HT. Ce matériau possède de meilleurs propriétés d'absorption vis-à-vis des dérivés du PPV [10]-[13]. Pour l'accepteur des électrons, le fullerène C70 et sa dérivée C71 tendent de plus en plus à remplacer le C60, en raison d'une meilleure absorption dans le visible. Ce qui conduit à une augmentation du photo-courant et par conséquent une amélioration de la performance de BHJ [14]. La cellule à base de P3HT:PCBM est devenu peu à peu le système de référence qui permet d'analyser les différents paramètres impliqués dans la fabrication des cellules PV à base de BHJ.

En raison de la faible constante diélectrique du polymère conducteur (typiquement $\varepsilon \sim 2\text{-}4$) par rapport au silicium ($\varepsilon \sim 12$) dans une cellule photovoltaïque inorganique conventionnelle [15]-[17]. L'absorption d'un photon par un matériau organique va générer dans la majorité des cas un exciton de type Frenkel.

b) Diffusion des excitons

L'absorption de la lumière incidente à travers l'électrode transparente mène à la création d'un gradient en concentration d'exciton à travers la couche active. Ces excitons diffusent sous l'effet de ce gradient vers la contre électrode (*Figure 1.7*). La longueur de diffusion L_D présente le paramètre principal dans ce processus.

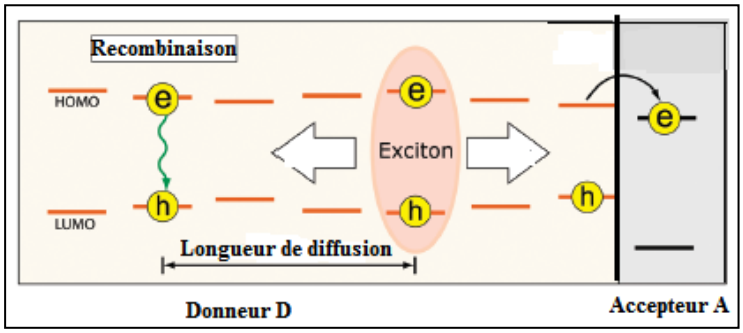


Figure 1.7 : Diffusion de l'exciton

La longueur de diffusion d'un exciton singulet dans les semi-conducteurs organiques est typiquement dans la gamme de 5-10 nm [18], cependant une épaisseur de couche de 100-200 nm est nécessaire pour absorber efficacement la lumière. Dans les dispositifs BHJ, les matériaux donneurs et accepteurs sont mélangés habituellement en dissolvant les deux matériaux dans un solvant organique. Il a été montré qu'en raison de la dissociation limitée par la diffusion, on observe une réduction progressive du courant de court-circuit dans une cellule à hétérojonction volumique lorsque la morphologie est grossie par recuit thermique [19]. Il a été suggéré que la longueur de diffusion de l'exciton singulet est limitée par des pièges excitoniques, qui sont présents dans chaque semi-conducteur organique traité en solution. Cependant, la nature de ces pièges doit encore être identifiée afin de réduire ou d'éliminer leur impact sur la diffusion des excitons.

c) Dissociation des excitons

Une paire électron-trou étant fortement liée, sa dissociation nécessite l'introduction d'une force supplémentaire provenant soit d'une énergie thermique à haute température, d'un champ électrique extérieur ou d'une interaction avec une interface entre un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur d'électrons. Lorsqu'il arrive à l'interface donneur-accepteur, cette paire va se dissocier en porteurs de charges libres (électron, trou) (Figure 1.8)

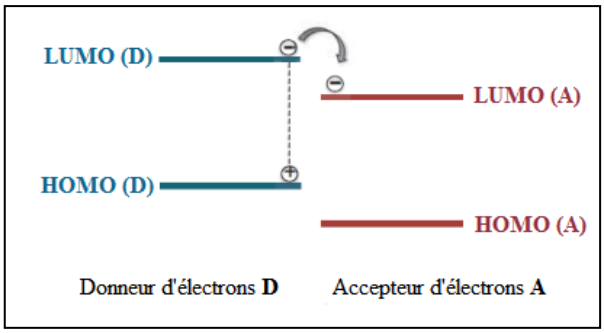


Figure 1.8 : Dissociation de l'exciton

d) Transport des charges

Après la dissociation de l'exciton, les charges doivent être collectées aux électrodes en un temps plus court que leur durée de vie (Figure 1.9). Les principales forces électromotrices impliquées dans le transport des charges à travers la couche proviennent du champ électrique intrinsèque et/ou appliqué menant à un courant de conduction mais aussi d'un gradient de concentration engendrant un courant de diffusion.

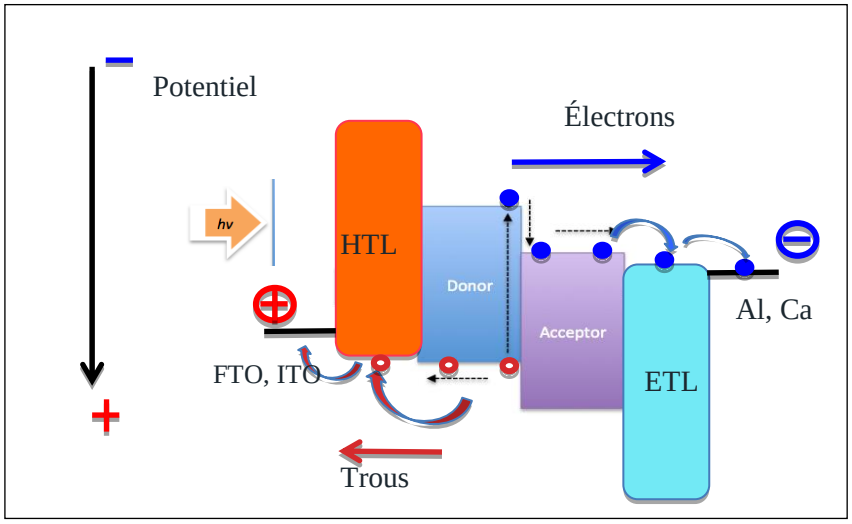


Figure 1.9 : Processus du transport des porteurs de charge

1.2.4 Caractéristique courant-tension

Les performances d'un dispositif photovoltaïque sont basées sur sa capacité à convertir la lumière incidente en un courant électrique. Elle est généralement évaluée avec une caractéristique courant-tension (I-V) (Figure 1.10). La courbe I-V est obtenue avec une intensité lumineuse incidente de 100 mW/cm^2 à l'aide d'un simulateur solaire. Divers paramètres tels que le courant de court-circuit (I_{SC}), la tension en circuit ouvert (V_{OC}) et le facteur de forme (FF) peuvent contribuer à rendement de conversion d'un dispositif photovoltaïque (PCE). Ces paramètres sont définis comme suit :

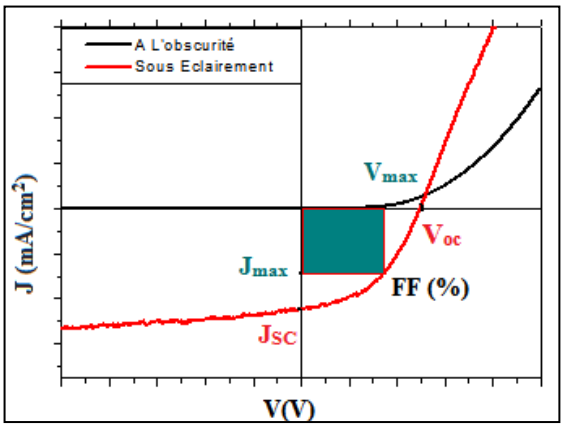


Figure 1.10 : Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque

a) Tension de circuit ouvert V_{OC}

Concernant les cellules photovoltaïques à un seul absorbeur, la tension V_{OC} est calculée en fonction du gap du matériau. La tension V_{OC} des cellules à base de couple (polymère : dérivé de fullerène) n'a pas encore atteint sa valeur maximale.

La tension de circuit ouvert V_{OC} est la tension pour laquelle aucun courant ne circule dans le circuit externe (J=0). Classiquement, la tension de circuit ouvert est donnée par l'équation suivante [20]

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} - 1\right)$$

Où k est la constante de Boltzmann, q est la charge élémentaire, J_0 est la densité du courant à l'obscurité et J_L est densité du courant sous éclairement.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la valeur du V_{oc} tels que le traitement de la surface du substrat ITO, les interactions entre la couche active et les électrodes, l'addition de couches intermédiaires qui créent des dipôles électriques aux interfaces avec les électrodes et modifient le travail de sortie. D'autres facteurs influent sur la tension de circuit ouvert tels que la morphologie de la couche active [22] et le travail de sortie de l'électrode négative [23].

b) Le courant de court-circuit (I_{SC})

Le courant de court-circuit (I_{sc}) est le courant délivré par la cellule PV lorsque la tension appliqué est nulle (V=0). C'est donc l'oppose du photo-courant débité par le circuit :

$$J_{sc} = -J_L$$

Ce résultat peut être obtenu théoriquement dans le cas des semi-conducteurs conventionnels par les équations de Schottky à l'obscurité et sous éclairement qui s'écrivent respectivement :

$$J_{obs} = J_0\left(e^{qV/kT} - 1\right)$$

$$J = J_0\left(e^{qV/kT} - 1\right) - J_L$$

Qui donnent pour V=0, $J_{sc} = -J_L$

J_{sc} dépend principalement de la densité des charges photo-générées et de leur mobilité dans le matériau il est donné par l'équation:

$$J_{SC} = ne\mu E$$

Où n est la densité de porteurs de charges, e la charge élémentaire, µ la mobilité des porteurs de charges et E le champ électrique intrinsèque.

J_{SC} est principalement déterminé par le nombre de photons absorbés et par l'efficacité de la dissociation des excitons photo-générés en paires de charges libres. Plusieurs études ont montré que la morphologie de la couche active affecte la densité du courant et donc les performances de la cellule solaire.

c) Le facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) d'une cellule photovoltaïque organique est défini comme étant le rapport de la puissance maximale V_m x I_m sur le produit V_{OC} x I_{SC}, il s'écrit donc :

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{OC} \times I_{SC}}$$

Le facteur de forme est gouverné par les processus de génération, de recombinaison [24], de transports et d'extraction des porteurs de charge. Plus ce paramètre est élevé, meilleur est le rendement de conversion [25].

d) Circuit équivalent d'une cellule OPV

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisée par la Figure 1.11 :

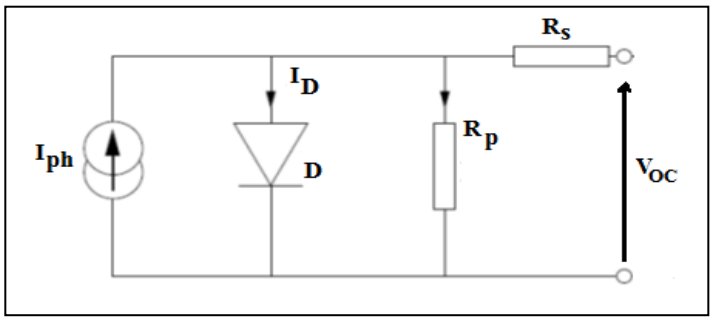


Figure 1.11 : circuit équivalent d'une cellule OPV

Ce circuit est caractérisé par quatre paramètres principaux :

- La source de courant I_{ph} produit un courant résultant de la dissociation des excitons. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons des charges.

- La résistance parallèle R_p est connue par le nom shunt, elle traduit l'existence des shunts à travers l'émetteur, elle est liée au courant de fuite.

- La résistance série R_s prend en compte la résistivité propre aux contacts, elle doit être généralement très faible pour réduire son influence sur le courant de la cellule. Dans le cas idéal, R_s est égale à zéro et R_p tend vers l'infini.

- La diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule. Elle est due au contact semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface donneur-accepteur.

Sous éclairement solaire, R_s et R_p se déduisent respectivement de la pente de la courbe I-V (Figure 1.12) autour de V_{oc} et J_{sc} de la manière :

$$R_s = \frac{\Delta V}{\Delta J}\Big|_{\sim V_{OC}}^{V}$$

$$R_p = \frac{\Delta V}{\Delta J}\Big|_{J}^{\sim J_{sc}}$$

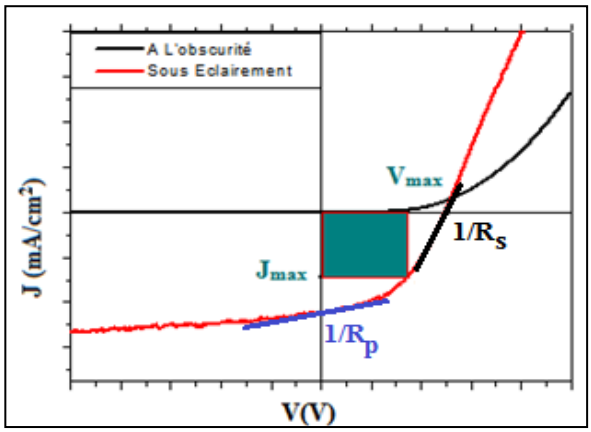


Figure 1.12 : Détermination des résistances parallèle et série d'une cellule OPV

1.2.5 Les différentes structures d'une OPV

Pour les applications optoélectroniques (OLED, COPV), on a besoin d'une électrode transparente qui laisse passer le flux lumineux. Cette électrode est généralement l'ITO ou par le FTO. Dans la majorité des cas, le champ intrinsèque créé au sein de la cellule PVO provient de la différence des travaux de sortie entre les deux électrodes qui sont une anode à fort travail de sortie (Or, PEDOT-PSS) et une cathode à faible travail de sotie (Ca, Mg...). Il existe deux types de structures pour les cellules photovoltaïques :

La première architecture qui est une structure classique appelée structure directe. Dans cette structure l'injection des trous se fait par l'anode (ITO, FTO) (Figure 1.13 (b)), l'inconvénient de cette structure est la faible stabilité à l'air causée par la dégradation rapide de l'électrode de faible travail de sortie (Ca,Mg…)

La deuxième architecture est la structure inverse, dans cette structure l'injection des électrons se fait du côté de l'ITO, ou le FTO et les trous par l'anode (Au, Ag)(Figure 1.13(c)) . Pour cette structure, on obtient une meilleure stabilité à cause de la dégradation lente de l'or [26][27].

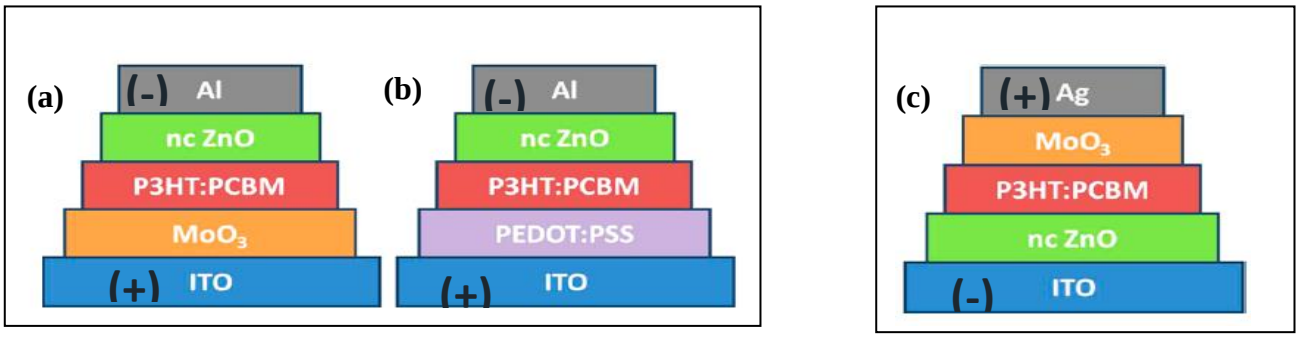


Figure 1.13 : différentes structures d'une OPV, (a)et (b) structure directe et (c) structure inversée

1.2.6 Diagramme d'énergie d'une OPV

Pour comprendre les processus photo-physiques dans une cellule OPV, il faut connaitre son diagramme d'énergie. La figure (*Figure 1.14*) montre le diagramme énergétique d'une OPV avec la présence de deux couches intermédiaires entre les électrodes et la couche active (D-A). L'absorption d'un photon génère un exciton. Celui-ci diffuse à l'interface D-A pour se dissocier en porteurs de charge libres (électron et trou). L'extraction des trous est facilitée par la présence d'une couche HTL qui sert à transporter les trous vers l'anode.

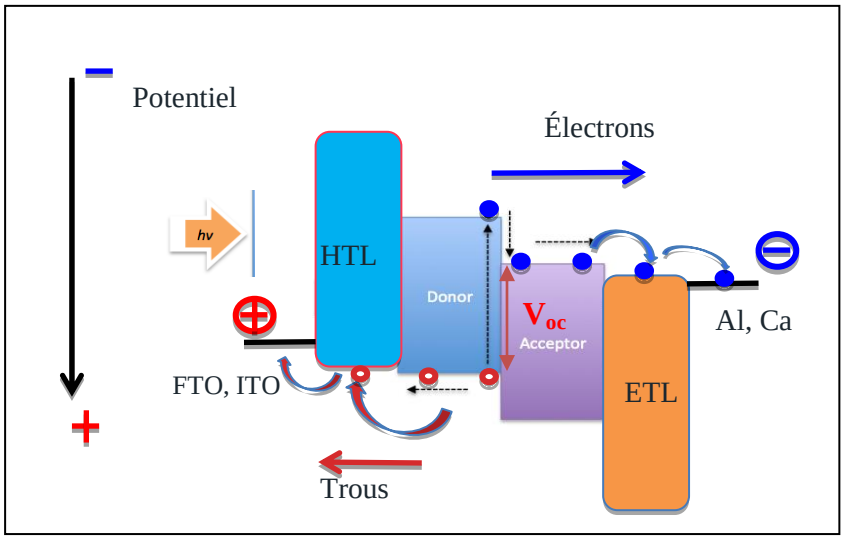


Figure 1.14 : Diagramme d'énergie d'une cellule OPV

Le même phénomène se produit pour l'extraction des électrons. La couche intermédiaire (ETL) joue le rôle d'un transporteur des électrons, l'alignement des bandes de conduction facilite le transport des électrons et bloque le passage des trous.

1.3 Les paramètres influençant les performances d'une OPV

1.3.1 Morphologie de la couche active

L'efficacité de conversion de puissance des cellules OPV s'est considérablement améliorée au cours de ces dernières années. Parmi les dispositifs OPV les plus étudiés à ce jour, on trouve le P3HT:PCBM qui est basé sur un film de mélange d'accepteurs et de donneurs. Afin d'obtenir un rendement élevé, ce film est souvent soumis à un recuit thermique [28] dont

l'objectif est d'améliorer la cristallinité du film et le grossissement des domaines. Le contrôle de l'évaporation du solvant [29] est actuellement une des méthodes les plus utilisées pour contrôler la morphologie.

D'autres voies sont également explorées telles que l'optimisation du choix du solvant. Ce dernier améliore la densité du courant qui s'explique par une mobilité importante des porteurs de charge [30]. L'utilisation d'un mélange de solvants [31] ou l'ajout d'additifs [32] améliorent l'interpénétration des domaines P3HT:PCBM. La caractérisation de la morphologie de la couche photo-active s'effectue à l'aide de différentes techniques notamment les techniques microscopiques. Telles que la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à balayage électronique (MEB).

1.3.2 Maitrise des Interfaces

L'insertion des oxydes métalliques entre la couche active et les électrodes (FTO, ITO, Métal) présente une solution pour aligner les niveaux d'énergie en modifiant notamment leur travail de sortie. Des changements dus aux conditions de formation de l'oxyde, aux procédés de fabrication de film, ainsi qu'aux traitements de surface après dépôt posent un défi pratique limitant la reproductibilité des données expérimentales. Les propriétés électriques sont fortement affectées par le choix de l'oxyde et son niveau de dopage. Les oxydes non stœchiométriques avec des ions métalliques interstitiels en excès des lacunes d'oxygène présentent des propriétés électroniques polyvalentes. A cet égard, les oxydes se divisent en deux catégories : les oxydes de type p qui peuvent porter les trous tels que (MoO_3, WO_3, V_2O_5, NiO_x) et les oxydes de type n qui agissent comme des transporteurs d'électrons (ZnO, TiO_2) (*Figure 1.15*).

L'utilisation des couches minces de ZnO comme ETL dans la structure inversée a été largement utilisée ces dernières années [33][37]. Ce type d'oxyde a une bonne qualité de conduction et transparence [38][40]. Cette approche nécessite une inversion dans l'ordre de dépôt des couches permettant d'utiliser les métaux les plus stables comme l'Au et l'Ag comme un top contact [40][41]. Les couches d'oxyde métallique de type n ont aussi pour effet supplémentaire le blocage les trous avec une bonne extraction d'électrons.

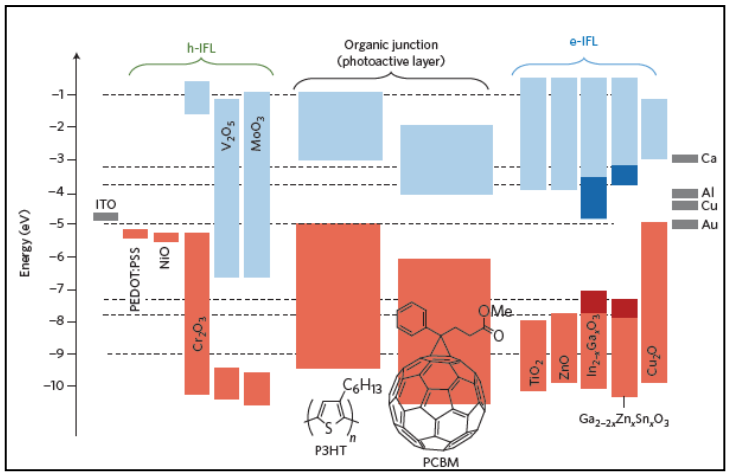


Figure 1.15 : Représentation schématique des niveaux de l'énergie pour des matériaux de cellules solaires organiques sélectionnés et des couches interfaciales d'électrons et de trous d'oxyde métallique (ETL-HTL)[42].

Les cellules solaires organiques (OSC) à structure inversée sont plus stables que les dispositifs correspondants à configuration régulière. La configuration inverse améliore également l'absorbance des cellules, et donc le rendement PCE [43]. L'électrode conductrice transparente ITO correctement modifié en surface sert également de cathode dans les OSC inversées [44].

Les couches d'oxyde doivent être suffisamment transparentes pour permettre le passage de la lumière à la couche active. Ces couches forment un alignement de niveau d'énergie approprié pour permettre un contact ohmique au matériau donneur [45].

Les oxydes électroniquement flexibles qui peuvent être préparés par des procédés de fabrication en solution à une température de traitement basse sont avantageux pour les PSC traités en solution. Dans le procédé humide, les nanoparticules d'oxyde (NPs) d'une taille supérieure à quelques nanomètres sont plutôt bien cristallisées avec le diagramme de bande d'énergie proche de celui de l'oxyde en volume. Ils ne peuvent être que légèrement recuits pour obtenir une connexion électrique. Notamment, des NPs d'oxyde métallique, tels que MoO_3, V_2O_5 et TiO_x, ont été synthétisés par le procédé sol-gel à faible coût [46].

La simple présence d'une couche MO_x intermédiaire est souvent insuffisante pour obtenir des dispositifs électroniques stables et performants. L'introduction et l'optimisation de ces couches ont un grand intérêt pour l'amélioration des rendements. Le contrôle des interfaces provoque la suppression des défauts interfaciaux, il conduit à une amélioration de la collecte des charges.

1.3.3 Greffage des monocouches auto-assemblées (SAMs)

L'une des nouvelles approches qui sert à contrôler la croissance de la couche active est le greffage d'une monocouche auto-assemblée sur des électrodes conductrices et transparentes (l'ITO, ZnO, TiO_2). Cette approche combine les deux paramètres cités précédemment qui sont l'amélioration de la morphologie de la couche active et l'alignement des niveaux d'énergie.

L'effet de la variation de travail de sortie de MO_x induite par des SAMs a été largement prouvée par de nombreuses études [47][50]. Cette technique est largement étudiée pour l'amélioration dispositifs électroniques organiques, y compris les transistors organiques à effet de champ (OFET) par le greffage des SAMs thiol [51]-[53].

La modification de la surface oxydée avec des SAM pour des applications dans des cellules solaires organiques et hybrides a été rapportée. Actuellement, la modification de ZnO par ces SAM pour les OSC est une des méthodes les plus étudiées [54][58]. Dans le cas d'un oxyde SC de type n ou p, on considère le niveau de Fermi de l'oxyde est légèrement inférieur proche au bord de la bande de conduction (pour le SC de type n) ou légèrement supérieur du bord de la bande de valence (pour le SC de type p).

Les SAM portant des fonctions acides phosphoniques et carboxyliques sont efficaces pour le greffage sur MO_x en raison de leur capacité à former des liaisons stables et une couverture uniforme [59]. En outre, l'adhésion améliorée entre le MO_x et le SAM via l'appariement de l'énergie surface a été démontrée, permettant une injection de charge efficace.

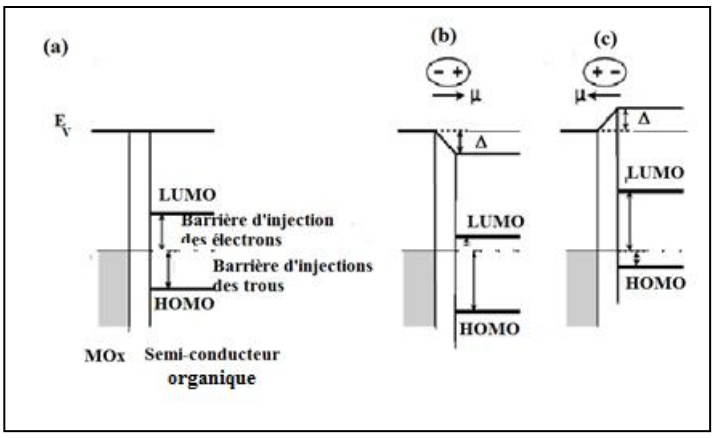


Figure 1.16 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire

L'idée derrière la modification des MO_x par des SAMs dipolaires est de jouer sur le changement de la barrière d'injection des charges à l'aide d'un dipôle créé à l'interface (Figure 1.16). On observe une augmentation de la barrière d'injection des trous lorsque le dipôle est dirigé de l'oxyde vers le semi-conducteur (b) tandis qu'il y a une diminution de cette barrière lorsque le dipôle est orienté du semi-conducteur vers l'oxyde [60]. En effet l'apparition d'un dipôle à l'interface a pour conséquence l'abaissement ou le rapprochement des niveaux LUMO et HOMO. Ce qui pourrait aligner les niveaux d'énergie.

Cependant, l'utilisation de SAM dipolaires pour fabriquer des cellules pérovskites solaire PSC (perovskites solar cell) par voie de solution montre que les interactions chimiques peuvent aussi être le principal facteur régissant les propriétés électroniques interfaciales [61]. La réduction de la densité d'états des pièges et l'amélioration du transfert de charge interfacial ont également été observées [62].

1.4 Les monocouches auto-assemblées (SAMs)

1.4.1 Définition

Une monocouche est un film mono-moléculaire déposé sur un substrat solide ou liquide. Au début du 20ième siècle, un intérêt s'est développé sur les propriétés des matériaux organiques plus précisément l'organisation des monocouches. Les méthodes les plus utilisés pour former ces films sont la technique de Langmuir-Blodgett [64][65] et l'auto-assemblage [66]. Ils diffèrent par le processus de greffage respectivement soit par physisorption ou chimisorption. Bien qu'elles soient de très faible épaisseur, ces monocouches peuvent modifier complètement les propriétés physico-chimiques de ces surfaces (hydrophobicité, mouillabilité…).

Les trois principaux types de SAMs sont :

- Les thiols (–SH) qui sont généralement adsorbés sur un métal pur tel que l'or.
- Les silanes souvent utilisés sur un oxyde de silicium ou d'aluminium.
- Les acides carboxyliques (COOH) s'adsorbent sur les oxydes métalliques.

Une SAM est qualfiée d'auto-assemblée car le dérivé organique s'adsorbe et s'organise spontanément sur le substrat. Pour cela, les précurseurs de SAMs doivent posséder différents groupements ; chacun assurant un rôle au sein de la monocouche (Figure 1.17) :

a) **La fonction d'accroche** : c'est la fonction chimique permettant l'adsorption de la molécule organique sur le substrat (thiol, disulfure, acide carboxylique, dialkylsulfure, dithiol, acide thioctique,…)

b) **L'espaceur** : il est généralement constitué d'une chaîne alkyle d'une dizaine d'atomes de carbones permettant l'organisation par des interactions de Van der Waals.

c) **Le groupement fonctionnel** : c'est l'entité qui détermine les propriétés physico-chimiques de la couche. La stratégie de synthèse des précurseurs permet une grande variabilité des groupements fonctionnels modulant les propriétés physiques et chimiques de la surface.

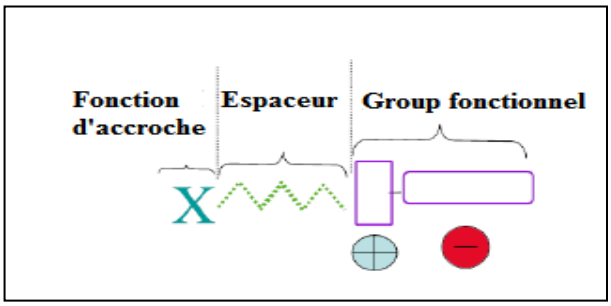


Figure 1.17 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée

1.4.2 Auto-assemblage sur l'or

C'est le premier type de fonctionnalisation qui conduit à la formation spontanée d'une monocouche sur un substrat avec un haut degré d'organisation (Figure 1.18). L'or est un substrat idéal car, d'une part il est inerte à l'oxygène et ne possède pas d'oxydes stables, et d'autre part, il est facilement obtenu par évaporation sous vide.

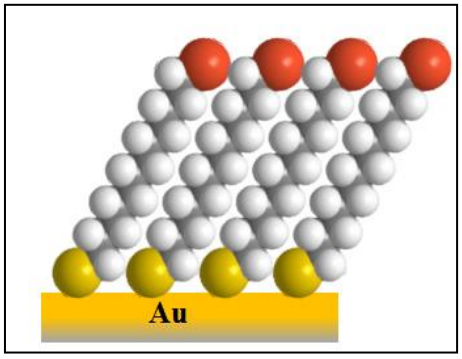


Figure 1.18 : Auto-assemblage sur un substrat d'or

1.4.3 Auto-assemblage sur ITO et MO_x

La surface d'ITO a un intérêt important en optoélectronique (OLED, CPVO,..) puisqu'il s'agit d'une électrode transparente très utile dans ces dispositifs. Plusieurs fonctions d'accroche utilisées pour la fixation covalente sur l'ITO [67][68] , on peut citer les acides phosphoriques, l'alkyltrichlorosilane et les acides carboxyliques qui peuvent être greffés aussi sur les surfaces des oxydes métalliques.

Il existe trois types de greffage des acides carboxyliques sur des oxydes métalliques (*Figure 1.19*).

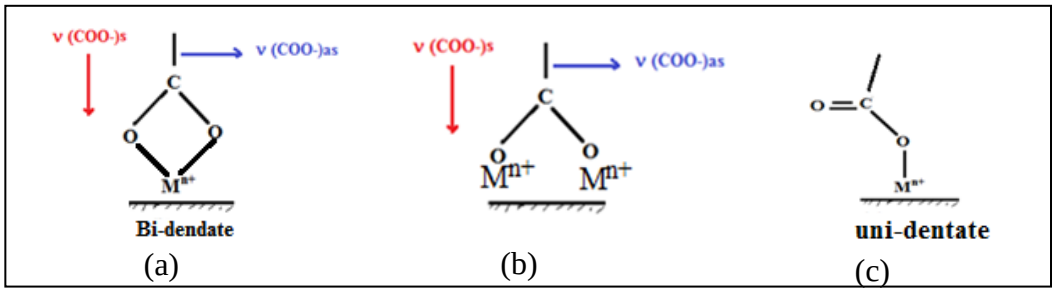


Figure 1.19 : les différentes natures de greffage sur un oxyde métallique

Lors du greffage des acides carboxylique sur une surface d'oxyde métallique, le groupement COOH est évolué en deux carboxylates COO- (symétrique et asymétrique). La nature du greffage dépend fortement de l'écart Δ(υCOO-) entre ces deux bandes [69][70] :

- Si Δ(υCOO-) < 110 cm-1, il s'agit d'un bi-dentate tel que les deux atomes d'oxygène de l'acide se lient à une seule atome d'oxyde Mn^+ presque symétriquement à la surface (a).
- Si 110< Δ(υCOO-) <140 cm-1 , il s'agit d'un bridging tel que le carboxylate se lie à deux atomes d'oxyde Mn^+ d'une manière symétrique (b).
- Si Δ(υCOO-) >140 cm-1 , il s'agit d'un uni-dentate tel que le carboxylate se lie à la surface d'une manière asymétrique (c).

1.4.3 Conditions de formation des monocouches

Il existe plusieurs paramètres qui influencent la bonne formation des SAMs:

- La concentration : une faible concentration favorise la présence des impuretés non négligeables, au contraire une concentration très élevée favorise la formation des multicouches à la surface.

- Le temps : un trempage rapide (quelques minutes) mène à un greffage partiel et non organisé avec la présence des défauts sur la surface, d'une manière générale, plus le trempage est long, plus les molécules sont totalement greffées.
- La température : la température généralement utilisée pour former une monocouche est 25°C, cependant une température légèrement supérieure améliore la cinétique et réduit le nombre des défauts présents dans la monocouche.
- Propreté du substrat : la propreté du substrat est l'un des paramètres les plus importants pour obtenir une SAM parfaite (avec minimum de défauts). De préférence, la SAM doit être préparée directement après le nettoyage du substrat car la présence des contaminants physisorbés peut modifier la cinétique de formation des SAMs.

  On peut citer aussi d'autres paramètres comme la pureté du solvant, la solubilité…

1.4.4 Mode d'élaboration et caractérisation des SAMs

a) Mode d'élaboration

L'élaboration des SAMs par trempage est la technique la plus utilisée. Elle consiste à immerger la surface à traiter dans une solution contenant des précurseurs (–SH, -COOH…)(*Figure 1.20*). Les molécules en solution vont alors s'adsorber de manière spontanée sur le substrat. Ce mode d'élaboration permet une fonctionnalisation aisée avec l'utilisation d'une faible quantité de produit. La formation de la SAM est gouvernée par un certain nombre de facteurs : la température, la propreté du substrat et de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbat, le temps d'immersion, le solvant, la concentration en oxygène dans la solution et la longueur de l'espaceur. Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir des SAMs organisées et reproductibles.

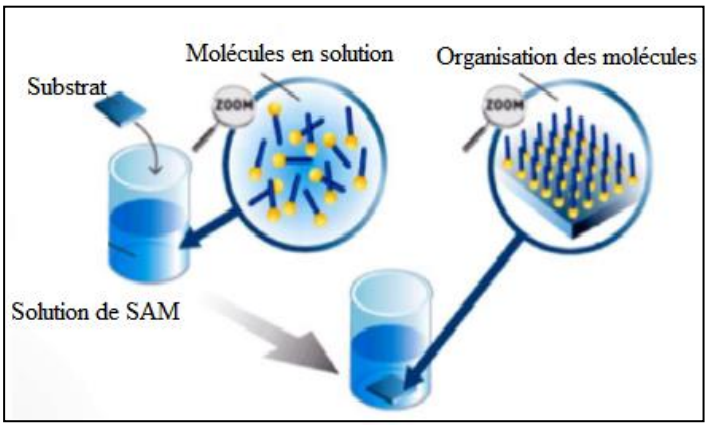


Figure 1.20 : Formation des SAMs par la méthode de trempage

b) Caractérisation des SAMs

La fonctionnalisation de surface s'est développée dans les années 1980 en particulier grâce à l'apport des techniques de caractérisation telles que les microscopies à champ proche (AFM, STM). De nombreuses techniques spectroscopiques (XPS, PM-IRRAS, DRX, …) et physiques permettent également la caractérisation des monocouches auto-assemblées. L'ensemble de ces techniques et les informations extraites ont été décrites dans de nombreux ouvrages [71][72]. Des méthodes d'analyses permettant d'obtenir des informations macroscopiques ont été utilisées en raison du faible coût de ces équipements. Par exemple, l'étude de la mouillabilité de surface par mesure de l'angle de contact [73] permet d'obtenir des informations sur l'énergie de surface des substrats fonctionnalisés. Une partie de ces méthodes est détaillée dans le chapitre dédié aux techniques expérimentales.

Chapitre 2 : Préparation des SAMs -Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisations et les différents dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour la préparation des SAMs et l'élaboration des cellules photovoltaïques.

2.1 Présentation des matériaux utilisés

Cette partie est dédiée à la présentation des matériaux, les différents types d'oxyde sont traités en première partie. Ensuite, nous allons présenter les polymères conducteurs qui forment la couche active.

2.1.1 Les oxydes métalliques

Dans ce travail, nous avons utilisé trois oxydes métalliques qui sont l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et l'oxyde de tungstène. Les deux premiers sont de type n qui vont servir à réaliser des cellules inverses. Le troisième est de type p qui permet d'élaborer une cellule régulière.

a) L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n. Il joue le rôle d'un transporteur d'électron dans les cellules photovoltaïques. L'oxyde de Zinc cristallise selon la structure hexagonale compacte (Figure 2.21). C'est un semi-conducteur à large gap avec une bande interdite d'environ 3.4 eV [74].

Il peut être synthétisé par des méthodes physiques telles que le dépôt par évaporation sous vide [75] et le dépôt par laser pulsé [76] et des méthodes chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapour Deposition) [77]. Dans notre cas nous avons utilisé le ZnO synthétisé par la voie polyol, ce sont des nanoparticules qui ont un diamètre d'environ 30 nm.

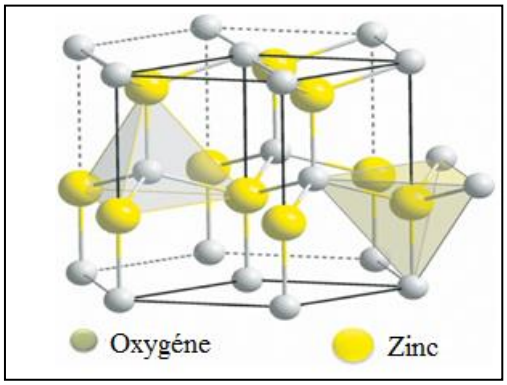


Figure 2.21 : Structure hexagonale de ZnO (Wurzite)

b) Le Dioxyde de Titane TiO_2

Le dioxyde de titane un semi-conducteur de type n. Il est beaucoup utilisé dans les structures inverses pour la stabilité de la cellule [78]. C'est un semi-conducteur à large bande interdite d'environ 3.2 eV donc transparent, il est très utilisé à cause de ses propriétés optiques et sa photo-réactivité. Le TiO_2 est largement utilisé sous forme de nanoparticules.

Dans cette thèse, nous avons utilisé des couches de TiO_2 compact déposées sur FTO commercialisées chez Solaronix.

c) Le trioxyde de tungstène WO_3

Le trioxyde de tungstène WO_3 est un semi-conducteur de type p qui possède un travail de sortie égale à 6,5 eV [79]. Il peut être synthétisé par plusieurs méthodes : la méthode la plus utilisée est la technique d'évaporation sous vide [80]. L'une des particularités de WO_3 est la rugosité de sa couche déposée.

La structure cristalline de l'oxyde de tungstène est du même type que celle de l'oxyde de rhénium (ReO_3). Les atomes métalliques de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que ceux de l'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube. Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène (Figure 2.22).

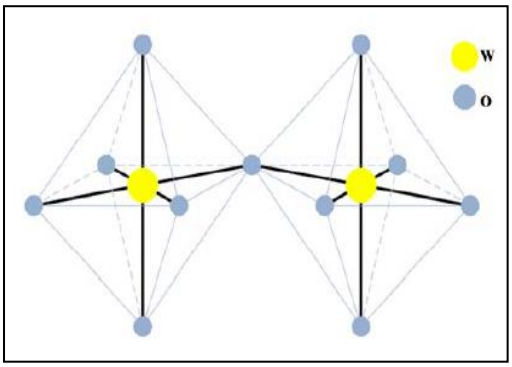


Figure 2.22 : Structure cristalline de WO_3

Le réarrangement des atomes dans la structure dépend de la température ce qui conduit à des changements de symétrie de WO_3. Ainsi, en fonction du type de déformation, la structure de l'oxyde de tungstène peut être tétragonale, orthorhombique, monoclinique ou triclinique. Les paramètres de maille restent assez proches vu que les octaèdres déformés conservent des dimensions similaires (3,75 Å).

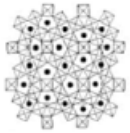
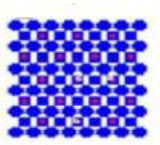
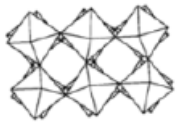
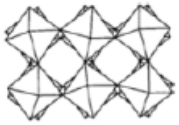
Phase	Tétragonale	Orthorhombique	Monoclinique	Triclinique
Structure des différentes phases cristallines				
Paramètres de maille (Å)	a = 5,25 b = 5,25 c = 3,92	a = 7,34 b = 7,54 c = 7,75	a = 7,30 b = 7,54 c =7,68	a = 7,31 b = 7,52 c = 7,69
Domaine de stabilité (°C)	>720	320-720	17-320	<17

Tableau 2.1 : Différentes structures cristallines de WO_3 [82].

Le WO_3 est caractérisé par une très grande stabilité en milieu acide. Récemment, quelques travaux ont mis en évidence la synthèse des nanoparticules de WO_3 pour l'utiliser comme photo-anode dans de cellules à colorants [83]. D'autres travaux ont vu le jour, utilisant le WO3 dans les cellules hybrides organiques-inorganiques à base de polythiophène comme un transporteur des trous. Ils ont montré un rendement de conversion de 8%. Cette performance a été attribuée à l'homogénéité de la surface de WO_3 [84].

Dans notre cas, on a synthétisé des précurseurs de WO_3 par voie humide (en solution). Les détails de cette procédure sont donnés au paragraphe 4.1 (chapitre 4)

2.1.2 Les polymères conducteurs

a) Le poly (3-héxyl thiophène) (P3HT)

Le poly (3-héxyl thiophène) est le polymère π-conjugué le plus utilisé dans les cellules photovoltaïques. C'est un polymère semi-conducteur de type p (porteurs majoritaires positifs). Le polymère P3HT possède une énergie de gap de l'ordre de 2eV, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de ce polymère est de -5.2eV alors que l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée est à -3.2eV. Structurellement apparenté à celle des polythiophènes (*Figure 2.23*). Il est activement étudié dans le cadre de la conception des OLEDs et des OPVCs. Le P3HT possède un spectre d'absorption située dans la gamme de visible d'où leur importance dans les applications OPVCs.

L'utilisation des chaines héxyl a comme but d'assurer la bonne solubilité dans la majorité des solvants organiques, ce qui facilite leur dépôt en solution par la méthode du spin-coating. La régio-régularité du polymère dont le recouvrement des orbitales π-π des cycles de thiophènes permet une meilleure organisation des chaines de polymère [85].

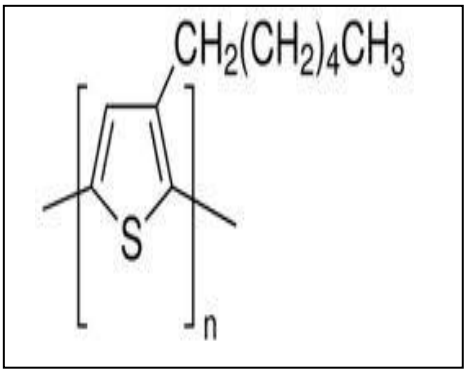


Figure 2.23 : Structure chimique du P3HT régiorégulier

b) Le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM)

Depuis la découverte des fullerènes en 1985 [86], leur utilisation est variée dans les différents domaines de la science. Ils possèdent des propriétés photo-physiques et électrochimiques, en raison de leur forme sphérique [87], tels que l'électronique, la spintronique et la photovoltaïque. Le PCBM est un semi-conducteur de type n, il est constitué d'une unité du

fullerène C_{61}, substitué avec un groupe phényle (C_6H_5) d'un côté et un groupe de butyrate de méthyle ($–(CH_2)_3–COO–CH_3$) à l'autre côté (Figure 2.24). La solubilité des fullerènes dépend de la nature du solvant ce qui limite leur utilisation pour le dépôt en solution, le groupement d'accrochage sert à améliorer la solubilité de la dérivée des fullerènes dans plusieurs solvants organiques [88].

Le PCBM est plus utilisé dans le cadre de cellules photovoltaïques organiques pour formes des jonctions p-n avec les poly-thiophènes (P3HT)[89].

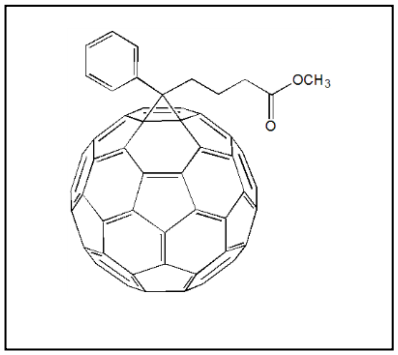


Figure 2.24 : Structure chimique de PCBM ($C_{72}H_{14}O_2$)

c) PEDOT:PSS

La solution aqueuse de PEDOT-PSS est un mélange de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate) de sodium (Figure 2.25). Le PSS a comme rôle d'améliorer la solubilité du PEDOT:PSS dans divers solvants. Le PEDOT:PSS agit comme un transporteur des trous, il possède un travail de sortie assez important d'environ 5eV. Il est le plus utilisé dans les cellules de type direct. Il est caractérisé par une bonne transparence (87%) et une meilleure conductivité qui varie entre 1 à 10 S/cm.

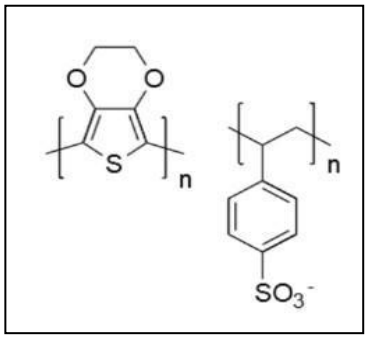


Figure 2.25 : Structure chimique de PEDOT:PSS

2.1.3 L'électrode transparente FTO

L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est une électrode conductrice transparente utilisée fréquemment dans les cellules photovoltaïques. Il possède une conductivité électrique élevée et une transparence maximale dans le domaine du visible. Mais l'une de ces caractéristiques les plus importantes est sa meilleure stabilité thermique. Tous ces propriétés électriques et optiques restent stables thermiquement jusqu'à 500 °C.

Les substrats FTO utilisées dans ce travail sont des lames commercialisées de chez SOLARONIX qui font une épaisseur de 500 nm et une résistivité est égale à 10Ω /□.

2. 2 Fonctionnalisation des surfaces de substrats

2. 2.1 Dépôt des oxydes métalliques

a) Nettoyage de la surface du substrat

Le traitement le plus efficace pour nettoyer les lames de FTO est le suivant : tremper les lames dans un bain l'éthanol : H_2O pendant 20 min à l'ultrasons puis trempage un pendant 10 min dans une solution NaOH de forte concentration (C=8M). La dernière étape est un nettoyage par l'acide sulfurique H_2SO_4 (98%) pour enlever toutes les impuretés restantes sur la surface. Un rinçage à l'eau ultra pure et un séchage sous argon terminent le protocole du traitement.

Pour les lames d'or, elles ont été trempées dans l'éthanol sous ultrasons pendant 10 min. Ensuite, elles sont passées à la flamme d'hydrogène.

b) Dépôt des couches d'oxyde métalliques

Les deux oxydes métalliques déposés sur les substrats nettoyés sont le ZnO et le WO_3. Le dépôt se fait par la méthode de la tournette avec une vitesse de 6000 tpm pendant 30s. Les couches de ZnO subissent ensuite un recuit à 100°C pendant 5 min pour évaporer le solvant et activer la cristallisation, alors que pour les couches de WO_3, le recuit se fait à 400°C pendant une heure. Les protocoles du traitement ont été optimisés et les conditions optimales trouvées ont été suivies dans toute la suite de ce travail.

Avant de tremper les lames FTO/ZnO (Au/ZnO) dans la solution de SAM, on effectue un traitement de surface de la couche ZnO par la méthode RCA. Il s'agit d'un mélange de 1 ml de H_2O_2, 1 ml de NH_3H_2O et 40 ml de H_2O pure. On prélève 100 µl de ce mélange et on

rajoute 40 ml de H_2O pure. Ensuite, cette solution est chauffée à 80°C sur la plaque chauffante, les lames y sont alors trempées pendant 10 min. On finit par un rinçage par l'eau pure et un séchage sous argon.

Pour les deux autres oxydes WO_3 et TiO_2, les lames subissent à un traitement thermique (recuit à 450°C pendant 20 min pour le TiO_2 et 400°C pendant 1 heure pour WO_3) puis un décapage par l'acide sulfurique H_2SO_4 (98%) pendant 30 secondes et rinçage par l'eau suivi par un séchage sous argon.

2. 2.2 Préparation des solutions

Comme les acides carboxyliques sont adsorbés par des surfaces d'oxydes natifs, la nature des interactions entre l'oxyde et la tête réactive s'effectue suivant trois processus:

- Une réaction acide-base suivie de la formation d'un sel entre l'anion carboxylate et le cation métallique de surface. C'est le cas de la chimisorption sur le cuivre [90].
- Un transfert d'un proton entre l'oxyde métallique de surface et le groupement carboxylique. C'est le cas de l'aluminium [91].
- Une adsorption sans transfert d'hydrogène (physisorption) comme c'est le cas du silicium [92].

Des études de cinétique d'adsorption montrent que le temps nécessaire pour obtenir une couche hydrophobe augmente lorsque la concentration des molécules en solution diminue [93]. L'influence de la concentration de la solution sur la cinétique d'adsorption dépend aussi du métal sur lequel est formé la monocouche : plus l'affinité du groupement COOH avec l'oxyde métallique (facilité à former le sel) est importante moins la concentration est élevée.

Dans ce travail, nous allons utiliser deux types de molécules qui sont le 4-(4-fluorophenyl) benzoic acid (F-A) et le 4'-methoxy biphenyl-4-carboxylic acid (CH_3O-A), avec A= PPCOOH (Biphényle-COOH) (*Figure 2.26*). Elles ont des moments dipolaires opposés (0.15D pour F-A) et (-2.94D pour CH_3O-A), ces deux molécules sont commercialisées chez Alfa Aesar pour la F-A et chez Aldrich pour la CH_3O-PPCOOH.

On prépare une solution de CH_3O-A dans le dichloro-méthane (DCM) purifié avec une concentration C= 5,4 10^{-4}. On utilise la même concentration pour l'autre molécule F -A.

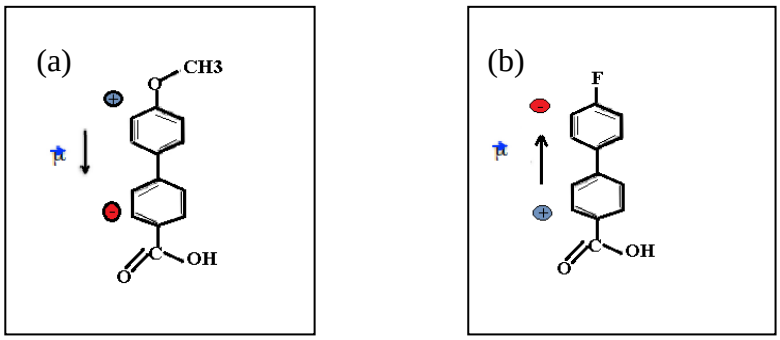


Figure 2.26 : Structure chimique de (a) 4'-methoxy biphenyl-4-carboxylic acid (CH_3O-A) et (b) 4-(4-fluorophenyl) benzoic acid (F-A)

2. 2.3 Greffage des molécules

a) Méthode de trempage (dipping)

C'est la technique la plus utilisée pour greffer des monocouches. Elle consiste à immerger le substrat dans une solution contenant des précurseurs (-COOH…). Les molécules en solution vont alors s'adsorber de manière spontanée sur le substrat. Les lames sont trempées dans la solution pendant 2H pour le ZnO (TiO_2) et 24H pour le WO_3. Finalement, on les rince par le DCM pur pour enlever toutes les molécules libres.

b) Méthode de goutte (drop cast)

Cette méthode consiste à déposer une goutte contenant les SAMs sur une surface bien déterminée, ensuite la laisser jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Pour greffer la CH_3O-A, on met une goutte de 30µl (C=2 10^{-5} mol/L) contenant la molécule (voir Annexe A).
Pour greffer la F-A, on met une goutte de de 30µl (C=1,1 10^{-5} mol/L) contenant la molécule (voir Annexe A).

c) Greffage des SAMs sur les oxydes dans un milieu isotrope

Cette méthode consiste à greffer les molécules sur des nanoparticules dans un milieu isotrope. La méthode est la suivante : on met une quantité de SAM en contact avec les nanoparticules dans le DCM. On laisse ce mélange sous agitation (pendant 2H pour le ZnO (TiO_2) et 24H pour le WO_3). Le mélange est ensuite centrifugé et rincé par le DCM pur. Une poudre est

alors récupérée après séchage. Finalement, on prépare les pastilles Kbr en mélangeant 2 mg de produit récupéré avec 200 mg de Kbr.

2. 3 Elaboration des cellules OPV

Il s'agit de déposer successivement des couches minces de polymère et de contact métallique sur les substrats préalablement traités. L'ordre dans lequel se fait le dépôt ainsi que la nature de l'électrode métallique dépendent fortement de la nature de la cellule s'agissant une cellule régulière ou inversée.

2.3.1 Dépôt des polymères

On prépare une solution de P3HT:PCBM avec une concentration C= 25 mg/ml ce qui correspond à un rapport massique 1:1 dans le chlorobenzène avec l'ajout d'un additif 1,8-*diioctane* (DIO, 3 % en volume)). Cet additif améliore l'interpénétration des domaines PCBM : P3HT [7].

Le dépôt du mélange de deux polymères se fait par spin coating à une vitesse de 1500 tpm pendant 60 secondes. Suivi d'un recuit à 150°C pendant 15 min. Ce recuit permet d'améliorer à la fois la cristallinité des composants et le grossissement des domaines PCBM [94].

Le Dépôt de la couche de PEDOT:PSS se fait par spin coating à une vitesse est égale à 4000 tpm pendant 60 secondes suivi d'un recuit à 140°C pendant 15 min.

2. 3.2 Dépôt des électrodes métalliques

Le dépôt des électrodes se fait par évaporation sous vide. Cette technique concerne le dépôt des métaux et des petites molécules. Il faut que la pression de vapeur du matériau soit largement supérieure à la pression de l'enceinte à vide. Les matériaux se déposent par évaporation sous vide secondaire d'environ 10^{-6} à 10^{-7} mbar avec une épaisseur de l'ordre de 100 nm.

Le système utilisé est constitué d'une unité de pompage formée d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre un vide de 10^{-7} mbar et d'un dispositif de chauffage par effet joule et une microbalance à quartz. On place le métal dans une nacelle en molybdène, la nacelle est chauffée par effet Joule. Le dépôt des couches minces se fait en

trois étapes : la première c'est la production des espèces appropriées par le passage du matériau de l'état solide à l'état gazeux sous vide ($P \prec 10^{-6}$ mbar), deuxièmement le transport des espèces vers le substrat à travers un vide approprié. Finalement la condensation des espèces sur le substrat pour la formation d'un dépôt solide.

2.4 Techniques de caractérisations

L'ensemble des techniques utilisées au cours du travail se divisent en trois catégories :

-Caractérisation spectroscopique

-Caractérisation structurale et morphologique

-Caractérisation électrique, cette dernière concernant la cellule élaborée

2.4.1 Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation en phase (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation en phase (PM-IRRAS) est une technique de caractérisation spectroscopique utilisée pour caractériser un matériau adsorbé sur des surfaces métalliques. Le principe de fonctionnement de cette technique est le suivant : une source infrarouge émet un faisceau monochromatique vers le polariseur. Ce dernier sélectionne un plan de polarisation en éliminant tous les autres. Le faisceau polarisé est transmis au modulateur de phase. Le faisceau modulé en phase est dirigé selon l'angle d'incidence vers l'échantillon. Une partie du faisceau est diffractée et donc perdue, et une partie est réfléchie après absorption à certaines longueurs d'onde qui dépendent de la phase du faisceau et de l'orientation des liaisons, le faisceau est dirigé vers le détecteur (Figure 2.27).

La technique PM-IRRAS combine les trois techniques suivantes [95] :

- la réflectivité en lumière polarisée et sous incidence quasi-rasante (IRRAS)
- la modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations linéaires (p dans le plan d'incidence et s normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photo-élastique.
- le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée, afin d'obtenir les signaux (R_p-R_s) et (R_p+R_s), puis le signal de réflectivité différentielle normalisé :

$$\Delta R/R = (R_p - R_s)/ (R_p + R_s)$$

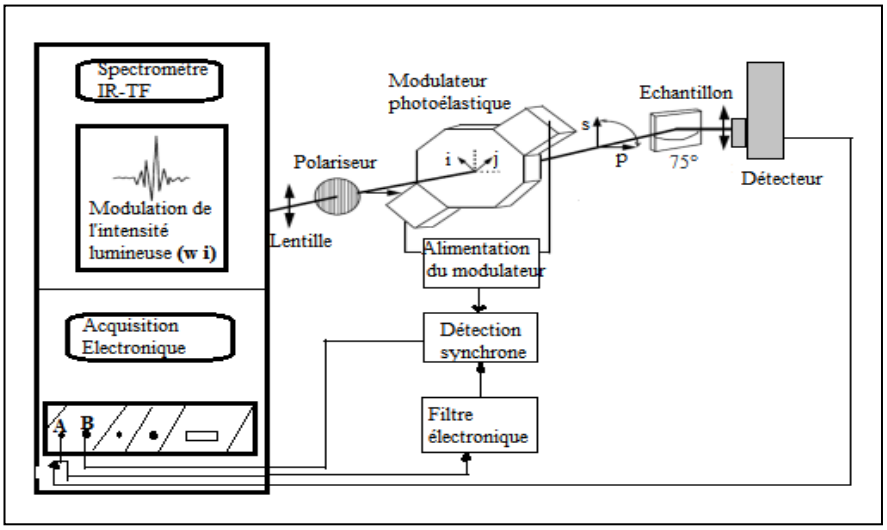


Figure 2.27 : Dispositif expérimental de la technique PM-IRRAS

Cette méthode présente plusieurs avantages, on peut citer:

- le montage optique étant disposé à l'air libre.
- Dans l'expérience IRRAS, l'échantillon est étudié en géométrie par réflexion sous incidence rasante (Typiquement 80 °) (Figure 2.28). La sensibilité de cette méthode peut être améliorée de manière significative en utilisant la technique de modulation de polarisation (PM). En particulier, l'absorption atmosphérique perturbante causée par la vapeur d'eau et de CO_2 est éliminée.
- La technique PM-IRRAS utilise les propriétés de la lumière, en particuliers les différentes absorptions polarisées p- et s- de la lumière, aux grands angles d'incidence. Les couches ultra-minces sur surfaces métalliques interagissent alors avec la fraction p-polarisée de la lumière, mais pas avec la polarisation s-.

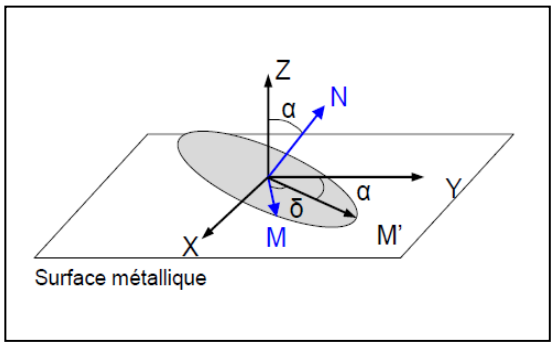


Figure 2.28 : Présentation d'une molécule greffée sur une surface métallique

Pour déterminer l'angle d'orientation α d'une molécule greffée sur une surface métallique, il suffit de comparer les spectres PM-IRRAS aux spectres d'absorbance. Le champ électrique est normal à la surface, les projections des moments dipolaires de transition sur cet axe seront détectées. Donc l'intensité intégrée d'une bande associée au mode vibration i d'une liaison est proportionnelle au produit scalaire du champ électrique $\vec{E}$ et du moment dipolaire$\vec{M}$.

2.4.2 Spectroscopie Infra-Rouge par réflexion totale atténuée (ATR)

La spectroscopie Infra-Rouge par réflexion totale atténuée *(*Attenuated Total Reflectance) est une technique de caractérisation qui nous permet d'identifier les liaisons chimiques d'un matériau. Elle est basée sur le principe optique de la réflexion. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et elle permette d'analyser aussi bien les liquides que les solides.

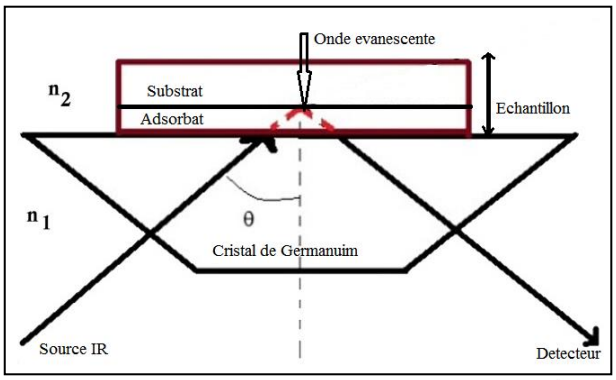


Figure 2.29 : Fonctionnement du dispositif ATR

L'angle d'incidence ainsi que l'angle de réfraction du cristal sont choisis de façon à avoir une réflexion totale à l'interface entre le cristal et le milieu extérieur. Dans cette configuration, dite de Kretschman-Reather [96], une onde évanescente se propage de la surface vers l'extérieur du cristal, assurant une continuité du champ électrique.

Les spectres présentés dans ce travail ont été obtenus en utilisant un accessoire ATR purgé, dans lequel, le faisceau IR est dirigé dans un cristal de germanium (Figure 2.29). Une seule réflexion y est opérée et l'échantillon peut être liquide (solution) solide (poudre) ou sous forme de couche moléculaire adsorbée sur une surface plane. Dans ce dernier cas, une presse sert à plaquer l'échantillon de façon à éliminer la couche d'air entre le cristal et la surface à analyser. Finalement un spectromètre Nicolet 8700 a été utilisé avec un détecteur de type Mercure Cadmium Tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide (Figure 2.30).

Les échantillons solides (surfaces planes ou poudres) sont analysés à l'air. Pour compenser les vibrations de l'eau et du CO_2 de l'air, une référence est nécessaire pour utiliser des conditions similaires à l'échantillon réel : la presse avec la même pression.

Figure 2.30 : Spectromètre Nicolet 8700

2.4.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique qui analyse l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde dans les domaines de l'UV (100-400nm), du visible (400-750nm) et du proche IR (750-1400nm). Cette absorption correspond, en énergie, à des transitions électroniques entre l'état fondamental et des états excités. Le spectre donne l'absorption A en fonction de la longueur d'onde.

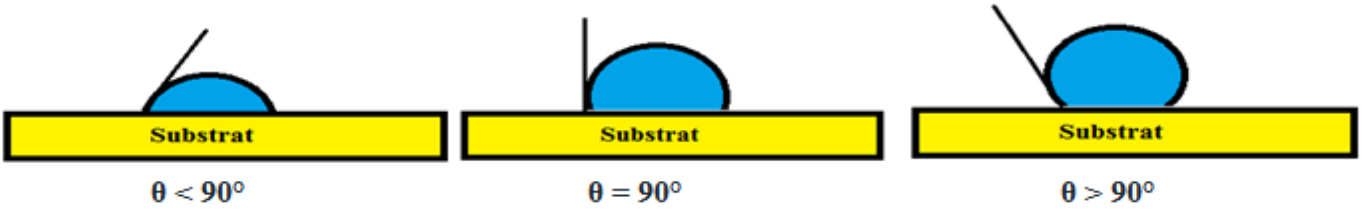
Les spectres ont été obtenus avec un dispositif Varian Cary 500 (Figure 2.31) disposant de lampes en tungstène et en deutérium, d'un monochromateur et d'un détecteur PbS.

Le spectromètre a été utilisé en mode double faisceau avec une référence à deux lames pour l'égalisation de l'intensité des deux faisceaux et le tracé du spectre du film (une lame nue et l'autre avec un film mince du matériau utilisé).

Figure 2.31 : Spectromètre Varian Cary 500

2.4.4 Angle de contact

Les propriétés macroscopiques de mouillage d'un matériau peuvent être aisément déterminées en mesurant l'angle de contact Θ. Le principe consiste à déposer une goutte du liquide déposée sur une surface plane d'un solide ; lorsque Θ est fini, la surface est partiellement mouillée.



Si on utilise l'eau comme liquide de mesure de l'angle de contact, on peut en déduire le caractère hydrophobe ou hydrophile de l'échantillon :

- Si θ < 90° : la surface est hydrophile
- Si θ est proche de 0° : la surface est superhydrophile
- Si θ > 90° : la surface est hydrophobe
- Si θ > 130° : la surface est superhydrophobe

La mesure de l'angle de contact est extrêmement sensible aux conditions expérimentales. Par exemple, la substitution du groupement terminal Y=OH par Y=CH_3 provoque l'augmentation de l'angle avec l'eau (liquide polaire) de 0° à 112° [97]. C'est grâce à cette sensibilité, que la mesure de l'angle de contact fournit des informations détaillées sur l'énergie de surface et la nature de la fonction présentée à l'extrême surface.

Les mesures d'angle de contact sont faites par un appareil automatique Drop Shape Analyzer DSA25 (Figure 2.32). Une caméra prend une image de la goutte déposée sur la surface. Un logiciel de traitement d'image permet de calculer l'angle entre la surface étudiée et la tangente au point de contact goutte/surface.

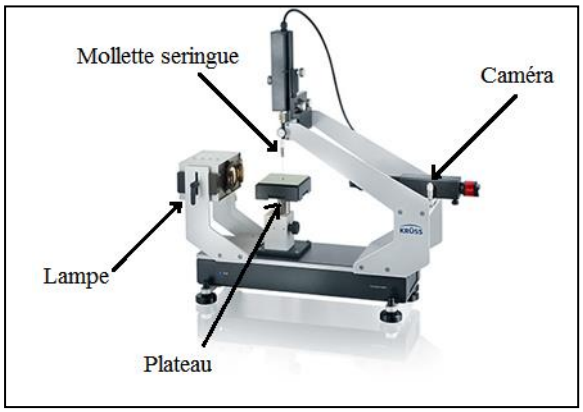


Figure 2.32 : Montage du dispositif de mesure d'angle de contact

Pour la mesure de l'angle de contact, nous avons utilisé deux solvants, l'un polaire et l'autre apolaire qui sont respectivement l'eau et le diiodo-mèthane.

Une goutte de liquide (environ de 0,05 µl) est déposée avec une seringue sur le substrat. L'angle de contact statistique est mesuré à 0,5 s après le dépôt, et une valeur moyenne obtenue à partir de 4 mesures.

Les valeurs de l'énergie de surface ont été déduites à partir des valeurs des angles de contact mesurées avec l'appareil DSA25. Les composantes d'énergie de surface sont calculées par la méthode de van Oss, Good et Chaudhury [98]. En considérant que l'énergie de surface est constituée de deux composantes (dispersive(W^d)et polaire (W^p_{SL}))

$$W_{SL} = W^d_{SL} + W^p_{SL} \qquad ; \quad W^p_{SL} = 2\sqrt{\gamma^p_S . \gamma^p_L}$$

$$W_{SL} = \gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma^d_L . \gamma^d_S} + \sqrt{\gamma^p_S . \gamma^p_L})$$

γ^d_L, γ^p_L , prèsentent les énergies de surface des liquides de référence choisis qui sont l'eau, le diiodométhane (CH_2I_2).

2.4.5 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour étudier la structure et l'organisation d'une couche mince ou bien d'une poudre. Elle permet de déduire les paramètres de maille et le réseau des échantillons de type mono et multicouches déposées sur un substrat.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ.

La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée [99] :

$$\mathbf{2d_{hkl}\sin\theta = \lambda}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

2.4.6 Microscopie Electronique à Balayage MEB

Cette technique est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Les principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont ceux produits par les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X :

- Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons qui possèdent une faible énergie cinétique permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont entrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons qui repartent avec une énergie proche de leur énergie initiale E permettent d'obtenir une image par contraste.

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.33, il est constitué éventuellement d'un canon thermoélectronique Jeol et d'un MEB-FEG Zeiss.

Figure 2.33 : Montage : MEB Jeol à canon thermoélectronique, équipé d'un spectromètre EDX et un MEB-FEG Zeiss (Zeiss SUPRA 40) équipé d'un dispositif de lithographie.

2.4.7 Caractérisation Courant-Tension

Les caractéristiques courant-tension des cellules photovoltaïques à l'obscurité et sous éclairement ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley modèle SMU 2400 piloté par un ordinateur, qui nous permet de choisir la valeur maximale et la valeur minimale de la tension appliquée, le

nombre de points, la valeur limite de courant (compliance), le temps d'intégration, le délai de balayage (sweep delay) et le pas d'incrémentation. Les contacts sur les électrodes (FTO et aluminium) sont assurés par des pointes fixées sur des déplacements micrométriques (Figure 2.34). L'éclairage des cellules se fait par un simulateur solaire dont la puissance initiale est égale à 100mW/cm^2.

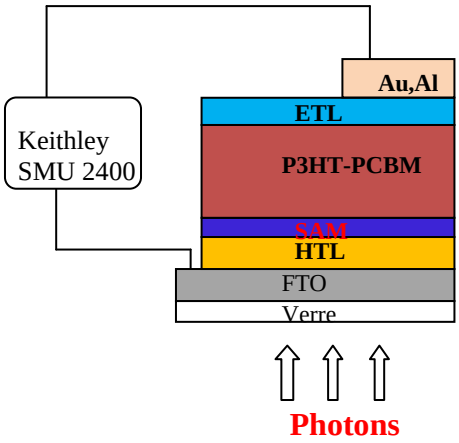


Figure 2.34 : Structure de la cellule élaborée à base de MO_X

Chapitre 3 : Greffage des monocouches auto-assemblées sur des oxydes métalliques de type n

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet des monocouches auto-assemblées SAMs greffées sur des oxydes métalliques MO_X (M=Zn, Ti) de type n sur les performances d'une cellule photovoltaïque organique de type inverse. Dans la première partie nous allons synthétiser des nanoparticules ZnO et contrôler la structure et la morphologie de la couche de ZnO par DRX et MET. Ensuite nous allons caractériser les SAMs par IR pour avoir la structure et l'orientation des dipôles greffés. Finalement, nous finirons par la caractérisation électrique de la structure élaborée à base de ZnO.

Dans la deuxième partie, nous allons étudier et caractériser une cellule inverse à base de TiO_2 compact. Nous allons tester l'effet des SAMs sur cet oxyde, qui est de même type que le ZnO. On pourra vérifier ainsi l'effet de la nature de l'oxyde sur le greffage des SAMs.

3.1 Greffage des monocouches auto-assemblées sur l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est l'oxyde le plus utilisé dans les cellules photovoltaïques (hybrides, organiques). L'insertion de cet oxyde entre la couche active et l'électrode aide du bon fonctionnement de la cellule. Cette couche va faciliter le transport des électrons et bloquer celui des trous. Dans notre travail, nous allons utiliser des nanoparticules de ZnO synthétisées par la voie polyol. Nous traiterons dans cette première partie le protocole de synthèse des nanoparticules ainsi que les caractérisations morphologiques et structurale du film de ZnO.

3.1.1 Synthèse et caractérisations du ZnO

a) Synthèse des nanoparticules du ZnO

Les nanoparticules du ZnO ont été synthétisées par la méthode polyol [100][101], un mélange de l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) (2,1951 g, 0,01 mol), du diéthylèneglycol (98,2 ml) et de l'eau ultra-pure (1,8 ml, 0,1 mol) est versé dans un ballon à trois cols (*Figure 3.35*), le

mélange est alors chauffé au reflux à 180 °C et agité pendant 1 heure, le produit est ensuite centrifugé 3 fois avec de l'éthanol absolu. Finalement la poudre récupérée est dispersée dans l'iso-propanol avec une concentration C_{ZnO} est de 0.1 M.

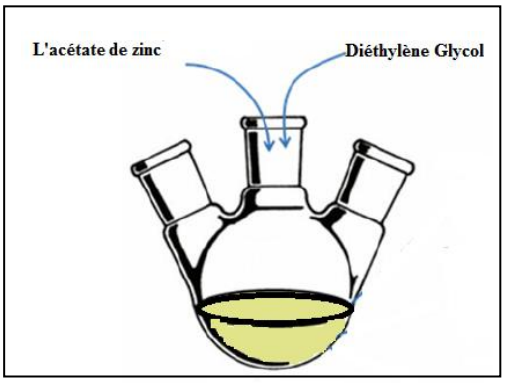


Figure 3.35 : synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode polyol

Le dépôt de la couche de ZnO se fait par spin-coating sur différents substrats (FTO, Au, verre). Les dépôts sont effectués à la vitesse de 6000 tpm pendant 30 secondes. Les couches déposées sont assez homogènes et transparentes.

b) Caractérisations structurale et morphologique du ZnO

Le diffractogramme RX montre la présence de 3 pics majoritaires caractéristiques : le premier pic est situé à 32° (d=2,79), le deuxième est situé à 34°(d=2,63) et le troisième est situé à 36°(d=2,49) (*Figure 3.36*). Ces trois pics correspondent à la structure hexagonale du ZnO avec les paramètres de maille suivants : a=b 3,247, c=5,203 ; α=β 90° et γ=120°. Tous les pics de diffraction trouvés sont similaires à ceux décrits dans la littérature [102][103]. Le premier pic est orienté selon la direction (010), le deuxième selon (002) et le troisième selon (011).

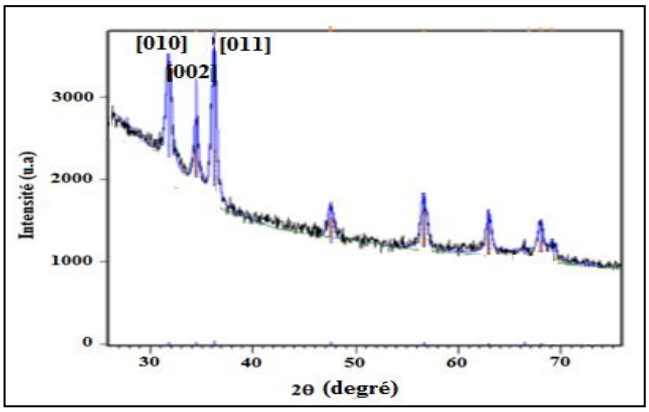


Figure 3.36 : Diffractogramme de RX des nanoparticules du ZnO déposées sur verre

Nous avons aussi déterminé la taille moyenne des nanoparticules du ZnO par microscopie électronique à transmission (TEM) à partir de l'image présentée sur la Figure 3.37. Cette image montre la mono-dispersion de nanoparticules qui font une taille moyenne de 30 nm avec une forme cylindrique.

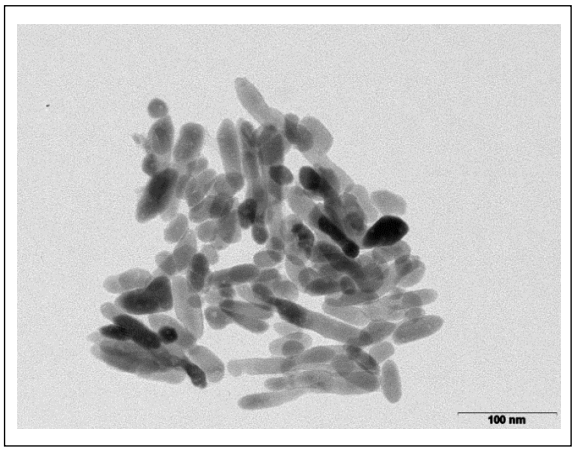


Figure 3.37 : Images TEM des nanoparticules de ZnO

Les couches du ZnO déposées sur les différents substrats (Au, FTO) ont été trempées dans une solution de SAM pendant 2H. Le protocole de fonctionnalisation est décrit dans le chapitre précédent.

3.1.2 Caractérisation des SAMs par IR et angle de contact AC

De nombreuses techniques microscopiques et spectroscopiques permettent la caractérisation des monocouches auto-assemblées (SAM). Dans notre travail, on s'intéresse à la technique infrarouge IR (PM-IRRAS, ATR, Kbr) et à la mesure de l'angle de contact qui étudie la mouillabilité de surface. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'énergie de la surface des substrats fonctionnalisés.

3.1.2.1 Comparaison entre les spectres IR théoriques et expérimentaux des molécules en Kbr

Dans une première étape, on s'intéresse à l'indexation des bandes de transition principales. Cette attribution a été déterminée à l'aide d'une comparaison entre les spectres expérimentaux des molécules dans une pastille Kbr avec les spectres IR théoriques. Ces derniers ont été déterminés par la méthode de calcul DFT.

Une vibration est caractérisée par son moment dipolaire. Il existe trois bandes principales. Par définition, la bande L correspond à la polarisation le long de l'axe, la bande M celle qui est perpendiculaire à la molécule et la bande N correspondant à la polarisation en dehors du plan de la molécule (Figure 3.38).

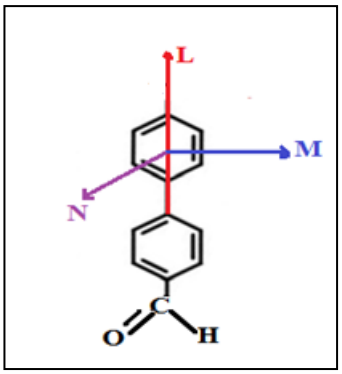


Figure 3.38 : Transitions des bandes principales L, M et N(en dehors du plan phényle)

- Pour la molécule CH_3O-A

En se basant sur le spectre IR théorique déterminé par la méthode DFT, on peut attribuer les bandes principales comme suit :

- La bande d'acide carboxylique COOH situe à 1716 cm^{-1}.
- La bande située à 1589 cm^{-1} correspond à la bande du phényle υ_1 polarisée L.
- La bande du phényle υ_2 polarisée M se situe à 1538 cm^{-1}.
- Pour les basses fréquences, la bande située à 813 cm^{-1} a été attribuée à la bande C-H polarisée N.

La *Figure 3.39* montre une comparaison entre le spectre IR expérimental de la molécule dans une pastille Kbr avec le spectre IR théorique calculé par la méthode DFT. On remarque un décalage de 20 cm^{-1} de fréquence mais aussi une différence notable entre les intensités des bandes.

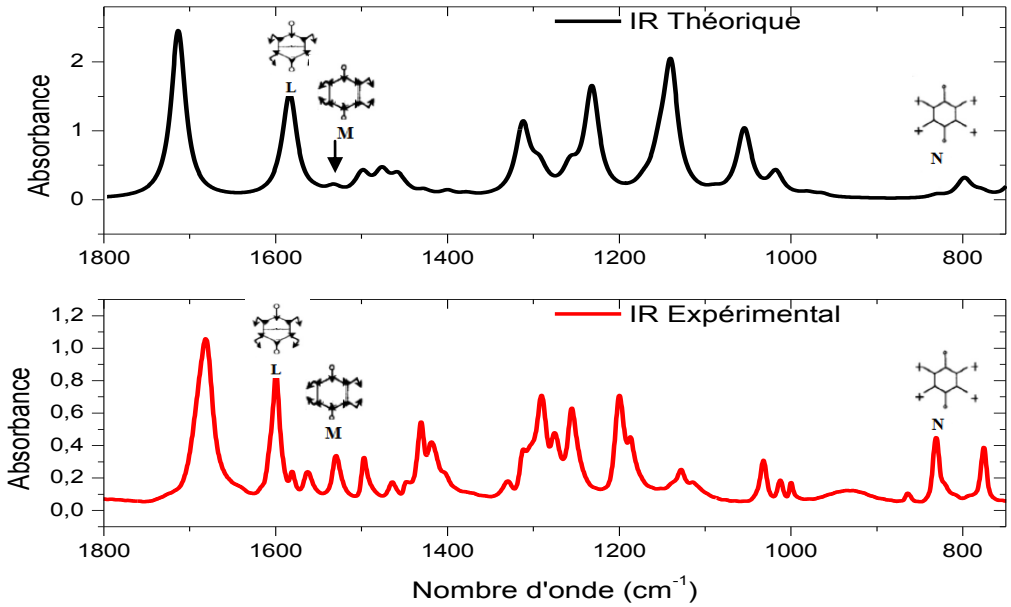


Figure 3.39 : les spectres IR théorique (courbe noir) et expérimental (courbe rouge) de la molécule CH_3O-A

Dans le spectre IR expérimental, la bande situé vers 1530 cm^{-1} est attribuée à la bande υ_2(C=C) polarisée M. cette attribution est due à la variation du rapport L(1606)/M(1525) trouvée ultérieurement dans le spectre de transmission de la molécule adsorbée sur des nanoparticules dans un milieu isotrope.

Le tableau 3.1 montre les attributions des bandes principales expérimentales et théoriques.de la molécule CH_3O-A et de l'anion CH_3O-$PPCOO^-$.

Fréquences Théoriques (cm^{-1})		Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Attribution des bandes et leur polarisation L, M ou N
CH_3O-A	CH_3O-$PPCOO^-$		
1716		1681	υ(C=O) COOH
1589	1594	1599	υ_1(C=C) Phényl (L)
1538	1531	1530	υ_2(C=C)Phényl (M)
1464	1466	1468	$\delta(CH_3)$
1320		1328	υ (OC-OH)
1244	1226	1255	(C-O-CH3)
813	810-793	831	C-H (N)

Tableau 3.1 : Attributions des bandes principales expérimentales et théoriques pour la molécule CH_3O-A et l'anion CH_3OPPCOO-

Le calcul complet de la molécule CH_3O-A avec un cation Mn^+ est en cours. Les valeurs des bandes de carboxylate $\upsilon(COO^-)$ n'ont pas été déterminées car il s'agit d'un anion au lieu de cation. Pour les autres bandes, on remarque qu'elles sont assez voisines de celles trouvées expérimentalement.

- Pour la molécule F-A

De même pour la molécule F-A, en se basant sur le spectre IR théorique de la molécule, on peut déterminer les attributions des bandes principales (*Figure 3.40*). Pour les hautes fréquences, la bande située à 1719 cm^{-1} a été attribuée à la bande d'acide carboxylique COOH. Pour les bandes de phényles, la première bande υ_1 (C=C) est située à 1596 cm^{-1} et polarisée L et la deuxième bande υ_2 (C=C) est située à 1545 cm^{-1} et polarisée M.

Pour les basses fréquences, la bande C-H est située à 810 cm^{-1} et polarisée N.

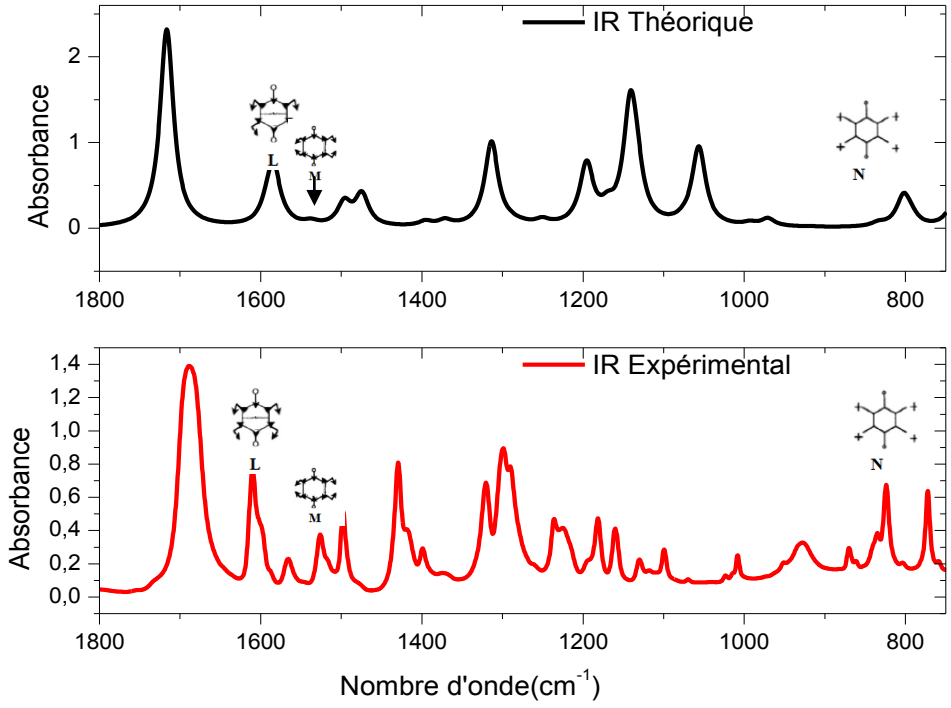


Figure 3.40 : Spectres IR théorique (courbe noir) et expérimental (courbe rouge) de la molécule F-A

En comparant les spectres IR théorique et expérimental de la molécule F-A, on remarque la présence d'un décalage de fréquences alors que l'attribution des bandes reste la même.

Le tableau ci-dessous résume toutes les bandes principales de la molécule F-A et de l'anion F-PPCOO$^-$.

Fréquences Théoriques (cm^{-1})		Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Attribution des bandes et leur polarisation (L, M, N)
F-A	F-$PPCOO^-$	F-A	
1719		1689	υ(COOH)
1596	1586	1609	Phényl $υ_1$ (C=C) (L)
1545	1533	1525	Phényl $υ_2$ (C=C) (M)
1321		1321	υ (OC-OH)
1208	1188	1240	$υ_s$ (C-F)
819	808	835	C-H (N)

Tableau 3.2 : Attributions des bandes principales expérimentales et théoriques de la molécule F-A et de F-$PPCOO^-$

Nous remarquons que l'attribution des bandes principales pour l'anion F-$PPCOO^-$ est assez voisine à celle de la molécule F-PPCOOH.

3. 1.2.2 Caractérisation des SAMs par PM-IRRAS

Nous avons suivi deux procédés de dépôt des SAMs sur des lames d'or recouvertes d'une couche du ZnO. La première se fait par trempage et la seconde par dépôt de goutte. Nous présentons dans cette partie, les spectres PM-IRRAS trouvés relatifs à la méthode de trempage.

- Adsorption de la molécule CH_3O-A

  En comparant le spectre PM-IRRAS de la molécule adsorbée sur ZnO/Au et le spectre de la molécule dans une pastille de Kbr (Figure 3.41), nous remarquons que la molécule s'est greffée avec succès sur la surface de ZnO, puisque la bande attribuée à COOH à 1681 cm^{-1} a quasiment disparue. La fonction acide a évolué vers un anion carboxylate lié au cation métallique Zn (II), ce qui induit l'apparition de deux nouvelles bandes, une large symétrique υ (COO^-) à 1426 cm^{-1} polarisée le long de la bissectrice de l'angle OCO, et une faible asymétrique à 1540 cm^{-1} polarisé perpendiculairement à la direction de polarisation de la bande précédente.

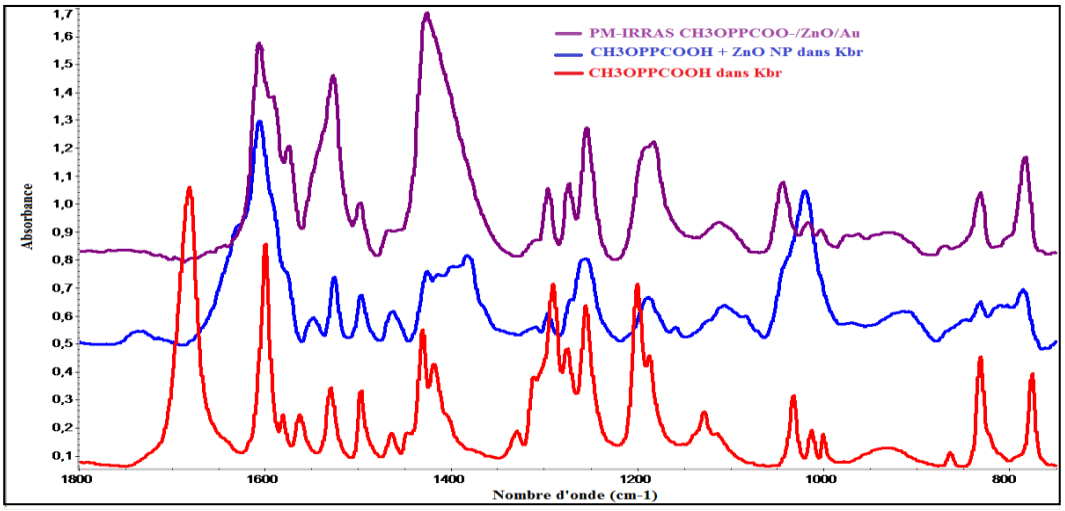


Figure 3.41 : Spectre de PM-IRRAS de CH_3O-A adsorbée sur ZnO/Au, spectre de transmission de la molécule greffée sur les nanoparticules et spectre de transmission de la molécule dans une pastille KBr

Nous notons également le décalage vers le bleu de la bande υ_1 (C = C) du phényl de 1599 cm^{-1} (Kbr) à 1606 cm^{-1}(PM-IRRAS) et un décalage vers le rouge de la bande υ_2 (C = C) du phényl de 1530 à 1527 cm^{-1} (Tableau 3.3). En accord avec la littérature [104], nous assignons la première bande polarisée selon l'axe L de la molécule et la seconde polarisée M perpendiculaire à l'axe de la molécule. On voit clairement que le rapport des aires de deux bandes A (L_{1606}) / A (M_{1527}) n'est pas le même que celui trouvé dans le milieu isotrope et on peut s'attendre à ce que la molécule soit vraiment orientée**.**

Le tableau 3.3 résume les positions des bandes principales et leur polarisation (la bande de phényl υ_1 (L), phényl υ_2 (M), la bande C-H (N), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques $\upsilon(COO^-)$) pour la molécule CH_3O-A.

Echantillon	ZnO /Au	ZnO/Au	ZnO/FTO (ATR)	(ZnO_{NP} + molécule) dans Kbr	Molécule dans Kbr
Méthode de greffage	Trempage	Par goutte	Trempage		
Traitement de surface	RCA	RCA	RCA		
COOH (cm^{-1})					1681-1328
ν_{COO^-}(as) (cm^{-1})	1545	1542	1543	1549	
ν_{COO^-}(s) (cm^{-1})	1426	1424	1426	1425	

Phényl ν_1, (L) (cm^{-1})	1606	1602	1606	1606	1599
Phényl ν_2, (M) (cm^{-1})	1527	1525	1526	1526	1530
C-O-C (cm^{-1})	1255	1255	1254	1256	1255
C-H op, (N) (cm^{-1})	831	829	827	831	831

Tableau 3.3 : Attribution des bandes principales pour la molécule CH_3O-A

- Adsorption de F-A

En comparant le spectre PM-IRRAS de la molécule F-A adsorbée sur la surface ZnO / Au (courbe violette) et le spectre de transmission de la molécule dans une pastille Kbr (courbe rouge) (*Figure 3.42*), on observe que la molécule s'est greffée sur la surface de ZnO, puisque la bande attribuée à COOH et située à 1689 cm^{-1} a quasiment disparue. Nous remarquons l'apparition de la faible bande asymétrique υ (COO-) située à 1546 cm^{-1} et la large bande symétrique vers 1424 cm^{-1}.

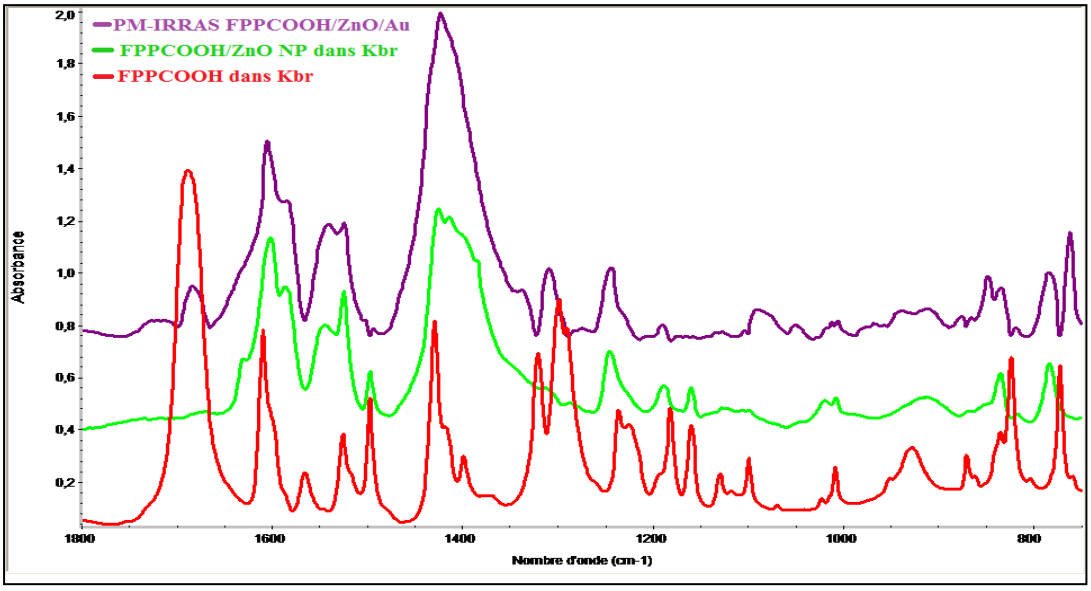


Figure 3.42 : Spectre de PM-IRRAS de F-A adsorbée sur ZnO/Au (courbe violette), spectre de transmission de F-A_ ZnO NP dans KBr (courbe verte) et spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr (courbe rouge)

D'autre part, nous notons également un décalage vers le rouge de la bande υ_1 (C = C) de phényl polarisée L de 1609 à 1603-1605 cm^{-1} et aucun déplacement de la bande du phényl υ_2 (C = C) polarisée M et située à 1525 cm^{-1} (Tableau 3.4). Le tableau 3.4 résume l'attribution des bandes principales et leur polarisation (la bande de phényl υ_1 (L), phényl υ_2 (M), la bande C-H (N), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques $\upsilon(COO^-)$) pour la molécule F-A.

Echantillon	ZnO /Au	ZnO/Au	ZnO/FTO (ATR)	ZnO NP + molécule dans Kbr	Molécule dans Kbr
Méthode du greffage	Trempage	Goutte	Trempage		
Traitement de surface	RCA	RCA	RCA		
COOH (cm^{-1})					1689-1321
νCOO^-(as) (cm^{-1})	1542	1541	1541	1540	
νCOO^-(s) (cm^{-1})	1424	1420	1426	1431	
Phényl ν_1, (L) (cm^{-1})	1605	1605	1605	1603	1609
Phényl ν_2, (M) (cm^{-1})	1525	1525	1526	1525	1525
C-F (cm^{-1})	1244	1246	1239	1243	1240
ϒ CH op, (N) (cm^{-1})	833	833	820	834	824

Tableau 3.4 : Attribution des bandes principales pour la molécule F-A

3.1.2.3 Comparaison entre les méthodes du greffage

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour greffer les monocouches auto-assemblées, soit par immersion dans une solution contenant la molécule pendant 2 heures et un rinçage ensuite par le DCM pur pour éliminer toutes les molécules libres. Soit par goutte (voir annexe), en mettant une goutte sur le film ZnO et en la laissant 2 heures dans un tube fermé pour éviter l'évaporation rapide du solvant et favoriser une cinétique lente de l'adsorption.

- Adsorption de la molécule CH_3O-A

La Figure 3.44 montre une comparaison entre les spectres PM-IRRAS de SAM obtenus par la méthode d'immersion et par la méthode de goutte (Figure 3.43). Pour deux méthodes, on remarque bien la disparition des bandes d'acide carboxylique (1681-1328 cm^{-1}). On observe également l'apparition de deux nouvelles bandes, la première de l'anion carboxylate asymétrique située à 1545 cm^{-1} (pour la méthode de trempage) et à 1542 cm^{-1} (par goutte). La deuxième est celle de l'anion carboxylate symétrique située à 1425 cm^{-1} (par trempage) et à 1426 cm^{-1} (par goutte).

A partir des valeurs $\upsilon_{COO^-}(as)$ et $\upsilon_{COO^-}(s)$, on peut estimer la nature de greffage. La nature de la chimisorption d'un acide carboxylique sur un oxyde métallique dépend fortement de la différence $\Delta(\upsilon_{COO^-})$ [69][70].

En se basant sur les valeurs de $\Delta(\upsilon_{COO^-})$ (=120 cm^{-1} pour le trempage et 116 cm^{-1} par goutte), on constate que la nature de greffage se fait de la même façon. Pour les deux méthodes, les deux atomes d'oxygène se lient symétriquement à deux atomes de Zn^{2+}.

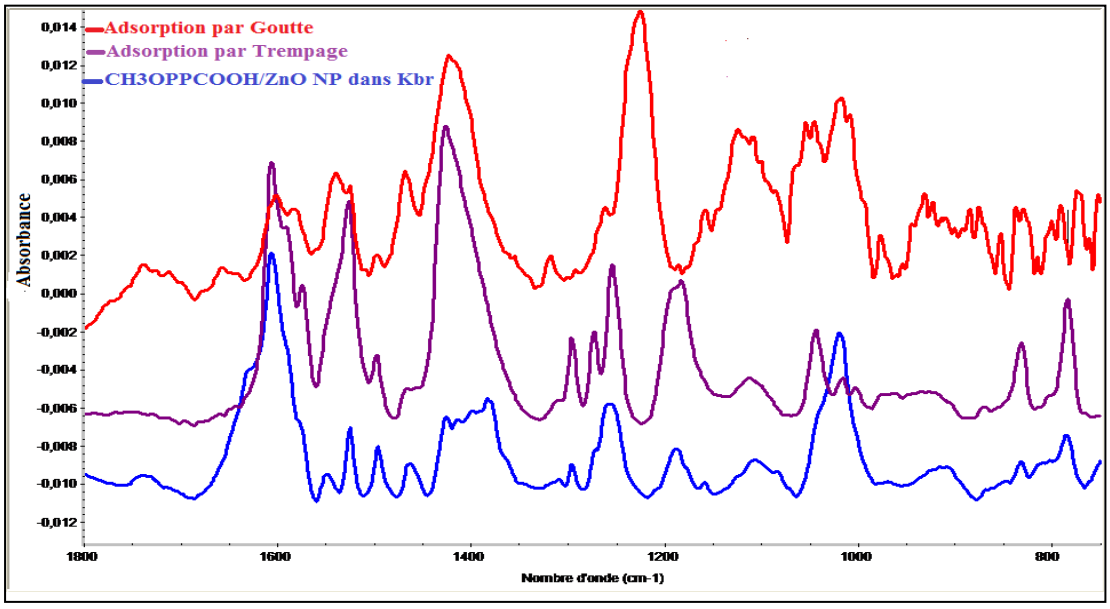


Figure 3.43 : Comparaison entre les méthodes du dépôt des SAMs sur la couche ZnO ; Adsorption par goutte (courbe verte), Adsorption par trempage (courbe violette) et spectre de transmission de la molécule adsorbée sur des nanoparticules ZnO dans un milieu isotrope (courbe rouge)

Pour avoir une idée sur l'orientation de la molécule greffée, nous avons calculé le rapport L/M pour les deux méthodes utilisées. Le tableau (3.5) résume les aires de bandes du phényl (L), phényl (M) et le rapport L/M pour les deux méthodes.

Méthode	Aire (Phényl L)	Aire (Phényl M)	L/M
Par trempage	1.71	1.24	1.37
Par goutte	0.081	0.055	1.45

Table 3.5: Calcul du rapport L/M de la molécule CH_3O-A

La valeur du rapport L/M est presque la même pour les deux méthodes. Donc on conclut que pour cette molécule, la méthode du greffage n'affecte pas l'orientation. Par contre, on observe une variation dans les rapports υ_{as}(COO-)/ υ_s(COO-), on peut dire que la molécule ne se greffe pas de la même façon pour les deux méthodes.

- Adsorption de la molécule F-A

De même que pour la molécule CH_3O-A, on a utilisé deux méthodes du greffage pour la molécule F-A. La Figure 3.44 montre une comparaison entre les spectres PM-IRRAS des SAMs obtenues par la méthode d'immersion et par la méthode de la goutte. Pour les deux méthodes, on remarque que la molécule est bien greffée puisque les deux bandes de COOH disparaissent et les deux carboxylates symétrique (1424 cm^{-1} pour le trempage et 1420 cm^{-1} pour la goutte) et asymétrique (1542 cm^{-1} pour le trempage et 1541 cm^{-1} pour la goutte) apparaissent.

De même pour connaitre la nature du greffage de la molécule F-A, on calcule la différence entre l'anion de carboxylate asymétriques et symétrique. En se basant sur les valeurs de $\Delta(\upsilon_{COO^-})$ (=118 cm^{-1} pour le trempage et 121 cm^{-1} pour la goutte), on peut dire que la nature du greffage se fait de la même façon. Pour les deux méthodes, les deux atomes d'oxygène se lient symétriquement à deux atomes de Zn^{2+}.

Dans la méthode de goutte, on observe que la bande du phényl polarisée M est plus intense que la bande du phényl polarisée L, ce qui conduit à une faible valeur du rapport L/M (voir tableau 3.6). Donc on conclut que pour cette méthode, la molécule est moins bien orientée.

Méthode	Aire (Phényl L)	Aire (Phényl M)	Aire $_L$/Aire $_M$
Par trempage	1.44	0.65	2.215
Par goutte	0.762	0.56	1.36

Table 3.6 : Calcul du rapport L/M de la molécule F-A

En comparant le rapport L/M pour les deux méthodes, on peut estimer que la molécule est mieux orientée avec la méthode de trempage.

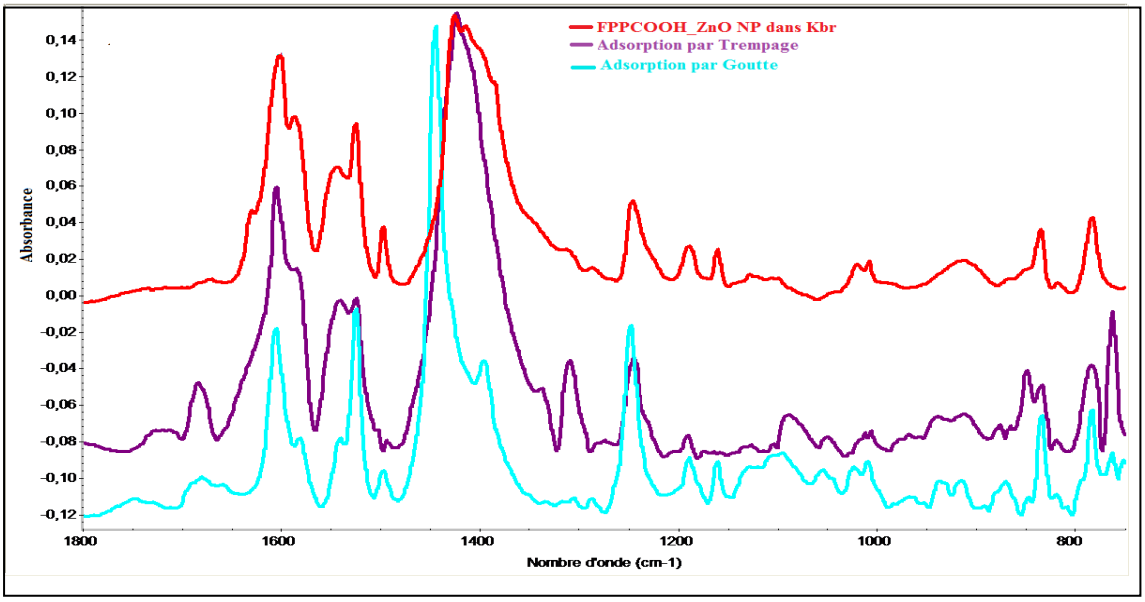


Figure 3.44 Comparaison entre les méthodes du dépôt des SAMs sur la couche ZnO : Adsorption par goutte (courbe bleu), Adsorption par trempage (courbe violette) et spectre de transmission de la molécule adsorbée sur des nanoparticules ZnO dans un milieu isotrope (courbe rouge)

Pour les deux méthodes, on conclut que les molécules sont greffées sur la surface de ZnO. En termes d'orientation, on constate que la CH_3O-A n'est pas orientée dans les deux méthodes. Par contre la F-A est orientée dans le cas de trempage. Cet effet est probablement imputable à la différence de la cinétique du greffage de la monocouche SAM qui est certainement plus lente dans le cas du trempage. Néanmoins, la méthode de la goutte s'est avérée un moyen efficace et plus économique pour le greffage des SAMs.

3.1.2.4 Spectres ATR

Afin de se rapprocher aux substrats utilisés dans les cellules, nous avons effectué une étude par ATR sur des oxydes déposés sur FTO.

- Adsorption de la molécule CH_3O-A

Dans les spectres qui ont été obtenus par IR-ATR (*Figure 3.45*), nous avons noté :

- Dans la région de (1680-1689) cm^{-1}, l'absence de pics -COOH.

- L'apparition de deux nouveaux pics, le premier pic situé à 1540 cm-1 relatif à l'étirement asymétrique de COO^- et le deuxième situé à 1426 cm-1 (relatif à l'étirement symétrique).

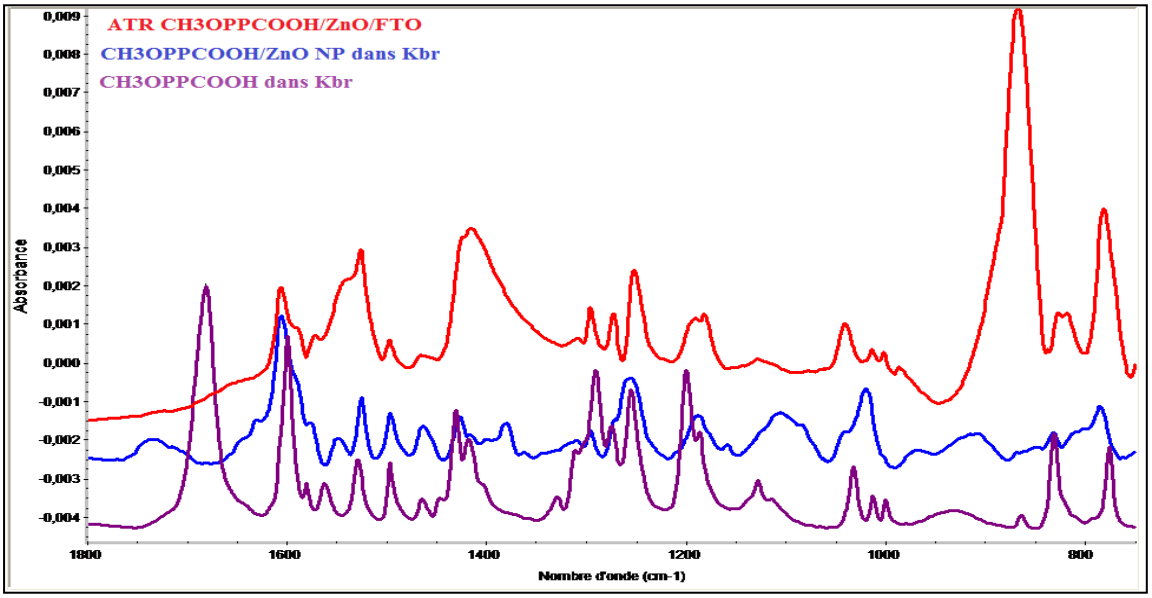


Figure 3.45: Spectre de transmission ATR de la molécule adsorbée sur ZnO/ FTO (courbe rouge), spectre de transmission de la molécule +NP ZnO dans kbr (courbe bleu), (c) spectre de transmission de la molécule neutre dans Kbr (courbe violette)

Nous avons remarqué que les fréquences des bandes principales sont presque les mêmes que celles trouvées dans les spectres de transmission de la molécule greffée sur les nanoparticules dans un milieu isotrope (courbe bleu) et les spectres PM-IRRAS de la même molécule déposée sur l'or (voir tableau 3.3).

- Adsorption de la molécule F-A

La *Figure 3.46* présente les spectres qui ont été obtenus par IR-ATR en comparaison avec les spectres de transmission de la molécule neutre dans kbr et la molécule greffée sur des nanoparticules ZnO dans un milieu isotrope. Nous avons observé l'absence de pics –COOH situé entre (1680-1689) cm^{-1}, nous remarquons aussi l'apparition de deux nouveaux pics, le premier pic situé à 1541 cm^{-1} relatif à l'étirement asymétrique de COO^- et le deuxième situé à 1426 cm^{-1} (relatif à l'étirement symétrique).

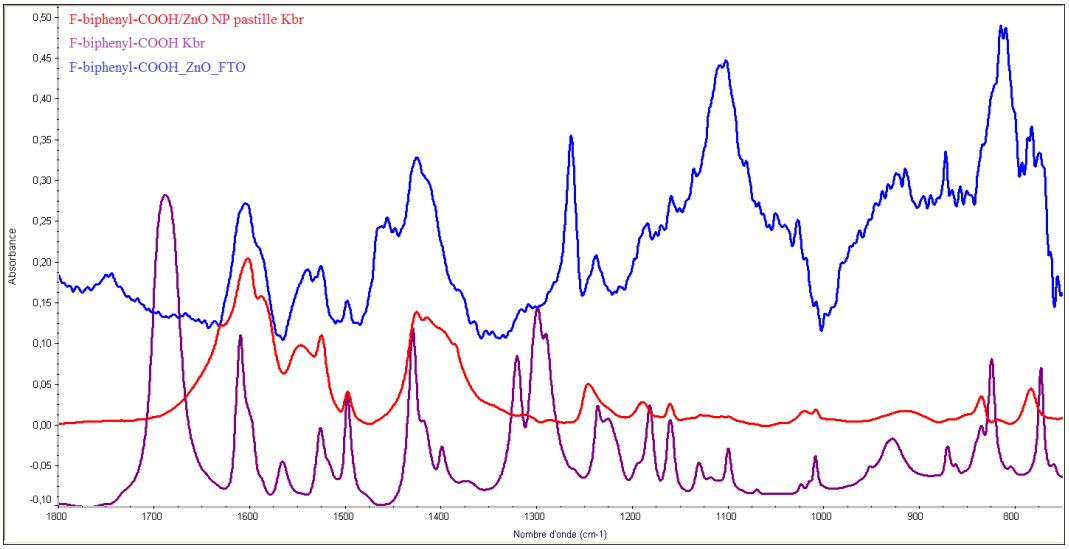


Figure 3.46: Spectre de transmission ATR de la molécule adsorbée sur ZnO/ FTO (courbe bleu), spectre de transmission de la molécule +NP ZnO dans kbr (courbe rouge) et spectre de transmission de la molécule neutre dans Kbr (courbe violette)

Nous constatons que les fréquences de bandes principales sont presque les mêmes que celles trouvées dans les spectres de transmission de la molécule greffée sur les nanoparticules dans un milieu isotrope (courbe rouge) et les spectres PM-IRRAS de la même molécule déposée sur l'or (voir tableau 3.4).

3.1.2.5 Orientation des SAMs

La technique IR nous permet d'avoir des informations sur l'orientation d'une molécule adsorbée sur une surface. Une vibration est caractérisée par son moment dipolaire de transition (MDT)(Figure 3.47). L'orientation des molécules dans le SAM a été estimée à partir d'une comparaison entre leur spectre de PM-IRRAS et le spectre IR de la molécule orientée de manière aléatoire dans une pastille de KBr.

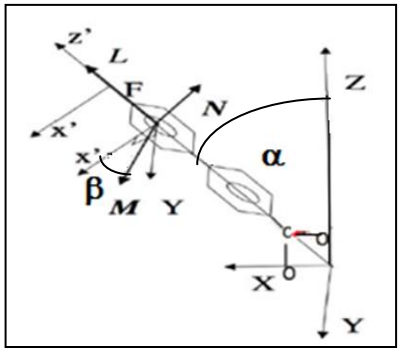


Figure 3.47 : Présentation schématique d'une molécule greffée sur une surface d'oxyde métallique [60]

Les transitions L, M et N correspondent respectivement aux polarisations le long de l'axe de la molécule, orthogonalement à la molécule et dans le plan de la molécule. Les SAMs sont généralement orientées d'un angle α par rapport à la normale afin d'optimiser les interactions de Van der Waals. L'angle β est défini par la rotation du plan moléculaire vis-à-vis du plan vertical contenant l'axe de la chaîne phényle.

Par mesure trigonométrique (voir chapitre2), on obtient :

$$tg\alpha = \frac{1}{\cos\beta}\sqrt{\frac{I_M.A_L}{I_L.A_M}} \quad (1)$$

$$\beta = Arc\ tan\sqrt{\frac{I_N.A_M}{I_M.A_N}} \quad (2)$$

Avec :

$\mathbf{I_N}$, $\mathbf{I_L}$ et $\mathbf{I_M}$ respectivement l'aire des pics à 830, 1606 et 1525 cm-1 dans le spectre PM-IRRAS et $\mathbf{A_N}$, $\mathbf{A_M}$, $\mathbf{A_L}$, les aires correspondantes aux bandes orientées aléatoirement dans le KBr.

Dans le cas où une erreur expérimentale important apparait sur la valeur de β, nous mettons les valeurs de α aussi pour β=45° valeur probablement obtenue dans les molécules de structure en chevron (angle entre les plans des molécules voisin de 90°).

Le tableau 3.7 résume les valeurs de l'angle d'orientation (β) et d'inclinaison (α) pour les deux molécules CH_3O-A et F-A.

	F-A		CH_3O-A			
Méthode du greffage	Par Trempage	Par goutte	Par trempage		Par goutte	
α°(±5°)	**26**	**64**	**76**	48	**79**	46
β°(±5°)	**46**	**50**	**59**	45	**66**	45

Tableau 3.7 : Mesure de l'angle d'inclinaison (α) et l'angle d'orientation (β)

Les valeurs des angles d'orientation présentées dans le tableau 3.7 confirment bien que la méthode d'immersion est la plus efficace pour la molécule F-A. Alors que pour la molécule CH_3O-A, on constate que la molécule n'est pas orientée dans les deux cas.

3.1.2.5 Mesure de l'angle de contact

Dans notre système SAMs/ZnO, les couches formées par les acides carboxyliques sont extrêmement sensibles à certains paramètres tels que le traitement chimique ou physique de la surface, le recuit, le solvant, la concentration et le temps de trempage.

Pour optimiser la formation des monocouches auto-assemblées nous avons utilisé la mesure de l'angle de contact directement après l'adsorption des SAMs. Les valeurs trouvées sont moyennées sur 4 points de mesures sur au moins trois échantillons différents. Pour l'échantillon F-A, l'angle de contact atteint une valeur maximale de 103° ce qui montre que les couches sont bien organisées, ce résultat est similaire à la valeur trouvée dans la littérature pour le cas du fluor [55].

	Angle de contact(°)		Energie de surface (mN/m)			Energie d'adhésion (J/m^2) avec SAM	
	Eau	Diiodo-méthane	Totale	Dispersive	Polaire	P3HT	PCBM
ZnO	47	60	62	45	17		
CH_3O-A	62	52	57	49	8	77	94
F-A	103	45	47	46.6	0.4	69	88

Tableau 3.8 : Mesure des angles de contact et des énergies de surface pour ZnO non traité et ZnO modifié par SAMs

Le tableau 3.8 donne aussi les énergies d'adhésion des SAMs avec le P3HT et le PCBM. On s'attend à une éventuelle structuration du film actif avec un peu plus de PCBM que du P3HT de la coté des SAMs.

3.1.3 Effet des SAMs sur les performances d'une cellule OPV

Dans ce paragraphe, nous présentons l'étude de l'effet de l'orientation et de greffage des SAMs sur la performance de la cellule photovoltaïque. Cette partie est dédiée à la caractérisation électrique des cellules élaborées et à l'interprétation physique des résultats obtenus. La cellule élaborée est une structure inverse de type FTO/ZnO/SAMs/P3HT-PCBM/PEDOT-PSS/Au. Dans cette structure la couche du ZnO fonctionnalisée par des SAMs et déposée sur FTO présente la cathode, cette couche est suivie d'un dépôt du mélange

de deux polymères conducteurs qui forment la couche active. Un film mince de PEDOT-PSS déposé sur la couche active qui a le rôle du transport des trous, ce film est suivi d'un dépôt de l'or comme une électrode métallique.

3.1.3.1 Caractérisation électrique

Nous allons étudier l'effet de SAM des molécules dipolaires greffées sur des oxydes métalliques sur les performances de la cellule élaborée en greffant deux types de molécules ayant des moments dipolaires opposés (*Figure 3.48*). A titre de comparaison, tous les échantillons ont été préparés et analysés dans les mêmes conditions.

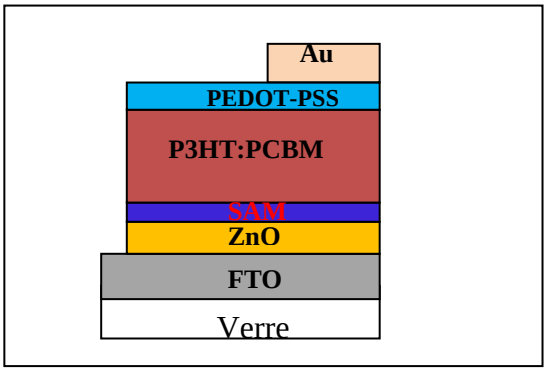


Figure 3.48 : Structure élaborée FTO/ZnO/SAM/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au

- Caractérisation à l'obscurité

La *Figure 3.49* montre la caractéristique J(V) pour les trois cellules étudiées à l'obscurité. Pour les trois cellules (ZnO, CH_3O-A et F-A), on remarque que les trois courbes passent par l'origine avec une allure de diode.

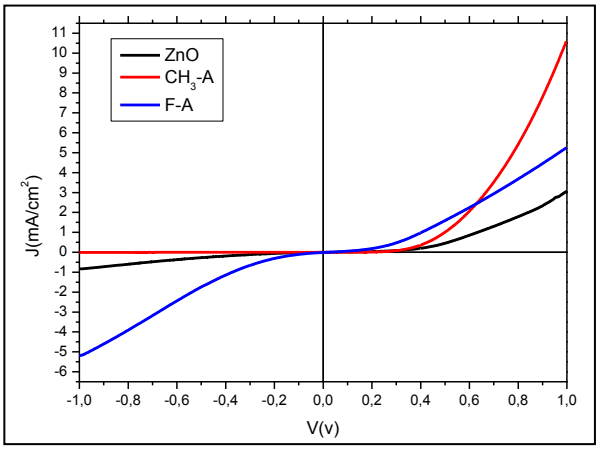


Figure 3.49 : Caractéristiques J(V) des cellules étudiées à l'obscurité pour ZnO (courbe noir), CH_3O-A (courbe rouge) et F-A (courbe bleu).

On remarque que les caractéristiques montrent un caractère rectifiant pour les trois échantillons. Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs du courant traversant les échantillons est assez important (~ mA/cm^2).

Pour interpréter ces courbes et explorer les modes de conduction, nous avons tracé les caractéristiques J(V) avec une échelle logarithmique (*Figure 3.50*).

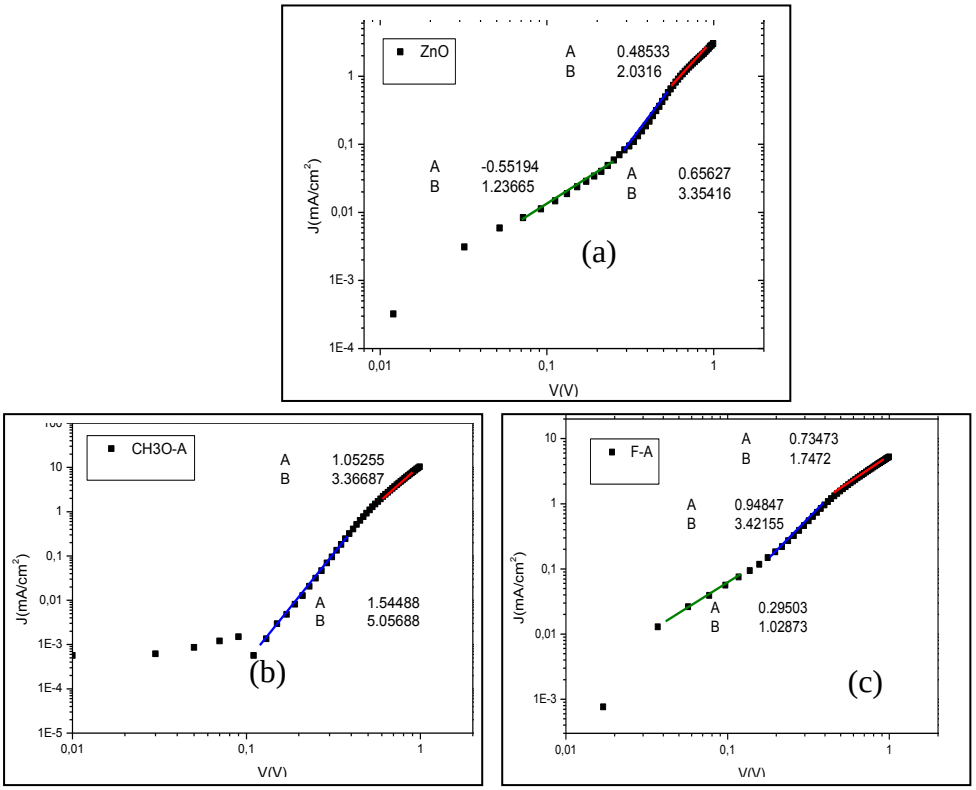


Figure 3.50 : Caractéristiques densité de courant J(V) à l'obscurité pour l'échantillon ZnO(a) CH_3O-A (b) et F-A (c)

On peut aisément noter l'existence des différents régimes de conduction, chacun correspond à une pente déterminée sur la courbe (voir Annexe B).

Nous remarquons dans l'existence de trois régimes de conduction :

- Conduction ohmique : Dans cette région, l'intensité du courant augmente faiblement avec la tension appliquée de façon presque linéaire avec des pentes respectives pour les cellules (ZnO et F-A) de 1,23 et 1,02. Dans ce régime la densité des porteurs à l'équilibre thermodynamique est supérieure à la densité des charges injectées.
- Courant limité par la charge d'espace SCLC : Dans cette région, le courant suit une loi I α V^n avec n proche de 2, ce régime correspond au régime limité par la charge d'espace.

En l'absence de pièges la densité de courant obéit à la loi de Child [17] qui est donné par

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{V^2}{d^3} \quad (3)$$

- Courant limité par les pièges : La présence des pièges dans les matériaux organiques entraîne la diminution du nombre des porteurs libres dans le volume, dans ce cas la densité de courant dépend de la distribution des pièges, et elle est gouvernée par la loi $I \alpha V^n$ avec n>2

Dans cette distribution, la densité de courant reste proche de celle obtenue par la loi de Child :

$$J = \frac{9}{8}\theta\mu\varepsilon\frac{V^n}{d^3} \quad (4)$$

Θ : La fraction des porteurs libres, $\mu\Theta$ exprime la mobilité effective des porteurs

Nous avons représenté sur le tableau suivant les valeurs des pentes correspondant à chaque régime pour les trois cellules étudiées :

En utilisant l'équation (3), on peut calculer la mobilité de porteurs de charges pour les trois échantillons (Tableau 3.9). On remarque une nette augmentation de la mobilité, cet effet pourrait être dû à une meilleure organisation de la couche active induite par la couche de SAM.

Echantillon	Mobilité effective de porteurs μ_{eff} ($cm^2.V^{-1}.S^{-1}$)
ZnO	$0.07\ 10^{-8}$
CH_3O-A	$0.16\ 10^{-8}$
F-A	$0.11\ 10^{-8}$

Table 3.9 : Mobilité effective des porteurs des charges pour les trois cellules.

- Caractérisation Sous éclairement

La *Figure 3.51* présente la caractérisation électrique sous un éclairement avec une lumière blanche de 100 mW/cm^2. Cette lumière incidente du côté de l'électrode transparente (FTO)

est fournie par un simulateur solaire. La caractéristique I(V) est alors effectuée sous un flux constant de lumière correspond à AM1.5.

Comme le montrent cette figure et le tableau (3.10), les valeurs de la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) des cellules avec F-A, ZnO et CH_3O-A sont respectivement de 5,8, 8,7 et 9 mA / cm^2. La structure avec CH_3O-A montre une meilleure valeur de J_{sc} que celle de la structure avec ZnO non traité. Au contraire, la valeur de J_{sc} de la cellule avec F-A est très faible par rapport à la valeur J_{sc} de la structure non traitée par les SAMs.

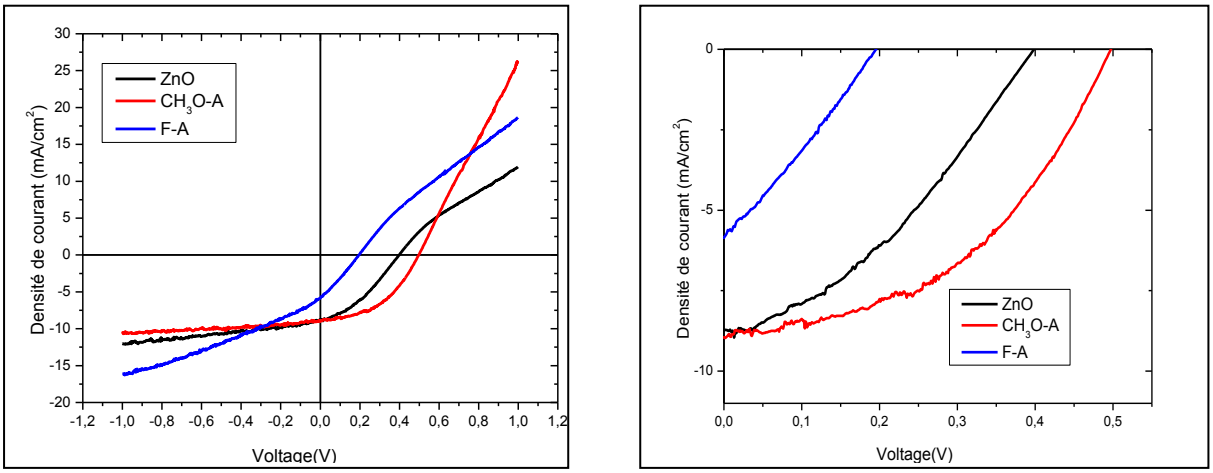


Figure 3.51 : Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules de type inverses sous un éclairage simulé de AM 1,5 G (100mW / cm^2) : ZnO (courbe noir), CH_3O-A(courbe rouge) et F-A (courbe bleu)

On peut remarquer aussi que le facteur de forme est fortement affecté par les SAMs. La valeur du facteur de forme (FF) de la cellule avec F-A est égale à 27%, ce qui est inférieur à celui de la cellule à base de ZnO non traité (35,1%). Alors que le FF de la cellule avec CH_3O-A est de 45%, supérieur à celui de la cellule à base de ZnO.

L'autre fait marquant non indépendant du précédent est le caractère « s-shaped » des courbes I-V qui apparait pour ZnO nu et F-A. Avec ZnO, ce comportement est très probablement une conséquence directe du phénomène de recombinaison des charges libres ou d'un complexe de transfert de charge aux états de surface du ZnO [105]. Les trous atteignant cette interface peuvent se recombiner aisément avec les électrons via les états de surface de ZnO et ce qui induit une perte de performance de la cellule. Ces états de surface liés souvent à des liaisons pendantes peuvent être supprimés par la présence d'une SAM. Bien sur ce phénomène pourrait en principe intervenir aussi avec F-A, ce qui n'est pas le cas. Une autre explication pourrait venir de la mauvaise mouillabilité du film PCBM-P3HT sur FA (tableau 3.8) avec

pour conséquence une inhomogénéité du film avec la génération de larges domaines des 2 composants juxtaposés. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion générale.

Notons que pour la molécule F-A, on observe une résistance R_p plus petite impliquant un courant de fuite assez important (tableau 3.10), ce qui pourrait être expliqué aussi par cette mauvaise mouillabilité conduisant à une couche active plus mince.

Echantillons	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)	R_p(Ω)	R_s(Ω)
ZnO	0.39	8.7	35.10	1,2	1000	150
CH_3O-A	0.50	9	45.03	**2**	1590	100
F-A	0.19	5.8	27.00	0.3	240	150

Tableau 3.10: Paramètres photovoltaïques des cellules avec : ZnO, CH_3O-A et F-A

Une SAM greffée sur un oxyde métallique a deux effets principaux. Le premier effet observé nettement est dû à la présence du dipôle, ce dernier va modifier le travail de sortie de l'oxyde donc, il affecte la valeur de la tension en circuit ouvert V_{OC}. Le deuxième effet est la croissance et structure de la couche active

3. 1. 3. 2 Analyse de l'effet du moment dipolaire sur le travail de sortie du ZnO et le V_{oc}

L'amélioration des performances des cellules PV peuvent être expliquées en termes de modification du travail de sortie de ZnO par la couche dipolaire [106][107] comme l'explique la *Figure 3.52*.

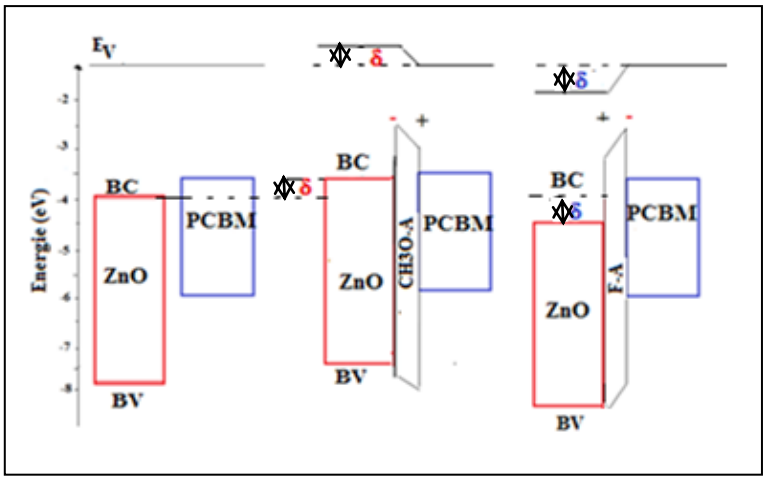


Figure 3.52: Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire

Le meilleur V_{OC} a été obtenu avec la molécule CH_3O-A. Le dipôle final est la somme de deux dipôles opposés. Le premier est dû à la molécule neutre ou le radical $CH_3OPPCOO^{\cdot}$ et le deuxième est induit par le greffage et la formation de (COO^-, ZnO,H^+).

Pour CH_3O-A le dipôle global a priori dirigé -+ de ZnO vers le film actif abaisse le travail de sortie du ZnO, de sorte que la différence entre le LUMO du PCBM et la bande de conduction du ZnO diminue menant à l'amélioration du champ interne et du V_{OC}. Cela explique l'augmentation du rendement de conversion qui passe de 1.2% à 2%.

Pour la molécule F-A greffée sur ZnO, on s'attend à un dipôle orienté +- de ZnO vers le film actif entrainant une diminution importante du V_{OC}.

Pour bien comprendre l'effet du dipôle sur la variation de la valeur de V_{OC}, on va essayer d'établir une relation entre le moment dipolaire et le V_{OC}.

En supposant que la tension en circuit ouvert pour une monocouche est directement proportionnelle à la différence entre les travaux de sortie anodique Φ_a et cathodique Φ_c [108] donnée par l'équation (5) qui prend en compte la densité des charges photogénérées g_a et g_c respectivement à l'anode et à la cathode :

$$V_{oc} = \frac{1}{e}\left(\left(\phi_a - \phi_c\right) + \delta w\right) - \frac{kT}{e}\ln\left(\frac{g_a}{g_c}\right) \quad (5)$$

Où δw est le déplacement d'énergie potentiel dû à une SAM dipolaire greffée sur la surface de l'anode ZnO et il est donné par l'équation suivante [109] :

$$\delta w = \frac{e\Gamma\mu_D}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (6)$$

Avec Γ est la densité surfacique des molécules SAM qui dépend fortement de la nature de la molécule greffée, μ_D est le moment dipolaire de la molécule individuelle, ε_0 est la permittivité du vide et ε est la constante diélectrique relative de la couche SAM qui est supposée être la même pour les deux molécules.

L'équation (5) prend en compte la photogénération aux interfaces anode et cathode. Mais dans notre cas vu qu'il s'agit du BHJ, ce qui conduit à négliger le dernier terme [53], il s'ensuit que la tension de circuit ouvert peut être exprimée plus simplement par l'équation (7):

$$V_{oc} = \frac{1}{e}\left(\left(\phi_a - \phi_c\right) + \delta w\right) \quad (7)$$

Néanmoins, cette relation a des limites à savoir que la V_{oc} ne peut dépasser la différence des valeurs LUMO(P3HT)-HOMO(PCBM), niveaux auxquels sont photogénérés les électrons et les trous dans le film actif.

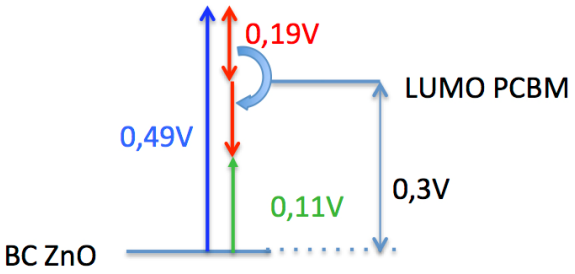
A partir de cette équation et en considérant que pour la cellule non traitée $\delta w=0$, la valeur de la tension de circuit ouvert obtenue par soustraction des travaux de sortie du ZnO (4,65 eV[110]) et du PEDOT (5 eV[111]) ($\phi_{pedot} - \phi_{ZnO}$) est égale à 0,35 eV. Cette valeur est très proche de celle obtenue expérimentalement à partir de la caractéristique I-V sous éclairement et qui vaut 0,39 eV.

La difficulté d'appliquer la formule (6) vient de la méconnaissance de la valeur du moment dipolaire de la molécule greffée. Aussi nos nous sommés aidés de calculs DFT précédents de Cornil et al pour d'acides carboxyliques avec un seul phényle entre la fonction (CH_3O, CN...) et COOH [112]. Nous nous proposons donc d'estimer la variation des travaux de sorties du ZnO par les SAMs greffées (F-A et CH_3O-A), $\delta W_{DFTg,FA}$ et $\delta W_{DFTg,CH3OA}$ (Annexe C), on trouve alors $\delta W_{DFTg,CH3OA}$= -0,49eV et $\delta W_{DFTg,FA}$ = 0,14eV avec des signes opposées car les moments dipolaires des molécules greffées sont bien opposées selon ce calcul. Cela donnerait numériquement des variations de V_{oc}(V) pour les 2 SAMs, égales à celles δW_{DFTg} avec un signe moins, à comparer avec les valeurs expérimentales $\delta V_{oc,CH3OA}$ =0,11V et $\delta V_{oc,FA}$ = -0,2V. (Tableau 3.11).

Bien sur le V_{oc} ne dépend pas que de la variation du travail de sortie mais aussi de la microstructuration entre le P3HT et le PCBM. Globalement et *relativement* l'effet de F-A est (négativement) plus dommageable (0,2/0,14) que celui bénéfique de CH_3O-A (0,11/0,49) par rapport ce qui serait attendu théoriquement au maximum. Et comme nous l'avons déjà, la molécule fluore provoque un mauvais mouillage du film actif dépôt et donc tend aussi à diminuer le V_{oc}. Et donc tout l'effet de la SAM F-A ne se retrouve pas dans la variation δW_{DFTg}.

Pour CH_3O-A, l'effet du dipôle sur le V_{oc} (0.11V) est diffèrent et à priori bien inferieur de celui attendu théoriquement avec nos hypothèses (0,49V). Un effet dipolaire de 0,3eV (ou 0,3V), différence entre la BC du ZnO et La LUMO du PCBM, serait idéal pour obtenir l'alignement entre le ZnO et la BC du PCBM ; En fait, même si les données de la littérature sur cette question manquent, il est envisageable de penser qu'un effet de dipôle trop important qui ferait "dépasser " vers le haut l'alignement des niveaux (fig 3.52) , va avoir un effet contraire en créant une barrière au passage des électrons dans notre cas de 0,49-0,3=0,19eV et donc diminuer le V_{oc} par rapport au 0.3V optimum. Nous serions tenter de dire

que cette valeur de 0,19eV va diminuer d'autant le V_{oc} et amènerait à δV_{oc} (SAM-ZnO) égal à 0,49-0,3= 0,11V, soit une valeur semblable à celle expérimentale.



Remarque : Cette concordance toutefois ne doit pas faire oublier que la comparaison directe δV_{oc} (SAM -ZnO) expérimental avec la valeur calculée δW_{DFTg}, (SAM-ZnO) suppose que le $V_{oc\ exp}$ du ZnO (ou son travail de sortie) est bien celui pour ZnO nu ce qui n'est pas évident car ce dernier nu peut se contaminer à l'air à la différence des substrats SAM/ZnO.

	$\delta W_{DFTg,}$ (SAM-ZnO) (eV)	δVoc (SAM-ZnO) max en valeur absolu semi-calculé (V)	δVoc(SAM-ZnO) Exp (V)
ZnO	0	0	0
CH_3O-A	-0,49	0,49	0,11
F-A	0,14	-0,14	- 0,2

Tableau 3.11 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales du Voc pour les ZnO nu et ZnO modifié par des SAMs

En conclusion, l'effet dipolaire est manifeste avec les SAMs et confirme l'effet important du dipôle dans la modification de la valeur de V_{OC} ; probablement et en comparant avec les données de la littérature, un autre effet limiterait l'effet électronique à savoir des effets de structuration-mouillage du film actif.

3.1.3.3 Détermination de la densité effective du photo-courant J_{Ph}

La densité effective du photo-courant J_{Ph} est donnée par la relation suivante :

$$J_{ph}=J_L-J_D$$

Où J_D est la densité de courant à l'obscurité et J_L est la densité de courant sous éclairement. J_{ph} est tracé généralement en fonction de la tension effective $V_{eff}=V_0-V$ avec V est la tension appliquée et V_0 est la tension de compensation $J_{ph}(V_0)=0$.

En observant les courbes représentant la variation du photo-courant en fonction du potentiel effectif dans les trois cas (*Figure 3.53*), on peut remarquer qu'aux fortes tensions appliquées, qui correspondent à un champ électrique appliqué assez fort, il y'a une saturation du photo-courant pratiquement à la même valeur indépendamment de la nature du traitement de surface. Ce comportement n'est pas surprenant puisque la photo-génération de charges dans les structures du type BHJ provient essentiellement du volume (bulk) qui se trouve être voisin pour les trois échantillons. Par contre aux faibles valeurs du champ effectif, on observe un écart significatif entre le comportement des cellules fonctionnalisées et la cellule sans SAM. Dans ce cas, les couches SAM se comportent comme un « centre ionisant » qui de part le champ électrique permanent qui y règne favorise la dissociation des excitons d'où le comportement « linéaire » du photo-courant aux champs très faibles.

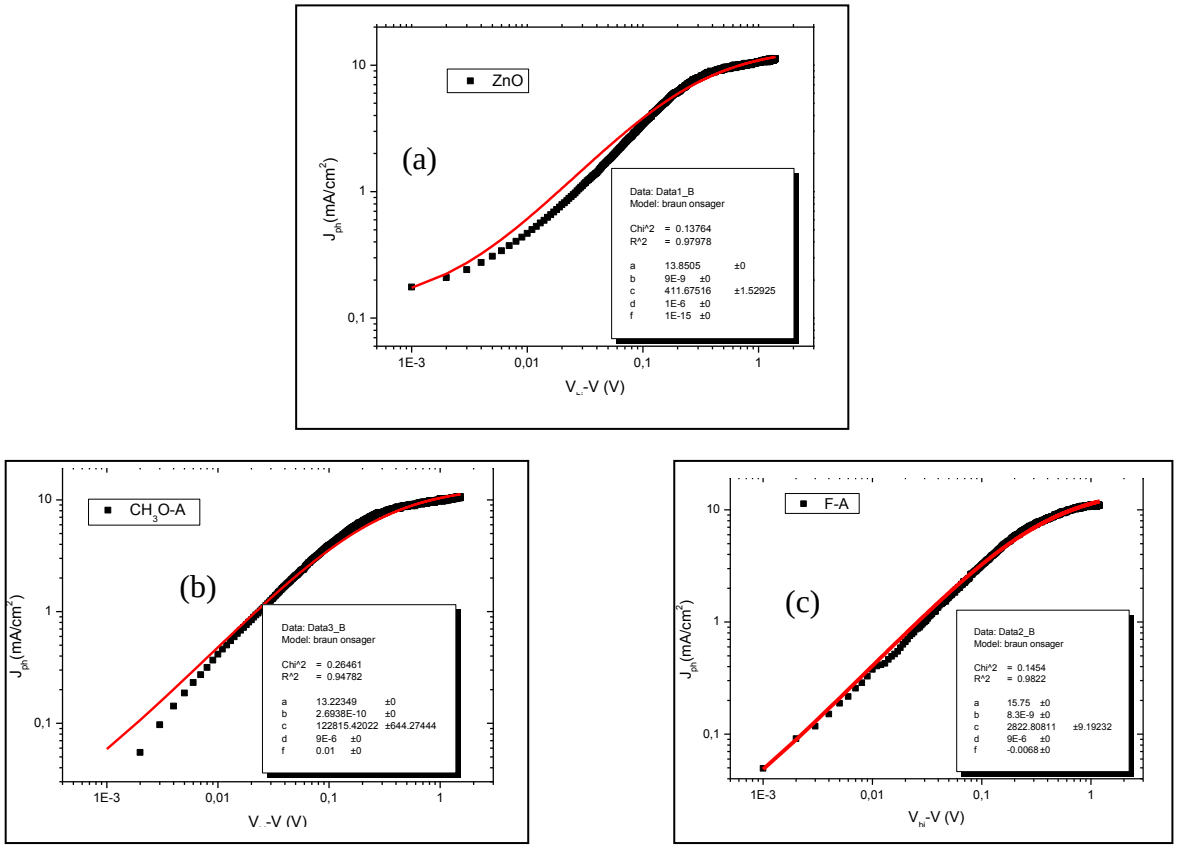


Figure 3.53 : caractéristiques $J_{Ph}(V)$ des cellules étudiées : (a) ZnO , (B)CH_3O-A et (c) F-A en fonction de la tension effective. La ligne rouge représente le photocourant calculé théoriquement à partir de l'équation (13)

Si on suppose que la densité totale de photocourant résulte de la contribution algébrique de photocourant en volume J_{ph}(BHJ) et celui lié à la couche dipolaire $J_{ph,SAM}$. Alors on peut écrire :

$$J_{ph} = J_{ph,BHJ} + J_{ph,\,SAM} \qquad (10)$$

Puisqu'on a une couche active (P3HT:PCBM) voisine pour les trois cellules, la densité de photocourant $J_{ph,BHJ}$ doit etre aussi voisine et par conséquent la différence est due majoritairement au deuxième terme $J_{ph,SAM}$.

D'après la théorie de Braun-Onsager [113], la paire e-h liée appelée complexe de transfert de charge (CT) (formée après la dissociation d'un exciton à l'interface donneur-accepteur) peut se recombiner à l'état fondamental avec une constante de vitesse k_f. Cette paire peut se séparer en porteurs libres avec une constante de vitesse k_d dépendante du champ électrique E et de la température T. Le taux de décroissance (k_f) est dominé par la recombinaison non radiative assistée par les phonons. Une fois la paire séparée, les porteurs de charge peuvent à nouveau former une paire liée avec une constante de vitesse k_R. Ces paires liées peuvent se dissocier de nouveau pour redonner des charges libres. Par conséquent, seuls les états de transfert de charge à vie longue agissent comme un précurseur pour les porteurs de charge libres.

$$\begin{array}{ccc} CT & \underset{k_f}{\overset{k_d}{\leftrightarrow}} & D^+ + A^- \\ {\scriptstyle k_r}\downarrow & & \\ DA & & \end{array}$$

Si on applique le modèle de Braun-Onsager dans lequel le photocourant $J_{ph\ BHJ}$ [114] , s'écrit sous la forme suivante :

$$J_{ph,BHJ} = eG(E)L \quad \text{Avec} \quad G(E) = G_{\max}P(E) \qquad (11)$$

Où P(E) est la probabilité de dissociation de l'exciton transfert de charge photogénéré qui s'écrit sous la forme :

$$P(E) = \frac{k_d(E)}{k_d(E) + k_f}$$

Avec $k_d(E) = k_R \dfrac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{E_B}{k_b T}} \left[1 + H(E)\right] \quad ; H(E) = \dfrac{e^3}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r (k_b T)^2} E$

H(E) représente la fonction de Bessel

On pourra donc écrire le photocourant de volume $J_{ph\ BHJ}$ comme suit :

$$J_{ph,BHJ} = eG_{\max}L \frac{b(1+cV)}{\left(b(1+cV)+d\right)} = a\frac{b(1+cV)}{\left(b(1+cV)+d\right)} \qquad (12)$$

Avec :

$$\begin{cases} a = eG_{max}L \\ E = \dfrac{V}{L} \\ k_R = \dfrac{e\mu}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \\ b = \dfrac{3e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a^3} e^{-\frac{E_B}{k_b T}} \\ c = \dfrac{e^3}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_b^2 T^2 L} \\ d = k_f \end{cases}$$

Où

e est la charge élémentaire, G_{max} est le taux de génération maximale des porteurs de charge libre, L est l'épaisseur de la couche active, μ est la mobilité des porteurs de charge, ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la permittivité relative, a est le rayon du Bohr, E_B est l'énergie de liaison de l'exciton et K_b est la constante de Boltzmann

En utilisant les équations (10) et (12), le photocourant total s'écrit sous la forme suivante

$$J_{ph} = a\frac{b(1+cV)}{b(1+cV)+d} + f \qquad (13)$$

Avec $J_{ph,SAM} = f$

La *Figure 3.53* montre l'ajustement de la courbe du photocourant effectif calculé ($J_{ph} = J_{ph,BHJ} + f$, courbe rouge) en fonction de la tension effective par le modelé théorique de Braun-Onsager. En prenant comme valeurs initiales et fixes du fit celle calculées par les formules de a, b, c, d ; les valeurs de a b c d sont progressivement libérées pour donner les valeurs optimales de tous les paramètres y compris *f*.

Les calculs décrivent de manière cohérente la forte dépendance du photocourant en fonction du champ électrique effectif. Un écart persistant est néanmoins observé pour CH_3O-A qui pourrait avoir comme origine une diminution de recombinaisons à l'interface avec ZnO montrant ainsi une amélioration possible du modèle auquel un terme dépendant du champ pourrait être ajouté.

Le tableau ci-dessous montre les valeurs de la constante f obtenue à partir de l'équation (13), dans le cas du ZnO, on trouve une valeur de $f=10^{-15}$ qui tend vers 0. Ce qui donne une densité de photocourant totale J_{ph} égale à $J_{ph,BHJ}$.

Echantillon	f (mA/cm^2)
ZnO	10^{-15}~0
CH_3O-A	0,01
F-A	-6,8 . 10^{-3}

Tableau 3.12 : Densité du photocourant des SAMs

En se basant sur ces valeurs, on peut confirmer notre hypothèse selon laquelle la densité du photocourant résulte de la somme de deux termes l'un dû à couche active et l'autre dû à la couche dipolaire :

$$J_{ph,} = J_{ph,BHJ} + J_{ph,SAM}$$

En conclusion, le modèle de Braun-Onsager décrit correctement le courant photogénéré à condition d'y ajouter un terme supplémentaire du à la SAM, positif pour CH_3O-A et négatif pour F-A. Cet ajout traduit l'influence du champ électrique dû à la SAM sur la dissociation des excitons en charges libres.

3.1.4 Conclusion

La disparition de la bande d'acide carboxylique et l'apparition des bandes symétriques et asymétriques nous confirment le greffage de deux molécules (CH_3O-A et le F-A). Nous avons montré en calculant les angles d'inclinaison que la molécule F-A est bien mieux orientée et organisée que la molécule CH_3O-A. Ce qui pourrait s'interpréter par le fait que le groupe terminal CH_3O occupe plus d'espace que le fluor F, avec de faibles interactions entre methoxyl probablement en libre rotation.

Le sens du dipôle affecte notablement la valeur du potentiel à circuit ouvert V_{OC}. Le dipôle créé par la molécule CH_3O-A bien dirigé -+ de l'oxyde vers le donneur (PCBM) a comme effet d'aligner les niveaux d'énergie. Ce qui donne un abaissement du travail de sortie du ZnO et évite une perte d'énergie inutile des électrons. Nous avons aussi observé une amélioration de la valeur J_{sc}, Cette amélioration d'après notre modèle serait due à la photogénération efficace induite par la dissociation des excitons photogénérés avec la couche dipolaire de la SAM CH_3O-A.

Pour la molécule F-A, le dipôle créé à l'interface est dirigé +- de l'oxyde vers le donneur. Ce dipôle augmente l'écart entre les niveaux (entre la bande de conduction de ZnO et le niveau LUMO de PCBM), ce qui mène à une augmentation de travail de sortie de ZnO, par la suite l'électron perd plus d'énergie pour arriver à la bande de conduction de ZnO. Ce qui nous donne une diminution du rendement par rapport au rendement de la cellule à base de ZnO non traité. Néanmoins, pour F-A, un effet de structuration du film actif pourrait contribuer aussi aux valeurs électriques.

Dans la partie suivant, on va tester un autre oxyde très utilisé et commercial de même type n que le ZnO, l'oxyde de titane (TiO_2) sur lequel on greffe les deux molécules utilisées précédemment.

3.2 Greffage des SAMs sur l'oxyde de Titane TiO_2

3.2.1 Caractérisation des SAMs

La couche de TiO_2 compact déposée sur FTO est un film mince commercialisé de chez Solaronix d'épaisseur égale à 40 nm. Avant de greffer les SAMs, cette couche subit un traitement thermique à 450°C pendant 20 min. Ensuite la couche est trempée dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (98%) pur pendant 30 secondes. Le greffage de deux molécules CH_3O-A et F-A sur la couche de TiO_2 se fait par la méthode d'immersion et avec les même paramètres utilisés pour la couche de ZnO.

- Adsorption de CH_3O-A

La Figure 3.54 montre une comparaison entre le spectre ATR de la molécule CH_3O-A adsorbée sur une couche de TiO_2/FTO avec le spectre de transmission de la molécule dans Kbr. On observe bien que la bande υ(COOH) a quasiment disparue avec une apparition de deux nouvelles bandes $\upsilon(COO^-)$ symétriques (située à 1419 cm-1) et asymétriques (située à 1540 cm-1). Par conséquent, la molécule CH_3O-A est bien greffée sur la couche de TiO_2. On observe la présence du décalage vers le bleu de la bande phényle L et un décalage vers le rouge de la bande M.

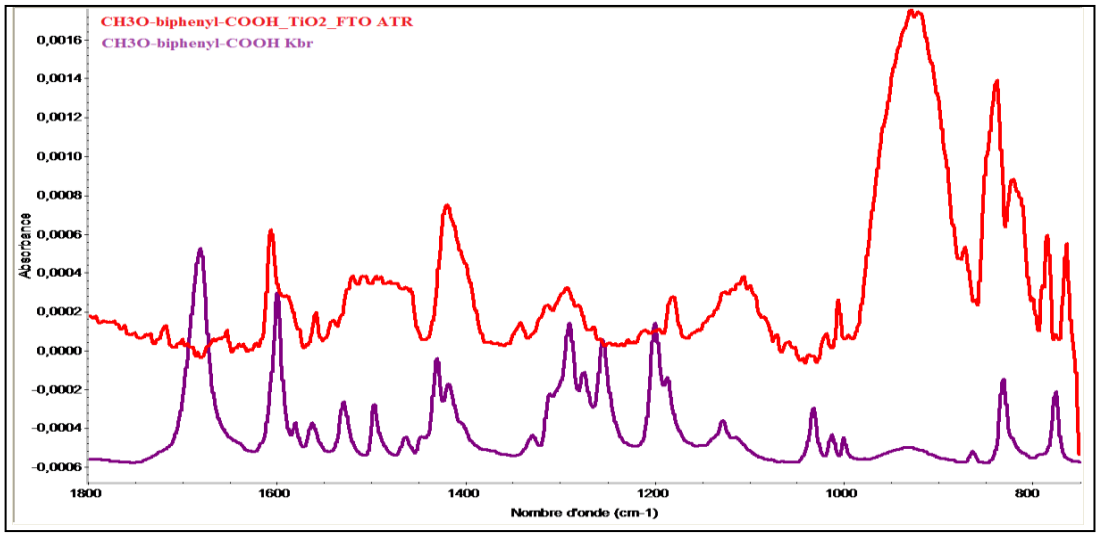


Figure 3.54 : Spectre d'ATR de CH_3O-A adsorbé sur TiO_2/FTO b : spectre de transmission de la molécule CH_3O-A dans Kbr

La différence $\Delta(COO^-)$ nous permet d'avoir une idée sur la nature du greffage entre le carboxylate et la surface de l'oxyde métallique. Dans notre cas, $\Delta(COO^-)$= 121 cm^{-1}, les deux atomes d'oxygène de l'acide se lient presque symétriquement à deux atomes de Ti^{2+} surface.

Le tableau 3.13 résume les fréquences des bandes principales et leur polarisation (la bande de phényle υ_1 (L), phényle υ_2 (M), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques $\upsilon(COO^-)$) pour la molécule CH_3O-A.

Echantillon	TiO_2/FTO (ATR)	Pastille Kbr de la molécule
COOH (cm^{-1})		1681
νCOO^-(as)(cm^{-1})	1540	
νCOO^-(s)(cm^{-1})	1419	
Phényle ν1, (L) (cm^{-1})	1606	1599
Phényle ν2, (M) (cm^{-1})	1520	1530

Tableau 3.13 : les attributions des bandes principales.

- Adsorption de la molécule F-A

La Figure 3.55 montre une comparaison entre le spectre d'ATR de la molécule F-PPCOOH adsorbée sur une couche de TiO_2/FTO avec le spectre de transmission de la molécule dans Kbr. La disparition de la bande υ(COOH) et l'apparition deux nouvelles bandes : la bande υ(COO^-) symétrique (située à 1425 cm^{-1}) et asymétrique (située à 1546 cm^{-1}) confirment bien le greffage de la molécule sur la couche TiO_2.

La différence Δ(COO^-) nous permet de nous renseigner sur la nature de greffage entre le carboxylate et la surface de l'oxyde métallique. Dans notre cas, Δ(COO^-)= 121 cm^{-1}, les deux atomes d'oxygène de l'acide se lient presque symétriquement à deux atomes de Ti^{2+}.

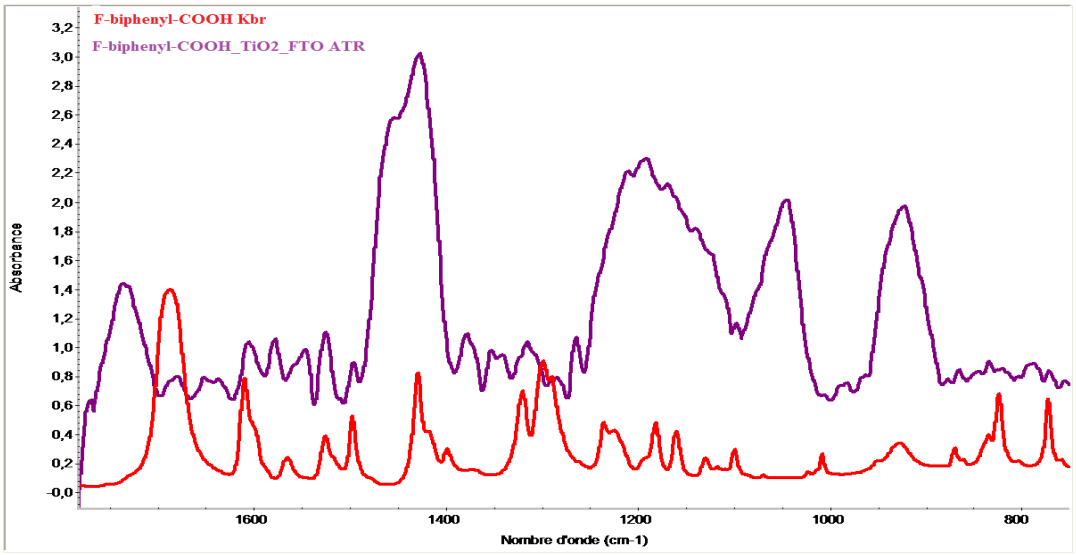


Figure 3.55 : Spectre d'ATR de F-A adsorbé sur TiO_2/FTO b : spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr

Le tableau 3.14 résume les positions des bandes principales et leur polarisation (la bande de phényle υ_1 (L), phényle υ_2 (M), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques υ(COO^-)) pour la molécule F-PPCOOH.

Echantillon	TiO_2/FTO (ATR)	Pastille Kbr de la molécule
COOH (cm^{-1})		1689
νCOO^-(as) (cm^{-1})	1546	
νCOO^-(s) (cm^{-1})	1425	

Phényle ν1, (L) (cm^{-1})	1605	1609
Phényle ν2, (M)(cm^{-1})	1525	1525

Table 3.14 : Attribution des bandes principales pour F-A

On conclut que les deux molécules sont greffées avec succès sur la couche de TiO2, cela est confirmé par la disparition de la bande de l'acide carboxylique et l'apparition de nouvelles bandes de carboxylate symétriques et asymétriques. Pour cet oxyde, on n'a aucune idée sur l'orientation des molécules puisque les spectres IR sont faits par la technique ATR.

On passe maintenant à la partie élaboration et caractérisation électrique pour voir l'effet de SAMs greffées sur ZnO.

3.2.2 Caractérisation électrique

Ce paragraphe est dédié à la caractérisation électrique des cellules élaborées et à l'interprétation physique des résultats obtenus. La cellule élaborée est une structure inverse de type FTO/TiO_2/SAMs/P3HT-PCBM/PEDOT-PSS/Au. Dans cette structure la couche du TiO_2 fonctionnalisée par des SAMs sera polarisée négativement sous éclairement dans la cellule. Un mélange de deux molécules semi-conductrices forme la couche active (P3HT-PCBM). Un film mince de PEDOT-PSS déposé sur la couche active qui a le rôle du transport des trous, ce film est suivi d'un dépôt de l'or comme une électrode métallique.

Nous allons étudier l'effet de SAM sur les performances de la cellule. A titre de comparaison, tous les échantillons ont été préparés et analysés dans les mêmes conditions. Les courbes sous obscurité sont dans l'annexe B.

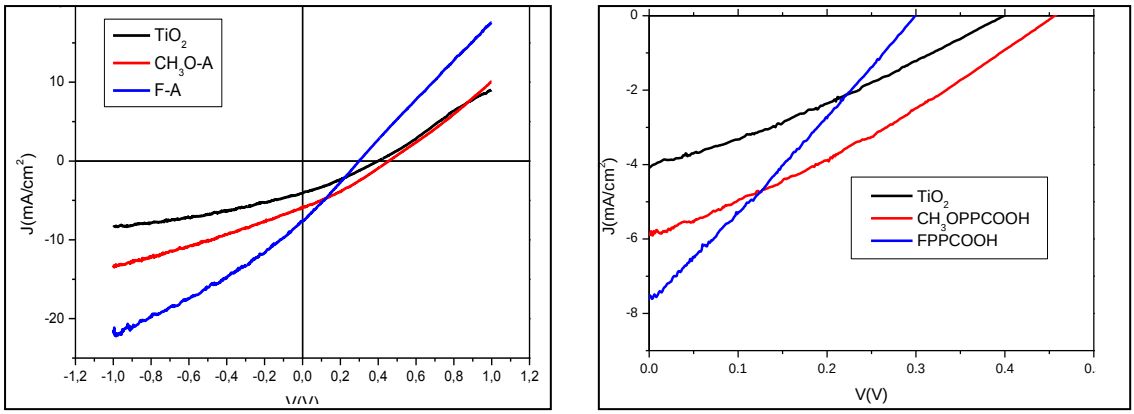


Figure 3.56 : Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules de type inversé sous un éclairage simulé à 100 mW/cm^2 : TiO_2, CH_3O-A et F-A

Les courbes montrent des facteurs de forme plus faibles qu'avec ZnO ainsi que une forme en S pour F-A de nouveau (mais pas pour TiO_2 seul). Comme le montrent cette figure et le tableau 3.15, les valeurs de la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) des cellules avec F-A, TiO_2 et CH_3O-A sont respectivement de 9, 6 et 8 mA / cm^2. La structure avec F-A montre ici une meilleure valeur de J_{sc} que celle de la structure avec TiO_2. La meilleure valeur de V_{OC} est obtenue avec la structure CH_3O-A.

	V_{OC}(V)	J_{SC}(mA/cm2)	FF(%)	PCE(%)	R_p	R_s
TiO_2	0,39	4	28	0,6	460	270
CH_3O-A	0,47	5.8	30	**1,1**	**520**	245
F-A	0,30	7.5	26	0,7	200	160

Tableau 3.15: Paramètres photovoltaïques des cellules étudiées

Le facteur de forme (FF) de la cellule à base F-A est égale à 26%, ce qui est inférieur à celui de la cellule à base de TiO_2 (28%). Alors que pour la cellule à base de CH_3O-A, le FF est égale à 30%, supérieur à celui de TiO_2 non traité.

Pour la molécule F-A, nous avons trouvé une résistance parallèle assez faible par rapport à la molécule CH_3O-A, ce qui pourrait être expliqué par la présence d'un courant de fuite assez important qui écrase la caractéristique. La même interprétation pourrait être suggérée que précédemment bien que les mesures de mouillabilité ni d'orientation n'aient été faites ici.

Nous observons un effet du dipôle important pour la molécule CH_3O-A, ce dipôle diminuant le travail de sortie de l'oxyde. Par rapport à la cellule à base de F-A dans ZnO, on remarque ici une augmentation de la densité de courant due à la présence du courant de fuite avec une diminution de la valeur du V_{OC}. Le dipôle créé par cette molécule, augmente le travail de sortie de TiO_2, ce qui entraine une augmentation de la perte d'énergie.

3.2.3 Analyse de l'Effet de la direction du moment dipolaire sur le travail de sortie de TiO_2

Le meilleur V_{OC} a été obtenu avec CH_3O-A, où le dipôle final est la somme de deux dipôles opposés l'un dû à la molécule neutre et l'autre induit par le greffage. Cependant le premier dipôle dû à CH_3O est plus grand que le second. Et le dipôle global abaisse le travail de sortie du TiO_2 menant à l'amélioration du champ interne, de sorte que la différence entre la LUMO du PCBM et la bande de conduction de TiO_2 diminue (Figure 3.57).

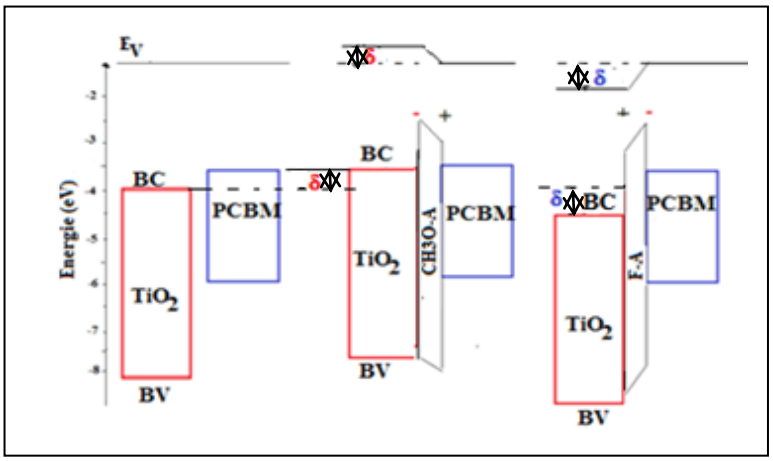


Figure 3.57 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire

3.2.4 Détermination de la densité effective de photo-courant J_{ph}

La densité du photo-courant J_{Ph} est donnée par la relation suivante :

$$J_{ph}=J_L-J_D$$

Où J_D est la densité de courant à l'obscurité et J_L est la densité de courant sous éclairement.

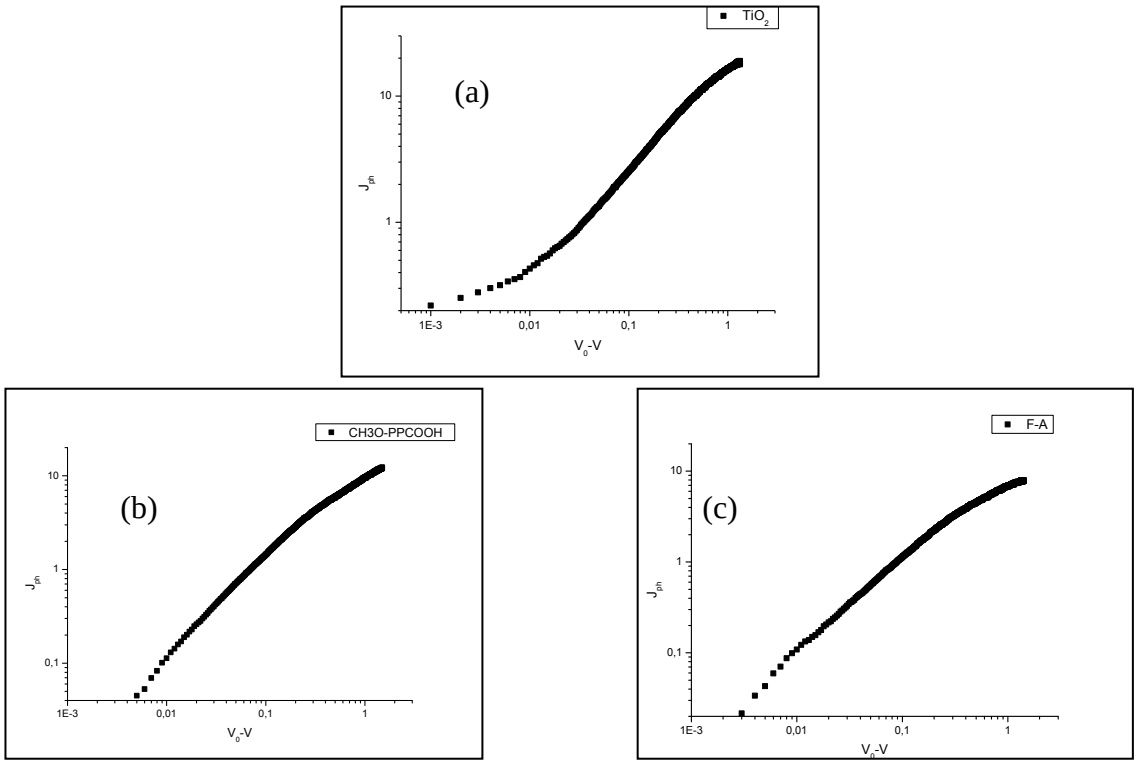


Figure 3.58 : Densité de photo-courent en fonction de la tension effective pour : (a) TiO_2, (b) CH_3O-A et (c)F-A

Dans le cas du TiO_2, on remarque que le comportement global du photocourant en fonction de la tension effective régnant au sein de l'échantillon a un comportement assez proche de celui avec le ZnO à ceci près que la saturation aux forts champs est moins prononcée surtout dans le cas des oxydes fonctionnalisés. Ce comportement pourrait être expliqué par un effet de photogénération dû à la SAM plus prononcé dans le cas du TiO_2.

3.2.4 Conclusion

Pour l'oxyde de titane, les deux molécules sont bien greffées. La cellule à base de CH_3O-A a montré le meilleur rendement photovoltaïque avec une amélioration des valeurs de V_{OC} et J_{SC}. Cette amélioration est due à l'effet du dipôle créé à l'interface qui sert à diminuer le travail de sortie de TiO_2. Pour la molécule F-A, nous avons trouvé la meilleure valeur de J_{sc}. En comparant ce résultat avec celui du ZnO, nous concluons que cette différence est due à l'organisation des films en présence de cette molécule ou à une mauvaise orientation de la molécule fluorée. Alors que pour la molécule CH_3O-A, nous avons trouvé les mêmes effets que sur ZnO.

L'augmentation du rendement due à la molécule CH_3O-A greffée sur le ZnO est égale à 40% alors que sur le TiO_2, elle est de 45%, donc on peut constater que l'amélioration des performances due aux SAMs est assez indépendante de la nature de l'oxyde.

Chapitre 4 : Greffage des SAMs sur l'Oxyde de tungstène WO_3

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à un autre type d'oxyde métallique toujours dans le même but d'essayer d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques mais surtout de comprendre cette éventuelle amélioration. Nous avons, pour ce faire, synthétisé au laboratoire de l'oxyde de tungstène WO_3 pour le déposer en couche mince par la technique de spin coating, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature où la quasi-totalité des films minces de cet oxyde sont déposés par évaporation sous vide. La procédure de synthèse a été optimisée en procédant à différentes caractérisations optiques, structurales et morphologiques. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du greffage des SAMs sur la couche de WO_3 et ses effets sur les performances de la cellule photovoltaïque élaborée.

4.1 Synthèse du précurseur de WO_3 et optimisation de la couche d'oxyde

4.1.1 Synthèse et caractérisation structurale de précurseur WO_3

Une solution contenant 1.25 g de $WO_3:3H_2O$ dans 4 ml de H_2O_2 est versée dans un erlenmeyer. La solution est laissée sous agitation pendant une heure avec une température 60°C. Ensuite le mélange est centrifugé à 10000 tpm pendant 15 min. Finalement, la solution de précurseur WO_3 a été récupérée. Le dépôt de la couche de WO_3, sur différents substrats (FTO, Au), se fait par spin-coating avec une vitesse est égale à 6000 tpm pendant 30 secondes.

$$WO_3{:}\,3H_2O + H_2O_2 \rightarrow WO_3 + H_2O$$

La couche de WO_3 subit des recuits à différentes températures (100°*C* -450 °*C*) pendant une heure afin de contrôler la formation de l'oxyde.

Dans une première étape, nous nous intéressons à la caractérisation structurale de la couche WO_3(T=400°C) déposée sur FTO. La *Figure 4.59* présente le diffractogramme du film WO_3.

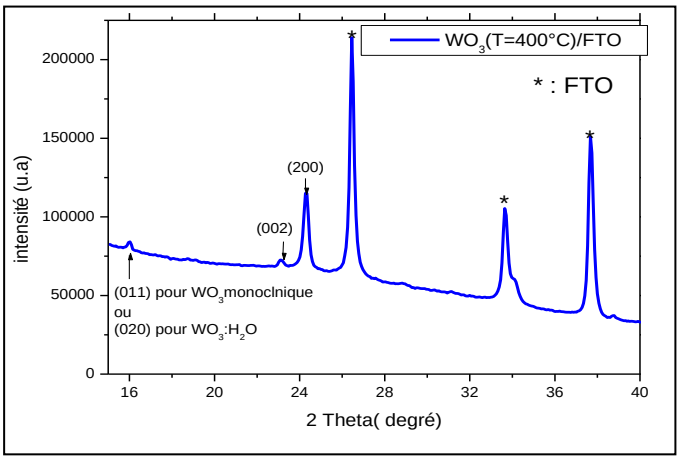


Figure 4.59 : Diffractogramme RX du film de WO_3/FTO à 400°C pendant 1H

Le diffractogramme montre la présence de 3 pics majoritaires. Le plus grand pic est situé à 24,38°, le deuxième est situé à 23,06°. Le troisième pic situé à 16,04° est soit celui de WO_3:H_2O orienté selon la direction (020) [115] ou celui de (011) dans la structure monoclinique [116] (*Figure 4.60*).

Les deux pics orientés selon (002) et (200) correspondent bien à la structure monoclinique du WO_3 (*Figure 4.60*) dont les paramètres de maille sont les suivants : a=7,30Å, b= 7,63 Å, c= 7,68 Å et α=β=γ = 90° [116].

Par ailleurs, dans notre structure, le pic (020) a disparu. Le plan (020) est donc perpendiculaire à la surface.

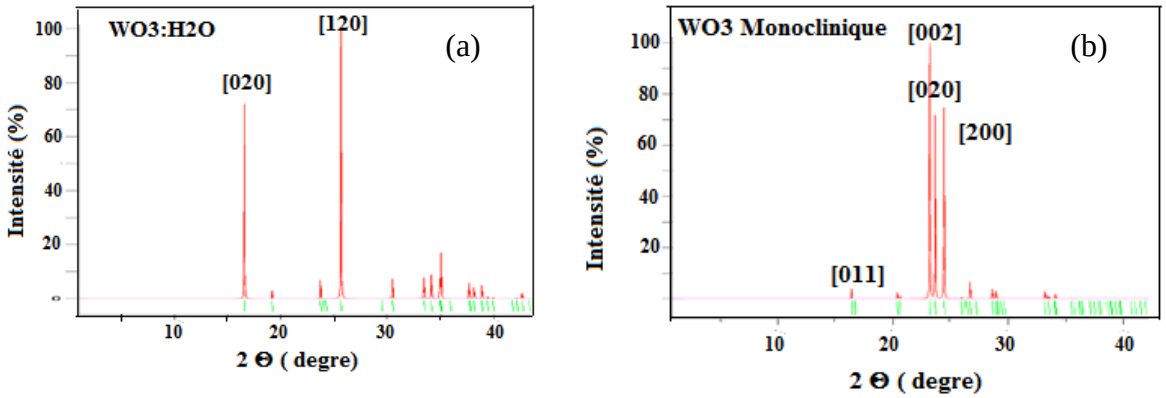


Figure 4.60 : Diffractogrammes RX de : (a)WO_3 :H_2O et (b) structure monoclinique de WO_3 [115][116]

Données Expérimentales			**WO_3 Monoclinique**			**WO_3 :H_2O**		
2Θ(°)	**d_{hkl}(Å)**	**(h k l)**	**2Θ(°)**	**d_{hkl}(Å)**	**(h k l)**	**2Θ(°)**	**d_{hkl}(Å)**	**(h k l)**
16,04	5,7	**011 020**		5,38	011	16	5,41	020
23,06	3,86	002		3,84	002			
				3,76	020 absent			
24,38	3,65	200		3,65	200	25,5	3,53	120

Tableau 4.1 : Données DRX pour : le film WO_3/FTO à 400°C de recuit, WO_3 monoclinique et WO_3 :H_2O

La *Figure 4.61* montre les diffractogrammes RX du film de WO_3 déposés sur FTO pour différentes températures de recuit. Pour une température T= 250 °C, on récupère aucun signal sur le diffractogramme RX. Il s'agit toujours donc du précurseur de WO_3 non cristallisé. Au-delà de cette température, on observe l'apparition de trois pics majoritaires. En augmentant la température de recuit, on remarque la diminution du premier pic situé à 16,04°. L'hypothèse de la présence de WO_3 :H_2O semble aussi confortée puisqu'on peut s'attendre à une déshydratation après un chauffage au-delà de 250°C. Ce pic serait associé au WO_3 :H_2O.

L'autre hypothèse dans laquelle le pic à 16° serait le (011) celui du monoclinique semble peu cohérente car le pic (020) du monoclinique reste absent -et donc l'orientation reste identique- alors que celui supposé (011) du monoclinique diminuerait en fonction de la température. Nous rejetons donc cette hypothèse et attribuons ce pic au WO_3:H_2O.

On observe que l'intensité du troisième pic (situé à 24,38) passe par un maximum pour T= 400°C. Si on compare l'intensité de ce pic WO_3, l'ordre du plus intense au moins intense est $I_{400°C}>I_{450°C}>I_{350°C}$. Néanmoins, la largeur des pics ne change pas.

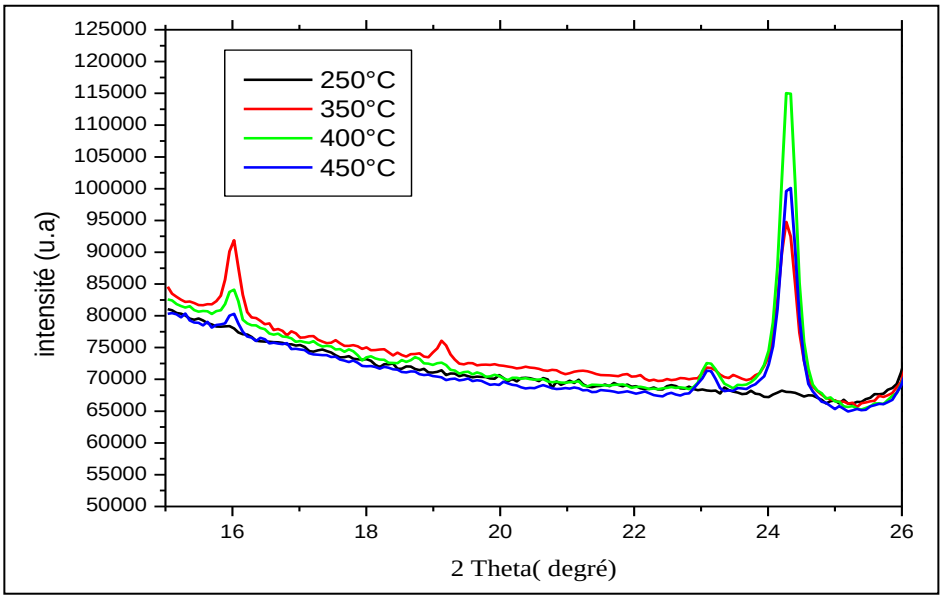


Figure 4.61 : Diffractogramme RX du film WO_3/FTO pour différentes températures de recuit

La déshydratation du film WO_3, induite par la température du recuit, provoque une orientation suivant le plan (020) parallèle au substrat.

4.1.2 Caractérisation Infra-rouge

Pour voir l'effet du recuit sur les modes de vibration du WO_3, nous avons mesuré les spectres IR-ATR pour les différentes températures de recuit pendant 1H d'un film mince déposé sur un substrat conducteur FTO (*Figure 4.62*). Pour les basses températures, on observe un pic situé à 911 cm^{-1}. Lorsqu'on augmente la température à T=250°C, le pic précèdent apparait comme un épaulement d'un pic plus grand situé à 946 cm^{-1}. A T=350°C, l'épaulement est complètement disparu avec la présence d'un pic principal situé à 960 cm^{-1}. A T=400°C, on observe une augmentation au niveau de l'intensité de ce pic. Finalement, à T=450°C, le pic situé à 960 cm^{-1} diminue fortement.

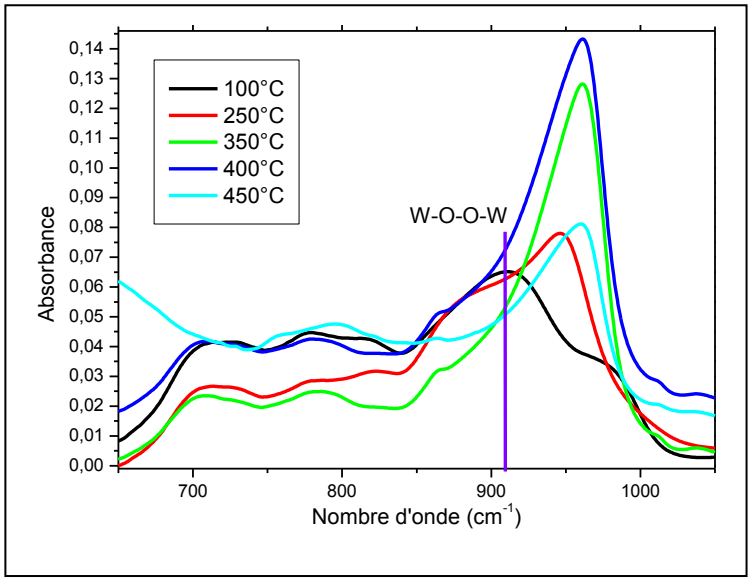


Figure 4.62 : Spectres IR-ATR du film WO_3/FTO pour différentes températures de recuit

En augmentant la température du recuit du film de WO_3, la bande attribuée au précurseur W-O-O-W et située à 911 cm^{-1} disparait totalement. Les vibrations principales de l'oxyde de tungstène se situent généralement dans la région infrarouge entre 1400 cm^{-1} - 400 cm^{-1} [117], et correspondent aux modes de vibrations d'étirement, de flexion et de déformation de la liaison tungstène-oxygène W-O. La bande située à 960 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration υ(W=O) [118].

Le tableau 4.1 résume l'attribution des modes de vibration de l'oxyde de tungstène pour les différentes températures de recuit :

Température de recuit	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupes	Attribution
100°C	911	W-O-O-W	υ(W-O-O-W)
	823	O-W-O	υ(O-W-O)
	785	O-W-O	υ(O-W-O)
	713-724	W-O-W	γ(W-O-W)
250°C	948	W=O,W-O	υ(W=O)
	911	W-O- O-W	υ(W-O- O-W)
	823	O-W-O	ν(O-W-O)
	787	O-W-O	υ(O-W-O)
	713	W-O-W	γ(W-O-W)
350°C	961	W=O, W-O	υ(W-O)
	870	W-O-W	ν(W_3O_9)

	786	O-W-O	υ(O-W-O)
400°C	960	W=O,W-O	υ(W-O)
	860	W-O-W	ν(W_3O_9)
	779	O-W-O	υ(O-W-O)
	711	W-O-W	γ(W-O-W)
450°C	960	W=O,W-O	υ(W-O)
	863	W-O-W	υ(W3O9)

Tableau 4.1 : Attribution des modes de vibration de WO_3 [117][119]

Les spectres IR sont en bon accord avec les résultats trouvés par DRX. La présence de la bande du précurseur pour les deux températures 100°C et 250°C montre bien que la formation de l'oxyde de WO_3 n'a lieu que pour des températures supérieures. Au-dessus de T =350°C, l'oxyde est complètement formé.

4.1.3 Détermination du gap E_g

La *Figure 4.63* présente les spectres d'absorption UV-Vis du film de WO_3 déposé sur quartz pour différentes températures de recuit.

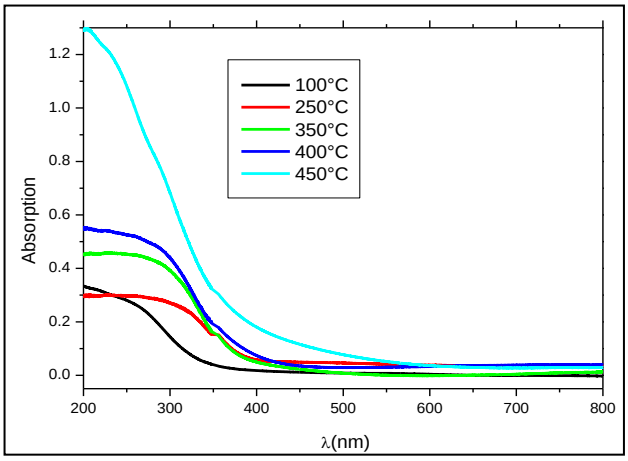


Figure 4.63 : Spectres UV-Visible du film WO_3/quartz pour différentes températures de recuit

Pour les températures de T=100°C à 400°C, on remarque que le film de WO_3 absorbe relativement dans le proche UV. Alors que pour le domaine de visible, le film de WO_3 est transparent. Pour la température T= 450°C, le film de WO_3 est devenu sensiblement un absorbant dans le visible. Ce qui pourrait laisse supposer à l'apparition d'un dopage.

L'énergie du gap E_g est également liée au coefficient d'absorption α par la relation de Tauc [120]:

$$\alpha^2 (h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Avec A est une constante.

Le tracé de la fonction $\alpha^2(h\nu)^2$ est une droite dont l'intersection avec l'axe d'énergie donne l'énergie du gap. La figure (4.64) représente la courbe de la fonction $\alpha^2 (h\nu)^2$ en fonction de *hv* à différentes températures du recuit de la couche du WO_3.

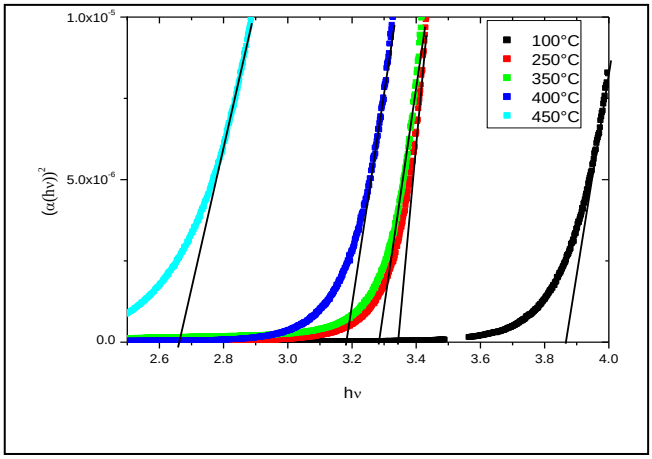


Figure 4.64 : Détermination de l'énergie du gap par la méthode de Tauc

En augmentant les températures de recuit du film de WO_3, nous avons observé une diminution de l'énergie du gap en effet en passant de 100°C à 450°C (*Figure4.65*), l'énergie du gap diminue de 1,20 eV. Cette diminution est due à la cristallisation des films du WO3 [121][122]. Par conséquence, le recuit du film WO_3 affecte considérablement le gap.

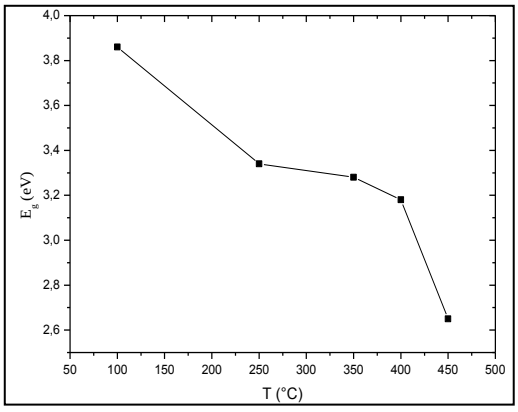


Figure4.65 : Variation de l'énergie du gap en fonction de température de recuit du film WO_3 déposé sur quartz

4.2 Caractérisation morphologique par MEB du WO_3

Nous avons procédé, dans cette partie de la thèse, à des caractérisations systématiques des couches de WO_3 par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de optimiser les conditions de dépôt et de pourvoir ensuite utiliser ces conditions optimales dans l'élaboration des cellules photovoltaïques. L'évolution des spectres d'absorption des couches de WO_3 en fonction de la température de recuit nous a donc incité à explorer cet effet par imagerie MEB.

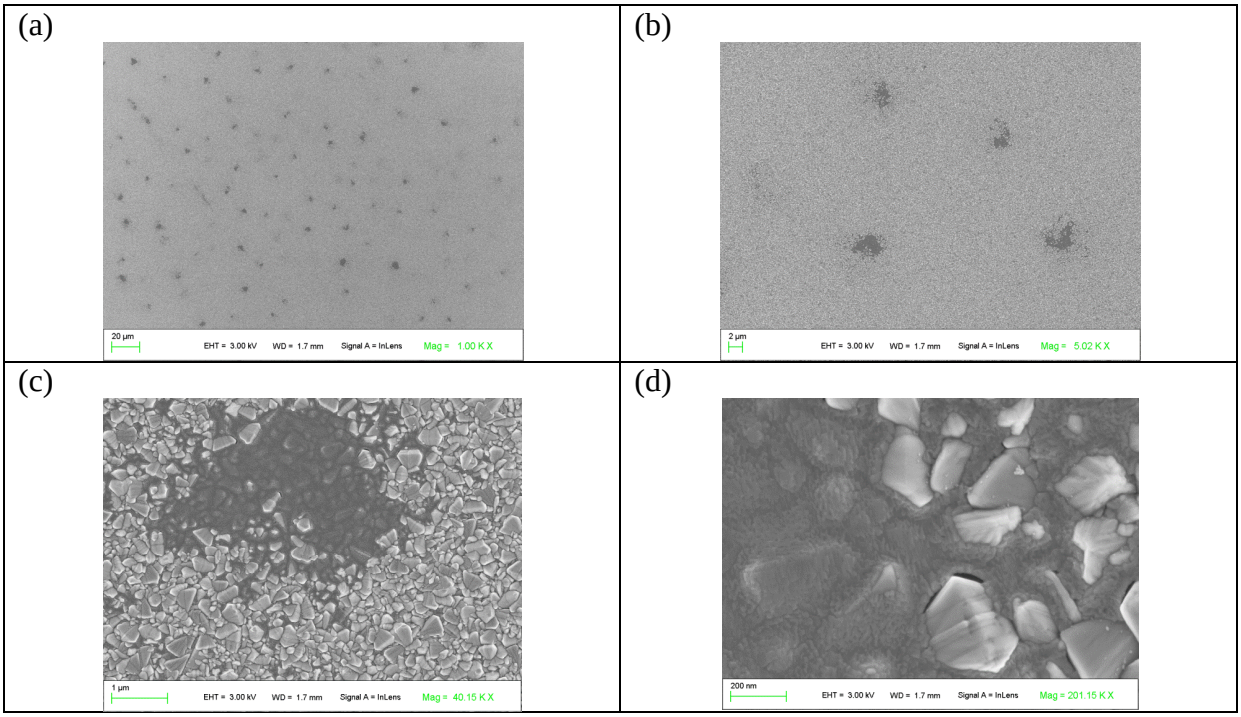


Figure 4.66 : Images MEB à différentes échelles du WO_3 /FTO recuit à 250°C

Comme le montre la *Figure 4.66*, la couche du WO_3 recuite à 250°C est loin d'être uniformément répartie sur le substrat du FTO. Il semble y avoir un dé-mouillage du WO_3 qui persiste même pour un recuit à 250°C. L'autre fait marquant à cette température de recuit est la présence de terrasses bien structurées qui indiquent la présence d'une phase bien cristallisée du WO_3.

Pour les échantillons recuits à 400°C le comportement de la couche du WO_3/FTO semble avoir subi un changement drastique comme le montre la *Figure 4.67*.

En effet la simple comparaison entre l'image du substrat de FTO nu (*Figure 4.67* (a)) avec celle du WO_3/FTO montre que la couche d'oxyde de tungstène est uniformément répartie sur tout le substrat du FTO nu (*Figure 4.67*(b)).

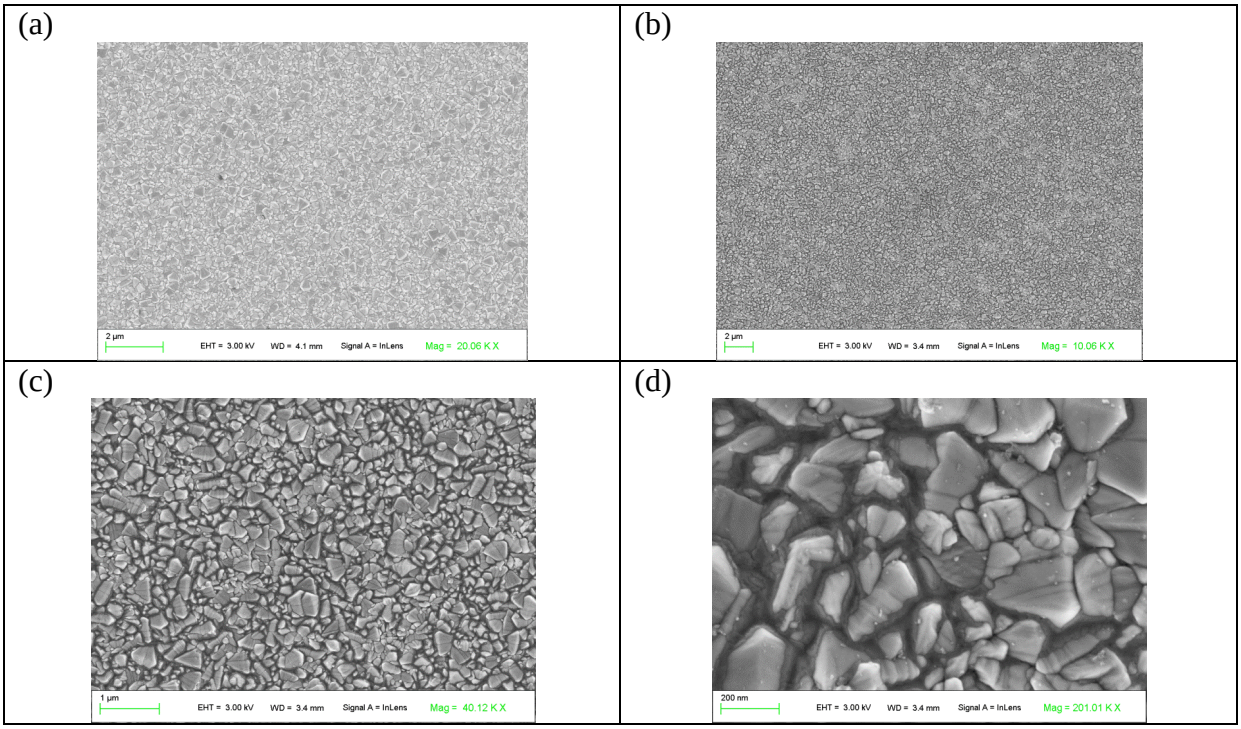


Figure 4.67 : Images MEB à différentes échelles du WO_3 /FTO recuit à 400°C. (a) représente le FTO nu à comparer sur la même échelle avec la couche WO_3/FTO(b).

On note ici ((*Figure 4.67*(d)) que l'oxyde de tungstène (phase sombre) est en contact intime avec le FTO (phase grisâtre) : le WO_3 semble avoir pénétré dans les failles formées par les grains du FTO.

La *Figure 4.68* résume l'effet de la température du recuit sur la morphologie de la couche de WO_3 déposée sur un substrat de FTO. On remarque d'importants changements dans l'aspect de la couche du WO_3 (phase sombre) en fonction de la température du recuit. En effet à 250°C le WO_3 semble rester en surface sans rentrer en contact intime avec les grains du FTO. Cet aspect étant confirmé par la figure précédente où l'on peut apercevoir clairement cette incompatibilité entre les deux oxydes qui se manifeste par un dé-mouillage évident. A 400°C on remarque que la couche du WO_3 se loge aux interstices des grains du FTO en s'y collant intimement formant ainsi des sillons « percolatifs » de l'oxyde de tungstène. Le recuit à 450°C les « sillons » semblent se remplir ne suivant plus les crevasses de sorte à uniformiser l'épaisseur de la couche de WO_3.

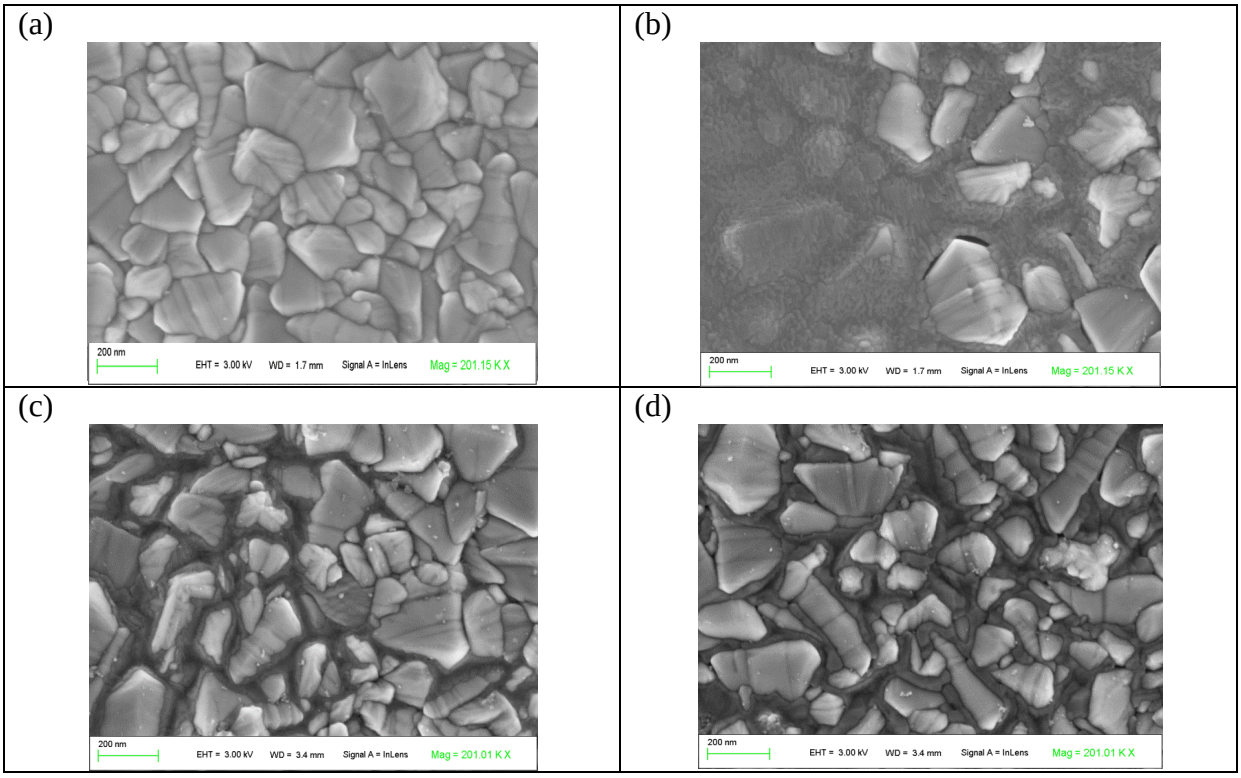


Figure 4.68 : Images MEB la même échelle de (a) FTO ; (b) WO_3 /FTO recuit à 250°C ; (c) WO_3 /FTO recuit à 400°C ; (d) WO_3 /FTO recuit à 450°C).

Dans la suite du travail nous avons réalisé des couches de WO_3 avec deux dépôts successifs afin de couvrir totalement le FTO. La *Figure 4.69* montre bien qu'un dépôt de deux couches successives recuit à 400°C donne un film mince de WO_3 uniformément réparti sur le substrat.

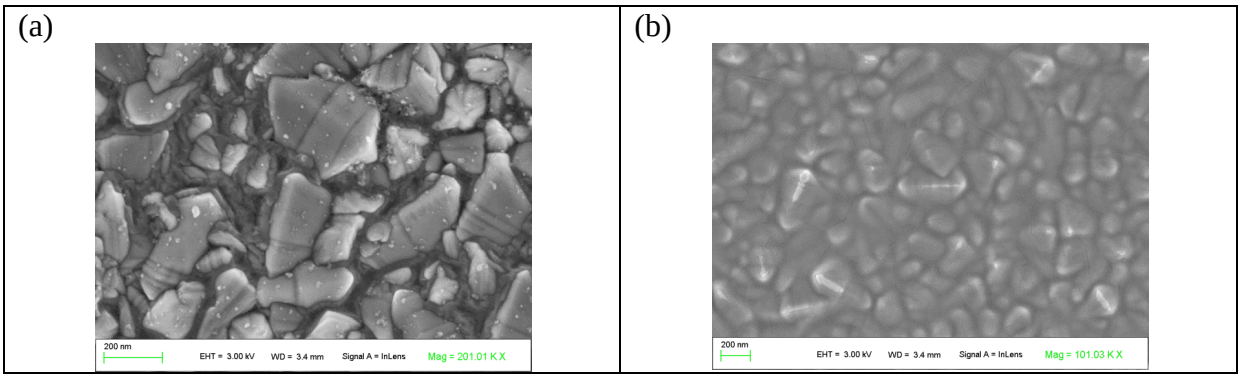


Figure 4.69 : Images MEB (a) WO_3/FTO recuit 1H à 400 °C un seul dépôt (b) WO_3/FTO recuit 1H à 400 °C deux dépôts successifs

4.3 Effet du recuit du WO_3 sur les performances de la cellule

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de recuit du film de WO_3 sur la performance de la cellule. La cellule élaborée est une structure direct de type FTO/WO_3/P3HT:PCBM/ZnO/Al, la couche du WO_3 subit différents températures de recuit (250°C, 350°C, 400°C et 450°C). Cette couche est suivie d'un dépôt du mélange de deux polymères conducteurs (P3HT-PCBM), un film du ZnO déposé sur la couche active agit comme un transporteur des électrons. Finalement, le dépôt de l'électrode métallique est fait par évaporation sous vide.

La *Figure 4.70* montre les caractéristiques J(V) du type direct pour les différentes températures de recuit de l'oxyde.

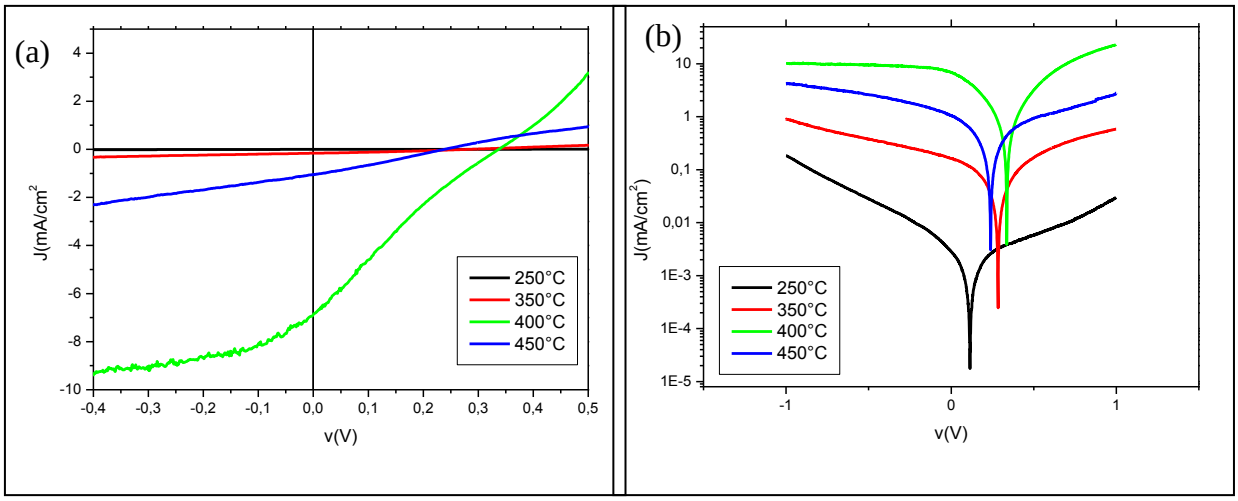


Figure 4.70 : Courbes Densité de courant-tension pour la cellule FTO/WO_3/P3HT:PCBM/ZnO/Al pour différentes températures de recuit de WO_3 : (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique

Les valeurs de la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) des cellules avec un recuit 250°C, 350°C, 400°C et 450°C sont respectivement $2{,}910^{-3}$, 0,16, 6,90 et 1,05 mA/cm^2 (Tableau4.2). La faible valeur obtenue pour T= 250°C est due probablement à la présence de précurseur W-O-O-W. Ce dernier agit comme un isolant dans la cellule élaborée.

Le tableau 4.2 résume les paramètres photovoltaïques des cellules étudiées :

	V_{OC}	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	PCE(%)
250°C	0,11	$2,9.10^{-3}$	28,16	$8,5.10^{-5}$
350°C	0,28	0,16	29	0,013
400°C	0,34	6,90	43	**0,50**
450°C	0,24	1,05	28,70	0,07

Tableau 4.2: Paramètres photovoltaïques des cellules élaborées

La structure, avec T= 400°C, montre une meilleure valeur de J_{sc} et un meilleur V_{OC} que celles des autres structures et donc un bon rendement (PCE= 0,50 %). Pour cette température, la présence d'un maximum dans les valeurs de J_{SC}, V_{OC} et PCE (*Figure 4.71*) montre la bonne formation du film de WO_3. Il agit comme un transporteur des trous dans la cellule étudiée.

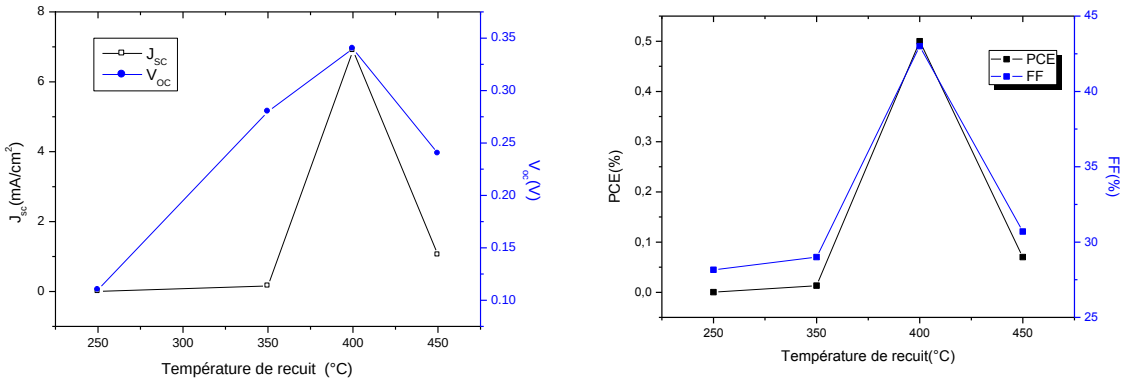


Figure 4.71 : Variation du V_{OC}, J_{SC} et PCE en fonction de la température du recuit de WO_3

L'autre fait marquant sur les caractéristiques électriques sous éclairement est le caractère « s-shaped » de la courbe I-V à 400°C. Ce comportement est très probablement une conséquence directe du phénomène de recombinaison de surface [105]. Les électrons atteignant cette interface peuvent se recombiner aisément avec les trous via les états de surface et ce qui constitue une perte de performance de la cellule.

La deuxième partie sera consacrée au greffage des monocouches auto-assemblées sur une couche de WO_3(T =400°C) pour améliorer la performance de cette cellule.

4.4 Fonctionnalisation de l'oxyde de tungstène par des SAMs

Nous nous intéressons maintenant à la fonctionnalisation de la couche de WO_3 (formée à T=400°C) par le greffage de deux molécules d'acide carboxylique (CH_3O-A et F-A). La méthode de greffage utilisée est la méthode d'immersion pendant 24H.

4.4.1 Structure et Caractérisation des SAMs sur WO3

4. 4.1.1 Adsorption de la molécule CH_3O-A

a) Effet du temps d'adsorption

Comme le greffage ne s'est pas effectué au bout de 2H, nous avons fait des temps plus longs de 12 et 24H d'adsorption. En comparant les spectres PM-IRRAS de la molécule adsorbée pour les deux de temps d'adsorption 12H et 24H (*Figure 4.72*), on remarque que pour les deux temps d'adsorption de la bande d'acide COOH disparait totalement. On conclut que la molécule est greffée efficacement sur la couche de WO_3 après un temps de 12H

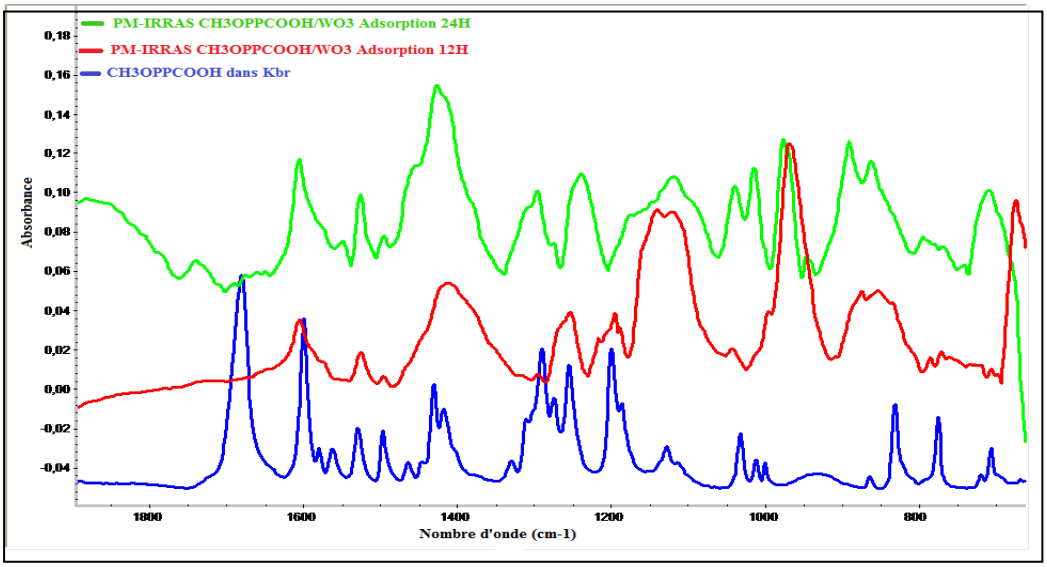


Figure 4.72 : Comparaison entre les spectres PM-IRRAS de la molécule CH_3O-A adsorbée sur une lame d'or pour différents temps d'adsorption : 12H et 24H

On constate qu'avec t= 24H, il y a apparition de nouvelles bandes dues possiblement à la présence mieux organisée de la molécule sans exclure aussi une petite contamination. Dans la suite du travail, nous avons adapté la méthode de greffage pendant 24H.

b) Evidence du greffage

Suite au greffage de la molécule sur WO_3, la bande attribuée à COOH à 1681 cm^{-1} a quasiment disparue. Cette disparition entraine une apparition de deux nouvelles bandes :

- La bande symétrique υ_s (COO-) située à 1425 cm^{-1}.
- La faible bande asymétrique de carboxylate υ_{as} (COO-) située à 1543 cm^{-1} (Figure 4.73)

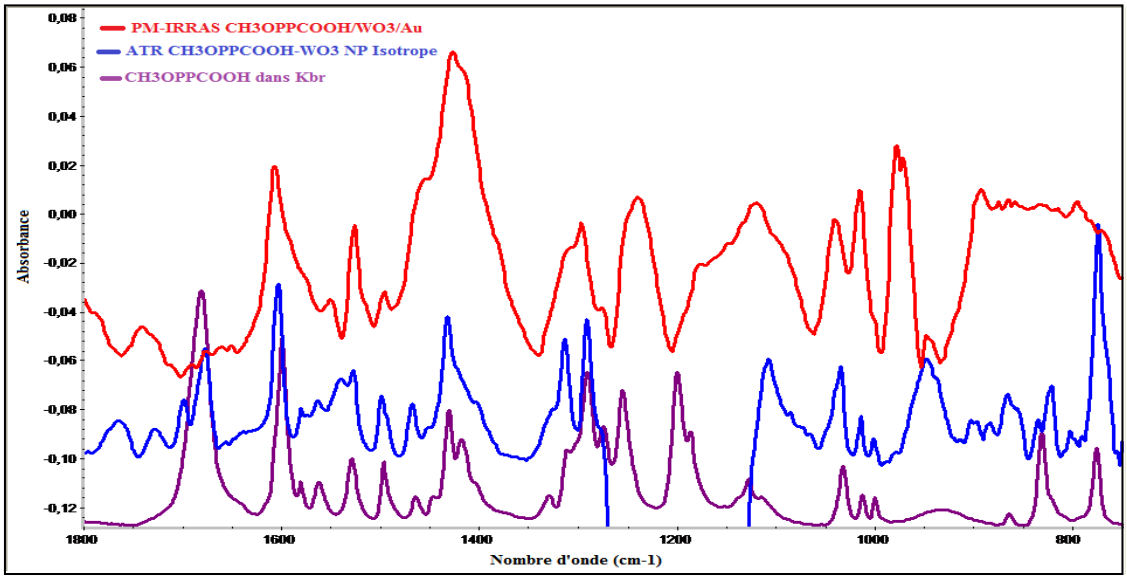


Figure 4.73 : Spectre PM-IRRAS CH_3O-A/WO_3/Au (rouge), le spectre IR de transmission de la molécule absorbée sur nanoparticule de WO_3 (bleu) et spectre de transmission de la molécule dispersées dans une pastille de Kbr (violet)

Nous notons également le décalage vers le bleu de la bande $\upsilon 1$ (C = C) polarisée L de 1599 cm^{-1} (Kbr) à 1607 cm^{-1} (PM-IRRAS) et un décalage très faible de la bande de $\upsilon 2$ (C = C) polarisée M de 1530 à 1527 cm^{-1}.

A partir des valeurs υ_{COO-}(as) et υ_{COO-}(s), on peut estimer la nature du greffage. La nature de la chimisorption d'un acide carboxylique sur un oxyde métallique dépend fortement de la différence $\Delta(\upsilon_{COO-})$. Dans notre cas, cette différence est égale à 118 cm^{-1}. En se basant sur cette valeur de $\Delta(\upsilon_{COO-})$, on constate que la nature du greffage se fait de la même façon que pour les deux autres oxydes traités dans le chapitre précédent. Les deux atomes d'oxygène se lient symétriquement à deux atomes W^{6+}.

Le tableau 4.3 résume les fréquences des bandes principales et leur polarisation (la bande de phényle υ_1 (L), phényle υ_2 (M), la bande C-H (N), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques $\upsilon(COO^-)$) pour la molécule CH_3O-A (neutre, adsorbée

sur une couche de WO_3 et adsorbée sur des nanoparticules de WO_3 dans un milieu isotrope) et les valeurs des angles α (inclinaison) et β(rotation).

Echantillon	WO_3/Au		(WO_3 NP + molécule) ATR	Molécule dans Kbr
COOH (cm^{-1})				1681-1328
ν_{COO-}(as) (cm^{-1})	1543		1542	
ν_{COO-}(s) (cm^{-1})	1425		1432	
Phényl ν_1, (L) (cm^{-1})	1607		1603	1599
Phényl ν_2, (M) (cm^{-1})	1527		1526	1530
C-O-C	1253		-	1255
C-H op, (N) (cm^{-1})	835		835	831
α (°)	56±5	63		
β (°)	25±5	45		

Tableau 3.5 : Attribution des bandes principales pour la molécule CH_3O-A

Les valeurs des angles (α, β) montrent que la molécule CH_3O-A n'est pas orientée et donc moins bien organisée qu'avec ZnO.

4. 4.1.2 Adsorption de la molécule F-A

A partir du spectre PM-IRRAS de la molécule F-A adsorbée sur la surface WO_3 / Au et en comparant au spectre de transmission de la molécule dans une pastille Kbr (*Figure 4.74*), on observe également que la bande attribuée au groupement COOH et située à 1689 cm^{-1} a quasiment disparue. Donc, la molécule s'est greffée avec succès sur la surface de WO_3. Nous remarquons l'apparition de la faible bande asymétrique υ (COO-) située à 1540 cm^{-1} et d'une large bande symétrique de carboxylate située vers 1425 cm^{-1}. D'autre part, nous notons

également un décalage vers le rouge de la bande υ1 (C = C) du biphényl polarisée L de 1609 à 1606cm^{-1} et aucun déplacement de la bande υ2 (C = C) polarisée M et située à 1525 cm^{-1}.

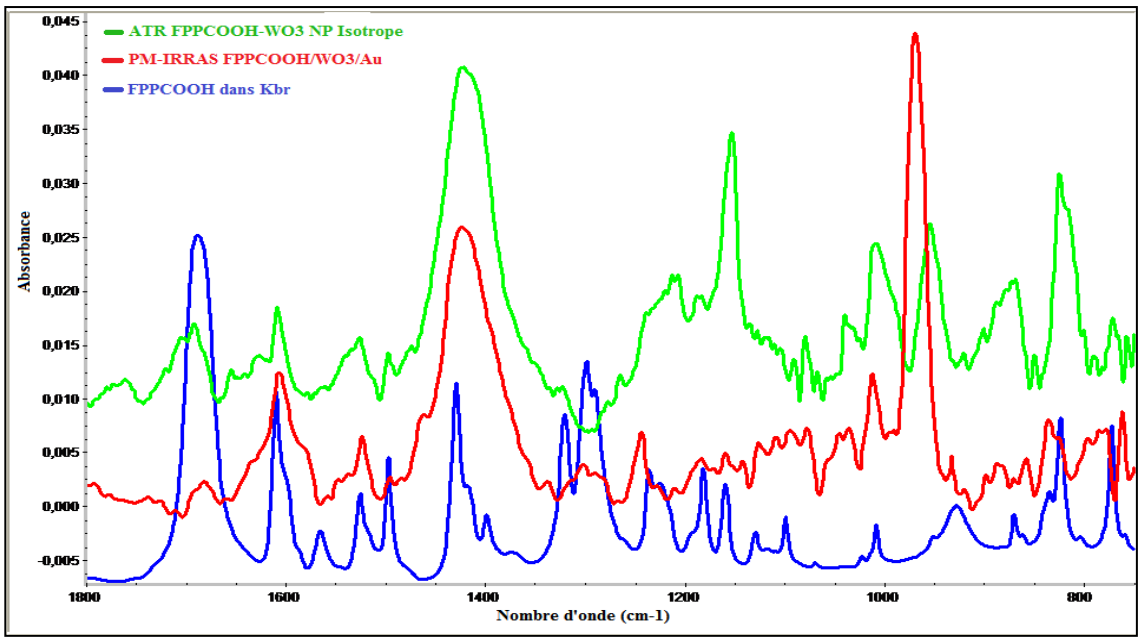


Figure 4.74 : Spectre de PM-IRRAS de F-A adsorbée sur WO_3/Au (rouge), spectre de transmission de la molécule absorbée sur nanoparticule de WO_3 (vert) et spectre de transmission de la molécule F-A dans KBr (bleu)

La différence $\Delta(\upsilon_{COO^-})$, dans ce cas est égale à 115 cm^{-1}. En se basant sur cette valeur, on constate que la nature du greffage se fait de la même façon que pour les deux autres oxydes traités dans le chapitre précédent. Les deux atomes d'oxygène se lient symétriquement à deux atomes de W^{6+}.

Le tableau (4.5) résume les positions des bandes principales et leur position (la bande de phényle υ_1 (L), phényle υ_2 (M), la bande C-H (N), la bande d'acide carboxylique et les bandes symétriques et asymétriques $\upsilon(COO^-)$) et les valeurs des angles α et β pour la molécule F-A. Cette dernière est visiblement peu orientée à la différence de ZnO.

Remarque : n'oublions pas cependant que l'orientation est mesurée par rapport à l'or sous-jacent et non pas par rapport à celle de l'oxyde

Echantillon	WO_3/Au		(WO_3 NP + molécule) ATR	Molécule dans Kbr
COOH (cm^{-1})				1689-1321
νCOO^-(as)(cm^{-1})	1540		1542	
νCOO^-(s) (cm^{-1})	1425		1424	
Phényl ν1, L (cm^{-1})	1606		1609	1609
Phényl ν2, M (cm^{-1})	1523		1527	1525
ɣ(C-F) (cm^{-1})	1245		1240	1240
ϒ CH op, N (cm-1)	833		836	824
α (°)	52 ±10	37		
β (°)	61 ±10	45		

Table 4.5 : Attribution des bandes principales de F-A

Dans cette partie, nous avons montré que les deux molécules sont greffées sur la couche de WO_3. Ce résultat est confirmé par la disparition de la bande de COOH et l'apparition des nouvelles bandes de carboxylates (symétriques et asymétriques). En se basant sur la différence entre ces deux bandes, nous concluons que les deux atomes d'oxygène de carboxylate se lient symétriquement à deux atomes de W^{6+}. Les valeurs des angles montrent que les deux molécules ne sont pas orientées.

4.5 Effet des SAMs sur la performance de cellule

Dans cette partie, nous nous intéressons à voir l'effet des SAMs sur les performances d'une cellule de type directe.

4.5.1 Caractérisation électrique

Nous allons étudier l'effet du dipôle crée à l'interface oxyde métallique/polymère sur les performances de la cellule en greffant deux types de molécules ayant des moments dipolaires opposés. A titre de comparaison, tous les échantillons ont été préparés et analysées dans les

mêmes conditions, la cellule élaborée est une structure classique du type FTO/WO_3/SAMs/P3HT:PCBM/ZnO/Al**.** Les courbes sous obscurité sont dans l'annexe B.

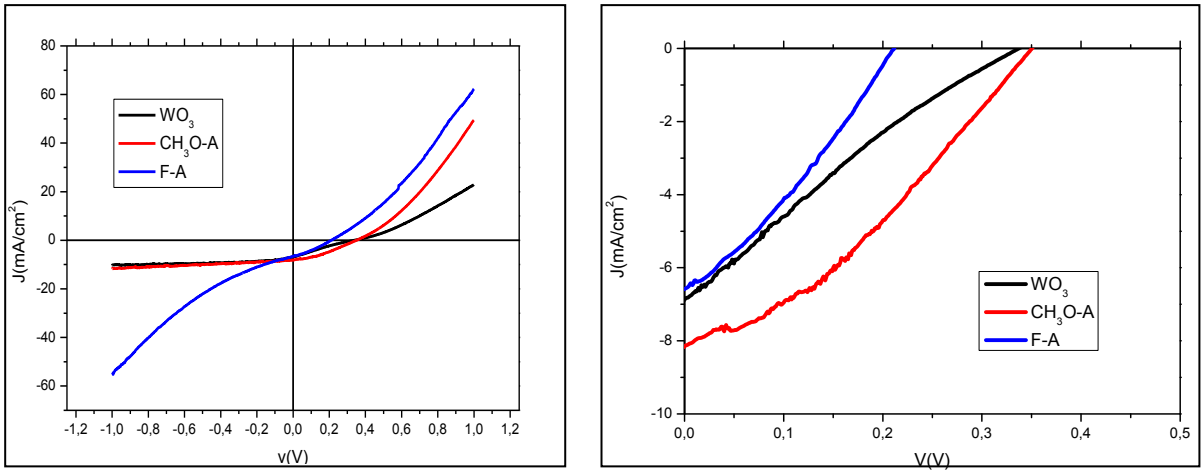


Figure 4.75 : Caractéristiques densité de courant J(V) des cellules élaborées sous un éclairage simulé de AM 1,5 G (100mW / cm^2) pour : WO_3, CH_3O-A et F-A

Les caractéristiques J(V), sous éclairement, pour les trois cellules élaborées sont présentées sur la *Figure 4.75*. Les valeurs de la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) des cellules à base de F-A, WO_3 et CH_3O-A sont respectivement de 6,60, 6,90 et 8,10 mA/cm^2. La structure avec CH_3O-A montre une meilleure valeur de J_{sc} que celle de la structure avec WO_3 non traité. Au contraire, la valeur de J_{sc} avec F-A est faible par rapport à la valeur J_{sc} de la cellule non traité par le SAM.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)	R_p(Ω)	R_s(Ω)
WO_3	0,33	6,9	21	0,47	280	312
CH_3O-A	0,35	8,1	34	0,97	660	150
F-A	0,21	6,6	27	0,40	240	125

Tableau 4.6 : Paramètres photovoltaïques des cellules élaborées (WO_3, CH_3O-A et F-A)

La faible valeur de la résistance parallèle pour la molécule F-A par rapport à la SAM CH_3O-A est induite par la présence d'un courant de fuite. Pour la cellule à base de CH_3O-A, on observe une amélioration du V_{OC} qui est due à l'effet du dipôle qui sert à aligner les niveaux d'énergie. L'augmentation de J_{SC} est imputable à une meilleure organisation de la couche qui induit probablement une meilleure mobilité des charges.

D'autre part on peut clairement remarquer que la forme des courbes J-V sous éclairement dans le quatrième quadrant s'écarte sensiblement du comportement « s-shaped » dans le cas

où la couche de WO_3 est fonctionnalisée par une SAM notamment par la CH_3O-A. Au vu de la discussion à la fin du paragraphe 4.3 on peut donc dire que la couche SAM agit comme un « back surface field » à savoir que seuls les trous peuvent se trouver au niveau de l'interface WO_3/SAM réduisant ainsi le phénomène de recombinaison de surface. Cette tendance est fortement dépendante à la fois de la norme du moment dipolaire et de son orientation ce qui est confirmé par le tableau 4.6 qui indique un facteur de forme nettement plus important dans le cas de la SAM avec CH_3O-A dont l'orientation et la magnitude du moment dipolaire.
La suppression d'états de surface n'est pas à exclure

4. 5. 2 Analyse de l'effet de la direction du moment dipolaire sur le travail de sortie du WO_3

Le meilleur V_{OC} est également obtenu avec la molécule CH_3O-A. En regardant la position des niveaux données par la littérature avec WO_3, on en déduit que l'effet du dipôle de greffage est de rapprocher le niveau de la bande de conduction de WO_3 de celui de la HOMO de P3HT ; ce qui entraine augmentation de V_{OC} car le trou venant du P3HT voit une barrière plus petite pour passer dans le WO_3 (*Figure 4.76*). A. Kahn a bien expliqué cet effet et notamment l'apparent paradoxe ou l'on raisonne comme si la BC du WO_3 transportait des trous [123](en fait ce sont bien les électrons qui passent de la BC a la HOMO du P3HT)

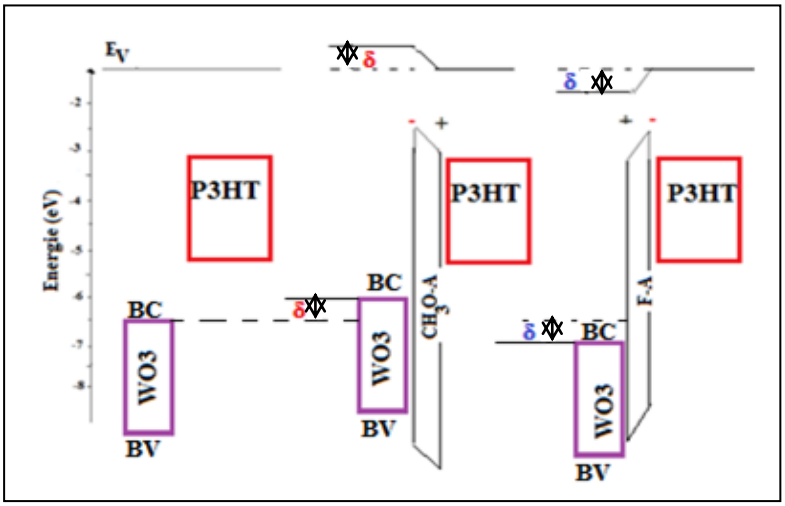


Figure 4.76 : Diminution ou augmentation de la barrière d'injection selon la direction du moment dipolaire

4.5.3 Détermination de la densité effective du photo-courant J_{Ph}

Pour déterminer la densité effective du photocourant, on reprend la même procédure décrite dans le chapitre 3.

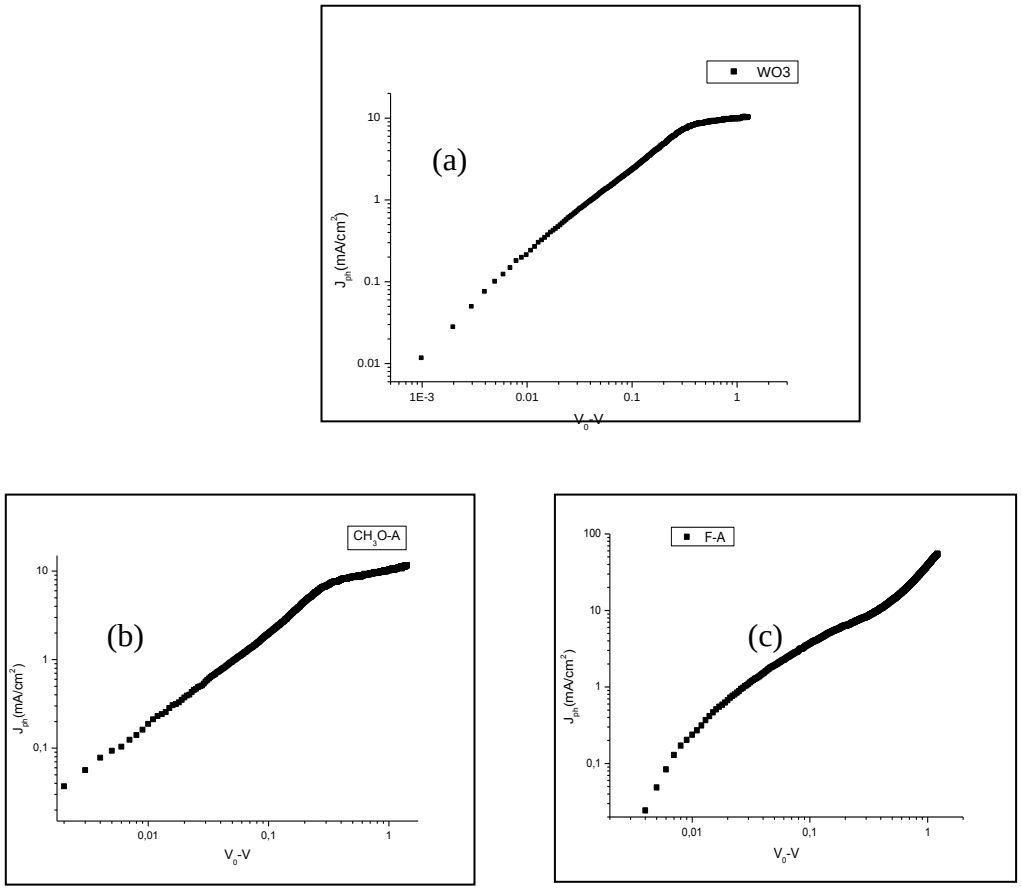


Figure 4.77 : caractéristiques $J_{Ph}(V)$ des cellules étudiées : (a) WO_3 , (b)CH_3O-A et (c) F-A en fonction de la tension effective

Pour les deux échantillons WO_3 et CH_3O-A (*Figure 4.77*(a,b)), nous remarquons qu'il existe deux régimes différents, dans la gamme de basse tension, un comportement dépendant de la tension effective a été observé avec une tendance linéaire de J_{ph}.

Pour les tensions effectives élevées, nous observons une saturation de J_{ph}, ce qui montre une valeur presque constante. Dans cette gamme de tension, les porteurs de charges sont recueillis efficacement aux électrodes sans perte d'énergie.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la formation de l'oxyde WO_3 commence à partir d'une température de recuit supérieurs à 250°C. La disparition de la bande des précurseurs W-O-O-W en IR, l'apparition du pic de WO3 au-delà de T=250°C et le faible rendement pour la cellule à base de WO_3(T=250°C) confirment bien ce résultat. Pour une température de recuit égale à 400°C, les caractérisations structurale, optique, morphologique montrent la bonne formation du film d'oxyde WO_3. Les caractérisations électriques J(V) montrent de nouveau la présence « S-shaped » induit par la recombinaison de la paire liée électron-trou à la surface.

La caractérisation des SAMs par PM-IRRAS montre le greffage de deux molécules (CH_3O-A et F-A) qui est confirmé par la disparition de la bande de COOH et l'apparition des bandes de carboxylates. Nous avons aussi montré que la molécule CH_3O-A est moins orientée que la molécule F-A.

Les caractérisations électriques de cellules étudiées (WO_3, CH_3O-A et F-A) montrent que le meilleur rendement est obtenu avec la molécule CH_3O-A en accord avec une diminution du travail de sortie du WO_3 ; la SAM CH_3O-A diminue largement le phénomène de recombinaison des charges à l'interface avec l'oxyde.

Discussion générale sur l'effet des SAMs sur les Oxydes Métalliques

Ce tableau récapitule les données structurales et électriques des SAMs et des films P3HT-PCBM dans une cellule PV FTO/MOx/SAM/P3HT-PCBM/PEDOT-PSS/Au. Il est intéressant de voir l'effet de la SAM avec son énergie de surface et son dipôle orienté dans le sens MO_x-SAM ou le sens contraire puis de corréler ces données à celles des cellules PV.

	Angle orientation des SAMs		Energie de surface des SAMs/ MOx (J/m^2)			Energie d'adhésion (J/m^2) avec SAM		V_{oc} ±0,01 (V)	J (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	R_p (Ω)	R_s (Ω)
	α	β	total	Dispersive.	Polaire	P3HT	PCBM						
ZnO			62	45	17			0,39	8,7	35 S	1,2	1000	150
CH_3O-A	48 (±10)	*45*	57	49	8	77	94	0,5	9	45	2	**1590**	100
F-A	26 (±5)	46	47	47	0,4	69	88	0,19	5,8	27 S	0,3	240	150
TiO_2								0,39	6	28	0,6	460	270
CH_3O-A								0,47	8	30	1,1	**520**	245
F-A								0,3	9	26 S	0,7	200	160
WO_3			67	40	27	77	87	0,33	7	21 S	0,5	280	312
CH_3O-A	63 (±15)	*45*	69	42	27	79	92	0,35	8	34	1	**660**	150
F-A	37 (±15)	*45*	63	40	23	76	89	0,21	6,6	27	0,4	240	125

Tableau récapitulatif des données structurales et électriques des SAMs et des films du P3HT-PCBM.(S= S-shaped de la courbe IV)

Concernant le ZnO, il existe une grande différence d'orientation des molécules F-A et CH_3O-A ; la molécule CH_3O-A donne une orientation peu marquée avec un pôle + à l'extrémité externe de la SAM/ZnO alors qu'avec la SAM F-A, nous avons une orientation assez perpendiculaire à la surface.

Les propriétés physico-chimiques des groupements F et CH_3O, et cette différence d'orientation se traduisent par une plus faible composante polaire de l'énergie de surface mesurée par angle de contact avec la SAM F-A qu'avec celle CH_3O-A (8 pour la SAM_{CH3OA} et 0,4 pour SAM_{FA}) (les composantes dispersives sont voisines). En conséquences, l'énergie

d'adhésion, calculée avec les données de la littérature, des molécules PCBM et P3HT du système P3HT-CH_3O-A est bien supérieure à celle du P3HT-F-A (77>69, Δ1=10%) et il en est de même entre les énergies de surface W_{adh} (PCBM-CH3O)> W_{adh} (PCBM-F) (94>88 Δ2 = 7%). La SAM CH_3O-A interagit plus fortement avec les molécules actives que la molécule fluorée. Nous attendons donc une meilleure mouillabilité du mélange actif sur CH_3O-A que sur F-A. Nous verrons que le cas est très différent pour WO_3.

Regardons les valeurs électriques pour le ZnO ; La différence de V_{oc} avec les SAM CH_3O-A et F-A est importante (0,31V); ceci s'explique bien sur tout d'abord par le sens du dipôle qui avec CH_3O tend à aligner les niveaux électroniques du composite et du ZnO. L'effet de la SAM F-A est contraire mais s'y ajoute un mouillage moins bon qu'avec CH_3O-A.

Une autre hypothèse pourrait être la structuration verticale du composite P3HT-PCBM (suivant l'axe perpendiculaire aux plans des électrodes) ; néanmoins rien ne l'indique au vue des énergies d'adhésion.

Mais un autre phénomène apparaît à savoir la grande différence entre les résistances parallèles R_p(ou de shunt) entre les 2 SAMS avec un rapport R_{pCH3OA}/ $R_{p\ FA}$ ~6. Rappelons que cette résistance tend vers l'infini pour un cas idéal ; on peut donc se demander d'où vient cette grande différence ? Deux explications nous semblent pertinentes : i) une différence d'épaisseur des films avec une épaisseur plus grande pour CH_3O et ii) une différence d'homogénéité horizontale avec un composite plus homogène pour CH_3O.

- La première est bien cohérente pour un dépôt par spin coating avec une meilleure mouillabilité de CH_3O-A par rapport à F-A. Par spectroscopie UV-Vis après vieillissement (Tableau 3.11) des cellules, il apparait une différence d'absorption des films photoactifs (28%) déposés sur les 2 SAMs qui corrobore une épaisseur plus faible avec F-A

-La seconde fait intervenir aussi la mouillabilité mais à l'échelle nano du mélange PCBM-P3HT ; une mouillabilité moindre avec F (par rapport à CH_3O) vis à vis des 2 composés actifs, pourrait engendrer un dépôt de gros domaines de P3HT à coté de larges domaines de PCBM diminuant la résistance parallèle. Des mesures après vieillissement révèlent effectivement pour le ZnO des différences d'épaisseur mais aussi des hétérogénéités du film actif (*Figure 4.78*). Notons aussi que les densités de photocourant entre les SAMs J_{CH3O-A}/J_{F-A}= 5,8/9=1,55 sont sensiblement différentes à l'image des hétérogénéités des films actifs pour les deux SAM.

Figure 4.78 : Photos des cellules FTO/ZnO/SAM/P3HT-PCBM/PEDOT-PSS/Au après vieillissement : à gauche : CH_3O-A : à droite F-A

Dans le cas du WO_3, les SAMs sont globalement peu orientées ou moins bien orientées qu'avec ZnO (F-A reste néanmoins un peu mieux orientée); et de même les différences d'énergie de surface entre les SAMs sont plus faibles (27 pour la SAM_{CH3O-A} et 23 pour SAM_{F-A}) (les composantes dispersive sont voisines). Les mesures de V_{oc} avec SAMs amènent des valeurs peu différentes du substrat WO_3 nu ; la différence des V_{oc} entre les SAMs, est aussi environ 3 fois plus faible qu'avec ZnO, soit δV_{oc} =0,14V. De même, les rapports entre les résistances parallèles est réduit à $R_{pCH3O-A}/ R_{p\ F-A} \sim 3$ ainsi que le rapport J_{CH3O-A}/J_{F-A}= 8/6,6=1,2 (Tableau 4.7).

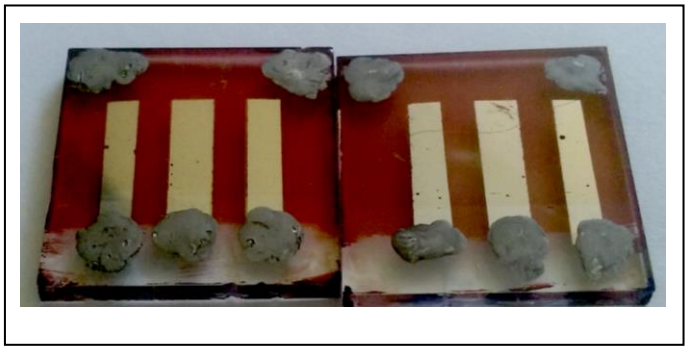


Figure 4.79 : Photos des cellules FTO/WO_3/SAM/P3HT-PCBM/ZnO/Al après vieillissement : à gauche : CH_3O-A : à droite F-A

L'effet et les différences d'effets des SAMs sont donc minimisées avec ce substrat WO_3 d'un point de vue physicochimique et électrique et ce en raison de l'organisation des SAMs elles-mêmes.

La corrélation entre l'orientation, l'angle de contact sur les SAMs, la mouillabilité des SAMs par le P3HT-PCBM, l'homogénéité des films et la résistance parallèle est de nouveau observée avec le WO_3. Une SAM avec un pôle ayant une faible « énergie de surface » (F-A)

et mal organisée se rapproche relativement d'une SAM avec un pôle à forte énergie de surface (CH_3O-A) désorganisée minimisant l'impact sur les valeurs photo-électriques. Notons qu'il existe une différence d'épaisseur après vieillissement (26%) mais que les films semblent d'homogénéité comparable.

En conclusion, la SAM CH_3O-A amène un effet notable sur les propriétés physiques et PV des films P3HT-PCBM et ce d'autant plus qu'elle est bien orientée comme sur ZnO. Pour la SAM F-A toujours mieux orientée que CH_3O-A, son dipôle bien orienté et sa faible mouillabilité amène à des performances PV nettement moins bonnes comme attendues. Puisque la SAM F-A est moins bien organisée sur WO_3, cet effet est plus faible avec WO_3 que sur ZnO.

Chapitre 5 : Effet des SAMs sur la stabilité des pérovskites

Le cinquième chapitre s'inscrit dans la même lignée des deux précédents mais il s'agit, cette fois-ci, de montrer que la fonctionnalisation par des SAMs de la couche d'oxyde métallique apporte une amélioration considérable de la stabilité et le vieillissement des films minces de pérovskite(MAPI). Nous allons étudier l'effet de SAMs sur la stabilité et le vieillissement des films de pérovskite par des caractérisations optiques et structurales des couches MAPI. Nous finirons par élaborer une structure de type **FTO/MO/SAMs/MAPI/SPIRO/Au.**

5.1 Les cellules photovoltaïques à base des pérovskites : Etat de l'art

5.1.1 Définition d'une pérovskite

Une pérovskite possède une structure cristalline commune à des nombreux oxydes. Au depart le nom « pérovskite » désignait la structure à base de Titane de Calcium de formule $CaTiO_3$. Cette espèce minérale a été décrite par le minéralogiste Gustove Rose en 1839 [124]. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux, qui sont généralement très utilisées comme couche active dans les cellules photovoltaïques.

5.1.2 Cellules photovoltaïques à base des pérovskites

Une cellule photovoltaïque à base de pérovskite est une cellule dont la couche active comprend un élément chimique ayant la structure de pérovskite, le plus utilisé dans ces structures étant un composé organique-inorganique de plomb. L'utilisation des pérovskites de type $CH_3NH_3PbX_3$ (x=I, Br et ou Cl) comme un matériau photo-actif ouvre une voie prometteuse vers la réalisation de cellules solaires avec des rendements énergétiques > 20%.
Un composé de type $CH_3NH_3PbX_3$ a la structure cristalline de pérovskite dont le cation de methylamonium est entouré par un octaèdre PbX_6 (*Figure 5.80*).

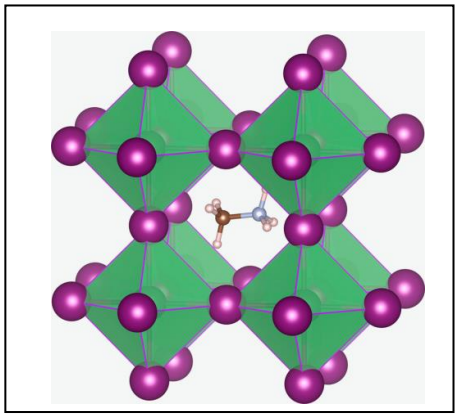


Figure 5.80 : Structure cristalline d'une pérovskite

L'efficacité de ces cellules est en constante d'augmentation depuis la fin des années 2000 (*Figure 5.81*), elle est passée de 3.8% en 2009 [125] à 22.1% en 2016 [5]. Parmi les points forts de pérovskites, on peut citer la structure de bande qui est réglable, donc elle peut être optimisée pour le spectre solaire.

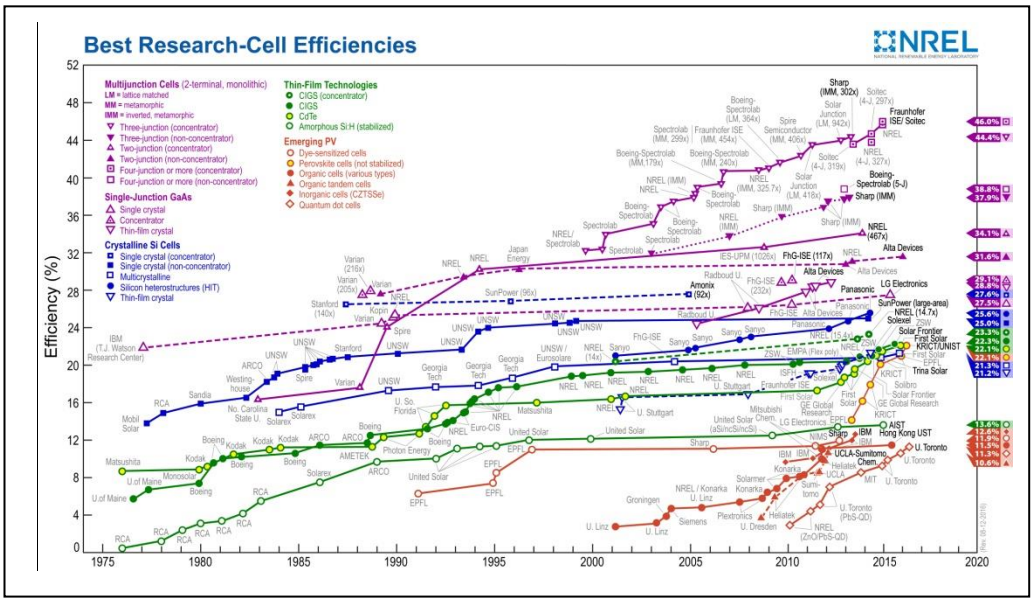


Figure 5.81 : Evolution des rendements de cellules solaires à base de pérovskites

Un des avantages des pérovskites par rapport aux autres systèmes de cellules solaires de deuxième génération (CdSe, CIGS, Si:H) est leur fabrication à partir de solution et donc la possibilité de pouvoir commercialiser des procédés de fabrication à faible coût.

Les performances élevées peuvent être attribuées à plusieurs facteurs: forte absorption de la lumière, dissociation totale des porteurs de charge et mobilités élevées résultant de sa structure de bande, grandes longueurs de diffusion [126] et faible densité de pièges.

Nous avons utilisé le $CH_3NH_3PbI_3$(MAPI) comme une couche active dans les cellules élaborées, le MAPI est un semi-conducteur qui absorbe jusqu'à 800 nm avec une énergie de gap de l'ordre de 1,5eV [127], ce matériau possède un exciton faiblement lié (faible énergie de liaison est égale à 0,03 eV) [128][129], qui entraine une dissociation quasi-totale en porteurs des charges libres e^- et h^+ avec une forte mobilité des électrons (7,5 à 30 cm^2/VS) et des trous (12,5 à 60 cm^2/VS) [130].

L'interprétation de ces propriétés est encore sujette débat et la stabilité des pérovskites vis-à-vis de l'environnement est pour le moment le point faible de ces matériaux. Plusieurs groupes de recherche se sont focalisés sur ce problème, en 2017 une équipe de l'école polytechnique fédérale de Lausanne suggère que l'instabilité des cellules à base de pérovskites peut être surmontée grâce à des techniques peu coûteuses, permettant la fabrication de cellules à faible coût et hautes performances [131]. Ces chercheurs de l'EPFL ont encore amélioré la stabilité de ces cellules par un dopage de Thiocyanate de cuivre CuSCN en le protégeant par une couche de graphène. Le rendement passe de plus 20% à 16% après 1000 heures sous une température de 60°C et en pleine lumière solaire, qui est un nouveau record. Donc le CuSCN se présente comme un candidat intéressant car il permet une meilleure stabilité des cellules à base de pérovskites [132].

La stabilité de pérovskite dans un environnement air-humidité peut être fortement améliorée en remplaçant partiellement I par Br → ($AMPbI_{3-x}Br_x$) [133] ou bien en greffant des monocouches auto-assemblées pour créer une liaison assez forte entre l'oxyde et la couche MAPI qui sert à éliminer la pénétration de l'oxygène. Le greffage d'une SAM sur la surface de l'oxyde peut améliorer l'efficacité et la stabilité des pérovskites. Cette monocouche possède plusieurs avantages, on cite :

-Premièrement une SAM peut former une structure ordonnée avec une orientation bien définie, l'alignement des molécules dipolaires de SAM dans une direction produit un moment dipolaire permanant qui peut modifier le travail de sortie de l'oxyde [134]. Généralement, les molécules ayant un moment dipolaire dirigé de l'oxyde à la pérovskite peuvent être favorables pour l'ETL et vice versa pour l'HTL. Le changement de l'alignement du niveau d'énergie peut influencer l'extraction des charges et la recombinaison des excitons aux interfaces, dans ce cas, le champ interne pourrait être augmenté qui mène à une augmentation de l'efficacité de la cellule [135].

-Deuxièmement, la SAM permet de diminuer la densité des pièges dans la couche de pérovskite. En effet l'amélioration de l'ordre à grande distance des pérovskites tend à réduire

la densité des défauts structuraux qui peuvent agir en qualité des pièges. L'interaction chimique interfaciale entre la couche active et la couche de transport de charge peut influencer le couplage électronique entre elles [136].

-Troisièmement, la SAM affecte la croissance de la couche active, cet effet est obtenu soit par l'orientation des cristaux de MAPI soit par le grossissement des domaines.

-Finalement la stabilité des pérovskites peut être améliorée par une SAM, en particulier la stabilité contre l'humidité en raison de l'incorporation des groupes super-hydrophobes par exemple le Fluor [137].

Dans ce travail, nous avons utilisé deux monocouches auto-assemblées de type NH_2-A (4′-amino-biphenyl-4-carboxylic acid) et $NH_3^+I^-$-A qui ont des moments dipolaires opposés. On s'intéresse dans une première étape à greffer ces deux molécules sur l'oxyde de Zinc.

5.2 Effet des SAMs greffées sur ZnO sur la structure de MAPI

5.2.1 Préparation des SAMs

Les deux molécules utilisées dans ce chapitre sont NH_2-A et $NH_3^+I^-$ -A qui ont des moments dipolaires opposés (*Figure 5.82*) la première molécule est commercialisée chez Sigma Aldrich et la deuxième est préparée au laboratoire.

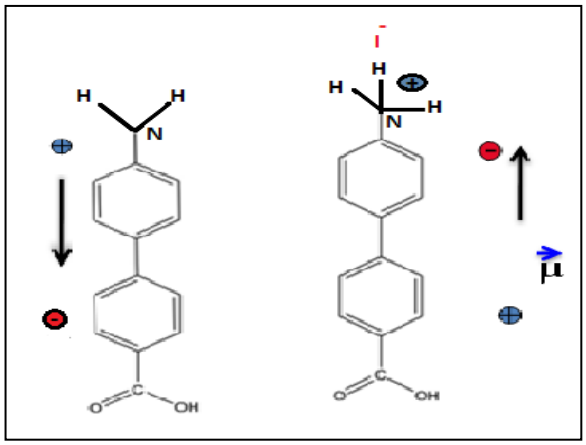


Figure 5.82 : Structure chimique de NH_2-A (à gauche) et $NH_3^+I^-$ -A (à droite)

Nous allons utiliser l'oxyde de Zinc comme un transporteur des électrons sur lequel on greffe les deux molécules. Le ZnO utilisé dans cette partie se présente sous forme de nanoparticules

commercialisées chez GENES'IK qui font un diamètre d'environ 10 nm, le dépôt de la couche se fait par la méthode tournette avec une vitesse de 6000 tmp pour obtenir un film de 30 nm environ.

Avant de greffer les SAMs, un nettoyage des lames avant le dépôt et un traitement de surface de l'oxyde sont effectués. Le tableau 5.1 résume les procédés de nettoyage et le traitement de surface.

Substrat	Verre	Au	FTO
Nettoyage des substrats	H_2SO_4	H_2SO_4+ passage à la flamme d'hydrogène	Éthanol+Eau+NaOH+ H_2SO_4
Traitement des surfaces de l'oxyde	RCA	RCA	RCA

Tableau 5.1 : les méthodes de nettoyage et traitement de surface

Nous passons maintenant à la préparation des solutions de SAM, le solvant utilisé est le N,N-diméthylformamide (DMF). Nous préparons une solution de NH_2-A avec une concentration $C=5.10^{-4}$ M. Ensuite on trempe les échantillons dans la solution et on laisse les lames immergées pendant 12H. Finalement, les lames sont rincées dans le DMF pur pendant 10 min et séchées sous argon.

Pour fonctionnaliser la surface du ZnO par la deuxième molécule $NH_3^+I^-$ -A, il suffit d'immerger les échantillons fonctionnalisés précédemment par la molécule NH2-A dans une solution d'acide iodique HI pendant 45 secondes. Ensuite, les échantillons sont rincés rapidement par l'eau et séchés sous argon.

5.2.2 Structure et Orientation de SAM

Pour voir le greffage de deux molécules sur l'oxyde de zinc, une caractérisation PM-IRRAS est faite sur les deux molécules adsorbées sur la surface de ZnO.

En se basant sur les spectres PM-IRRAS de les échantillons NH_2-A et $NH_3^+I^-$ -A et en comparant avec le spectre de transmission de la molécule NH_2-A dans Kbr (*Figure 5.83*), on peut constater que la molécule est partiellement greffée sur le ZnO. Des nouvelles bandes apparaissent vers 1684 cm^{-1} et 1686 cm^{-1} qui n'ont pas encore été interprétées.

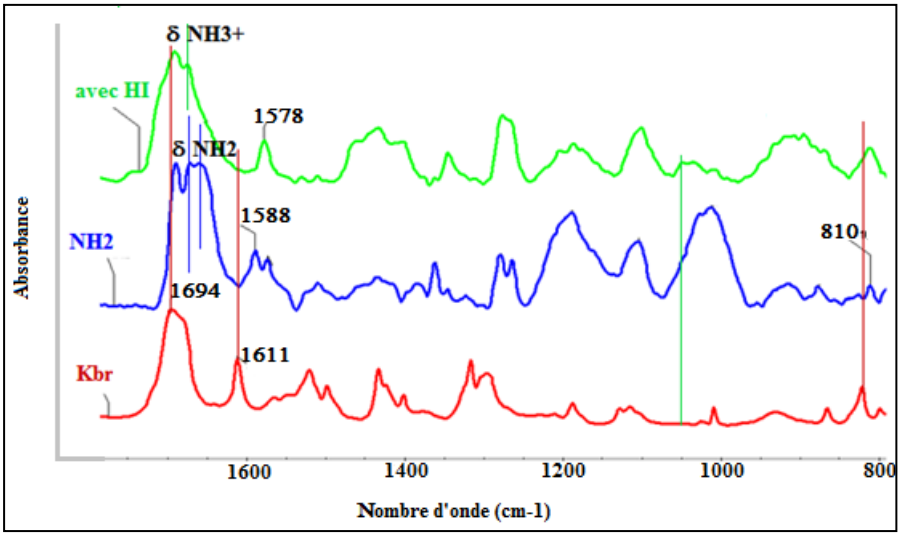


Figure 5.83 : Spectre de PM-IRRAS de NH_2-A adsorbée sur ZnO/Au (bleu), spectre de PM-IRRAS de $I^-NH_3^+$-A adsorbée sur ZnO/Au et (c) : spectre de transmission de la molécule NH_2-A en KBr

5.2.3 Préparation et formation de MAPI

On prépare une solution de PbI_2 dans le DMF avec une concentration C=0.25M, on la laisse sous ultrasons pendant 1H à 80°C, en parallèle, on met une quantité de CH_3NH_3I (MAI) dans le DMF avec une concentration C=0.25M. Ensuite, on mélange les deux solutions et on laisse sous agitation pendant 15 min. Le dépôt de la couche MAPI se fait sous boite à gants avec la méthode de goutte, lors du dépôt on remarque que pour les échantillons traités par la SAM, la goutte s'étale bien sur la surface, ce qui confirme l'un des avantages de la SAM qui est la mouillabilité. Pour avoir une couche de 80 nm, on a dilué la solution en passant de C=0.25M à C=0.06M. Après le dépôt, on évapore le solvant en laissant les lames 1H sans recuit, ensuite le recuit se fait en deux étapes le premier à 60°C pendant 10min et le deuxième à 120 °C pendant 10 min.

Lors du premier recuit on remarque qu'il n y a pas une différence de couleur des films de MAPI pour les trois échantillons (sans SAM, avec NH_2-A et $I^-NH_3^+$-A) en augmentant la température de recuit, on remarque que l'échantillon non traité par la SAM est devenu noir et se transforme en jaune rapidement alors que les deux autres échantillons (avec SAM) restent noirs (Figure 5.84)

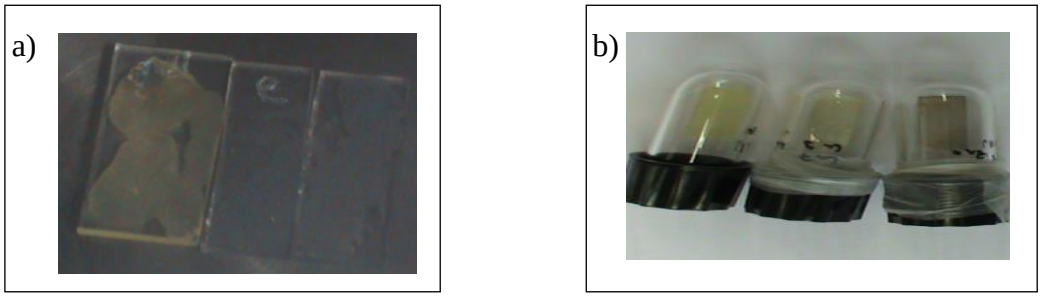


Figure 5.84 : Formation des MAPI :a) t=0 jours et b) t=7 jours (à gauche sans SAM, au milieu avec NH2-A et à droite avec ΓNH$_3^+$-A)

5.2.4 Caractérisations optique et structurale du MAPI

a) Spectre Infrarouge IR

En comparant les spectres de la *Figure 5.85*, on remarque pour les deux échantillons (ZnO non traité et NH_2-A) la présence d'une bande située vers 1250 cm^{-1} qui est dans le même endroit que celle du DMF. Nous observons la disparition des bandes situées vers 1670, 1490 et 1400 cm^{-1} sur les spectres de (ZnO, NH_2-A et NH_3^+ Γ-A) en comparant avec celui du DMF. Donc on peut constater que la bande située à 1250 cm^{-1} est peut être attribuée soit à la bande de complexe DMF:PbI2, soit au rock $CH_3NH_3^+$ (ν_{11}) de MAPI.

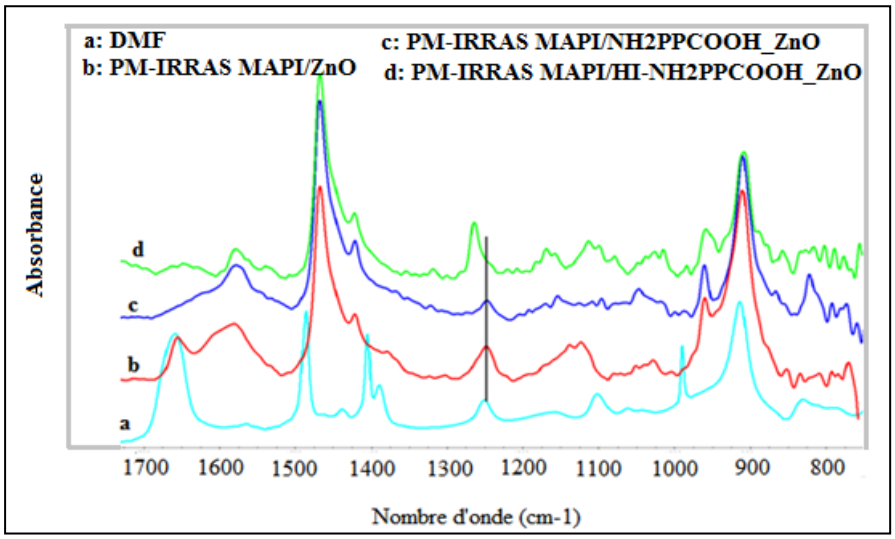


Figure 5.85 : (a): DMF, (b) spectre de PM-IRRAS de MAPI(10 nm)/ZnO /Au ,(c) spectre de PM-IRRAS de MAPI (10nm)/NH_2-A et (d)) spectre de PM-IRRAS de MAPI (10nm)/ NH_3^+ Γ-A

Pour le dernier échantillon (NH_3^+ Γ-A), on constate aussi soit un décalage de la bande située à 1250 cm^{-1} soit une apparition d'une nouvelle bande située vers 1264 cm^{-1} qui pourrait être attribuée au mode d'étirement C-N de $CH_3NH_3^+$.

b) Absorption UV-Vis

La *Figure 5.86* montre l'absorption des films de MAPI déposés sur ZnO (courbe noir), NH_2-A (courbe rouge) et $NH_3^+I^-$-A (courbe verte). Pour les trois échantillons, on remarque la présence de la bande située à 753 nm. Cette bande présente l'absorption de pérovskites [138]. On observe aussi la présence d'une bande située vers 480 nm pour les deux premiers. Cette bande présente soit l'absorption bande à bande ou la présence du complexe PbI_2:DMF (voir spectres).

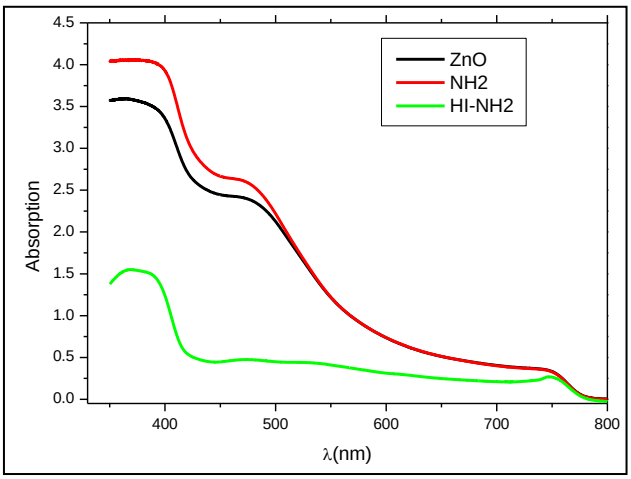


Figure 5.86 : Spectres d'absorption des films de MAPI déposés sur de ZnO (non traité)/Verre et de ZnO (traité)/Verre.

Nous avons étudié le vieillissement des films de MAPI pour les trois échantillons étudiés précédemment (*Figure 5.87*). Pour cet objectif, nous avons réalisé des mesures d'absorption UV-Vis à t= 7 jours.

En comparant les deux spectres d'absorption UV-Vis de la couche de MAPI déposée sur ZnO non traité (à t= 0 jours et à t= 7 jours), on observe la disparition de la bande située vers 480 nm et la diminution de la bande de pérovskite située à 753 nm. En parallèle, on remarque l'apparition de nouvelle bande qui est la bande de PbI_2 (500nm) [138].

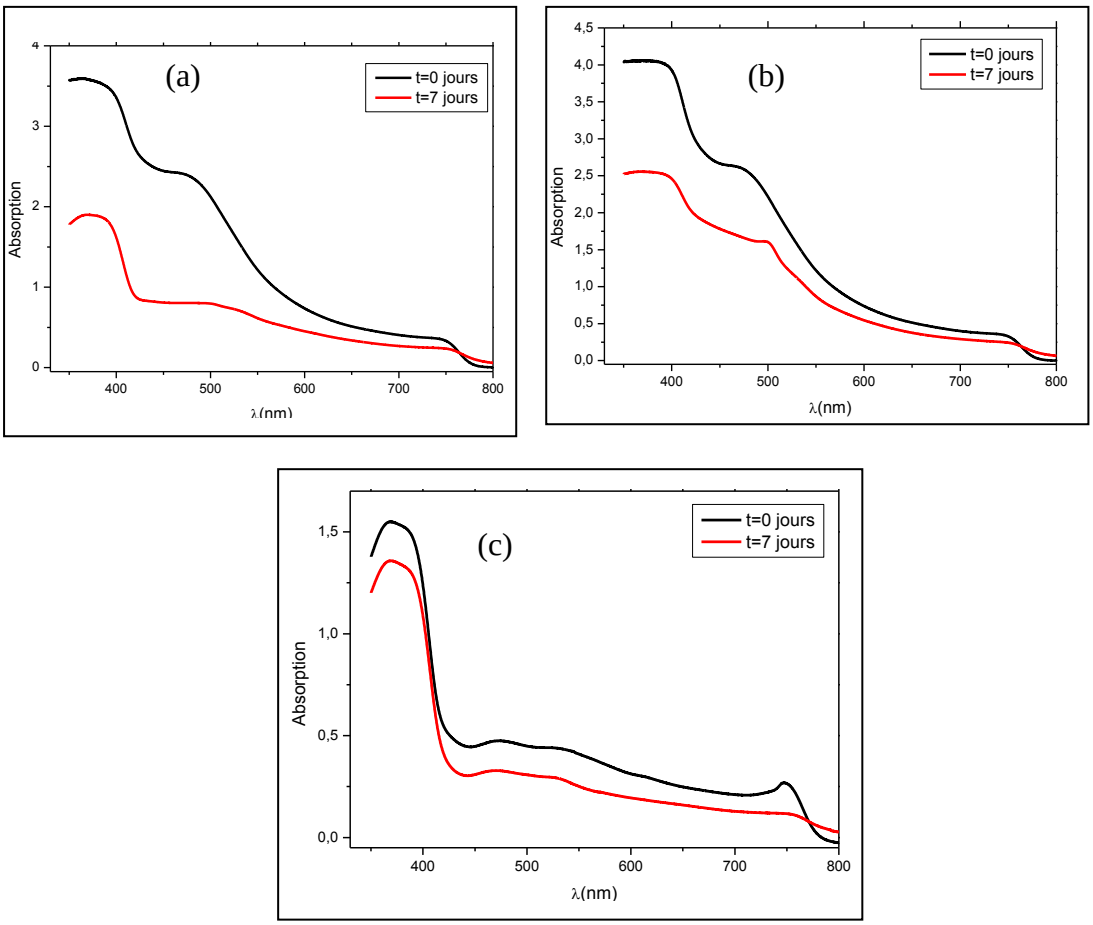


Figure 5.87 : Spectres d'absorption UV-Visible de : (a) MAPI/ZnO, (b) MAPI/NH_2-A et (c)MAPI/$NH_3^+I^-$-A

On passe maintenant à l'étude du deuxième échantillon NH_2-A. À partir des spectres d'absorption UV-Visible, on observe la disparition de la bande située à 480 nm et en parallèle l'apparition d'une nouvelle bande située vers 500 nm. Cette bande présente l'absorption de PbI_2. Pour l'échantillon $NH_3^+I^-$-A, on remarque qu'il y a une diminution de l'intensité de bande de pérovskite. En conclusion, on peut dire que ces monocouches greffées sur la couche du ZnO n'ont pas un effet important sur la stabilité du film de MAPI.

c) Caractérisation structurale par DRX

On passe maintenant à la caractérisation structurale de ces films pour voir l'effet des SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI. Le diffractogramme (*Figure 5.88*) montre la présence de trois pics majoritaires situés à : 16,4°, 33,14° et 37 ° qui pourraient être attribués aux faces (110), (220) et (330) respectivement de la structure tétragonale de MAPI [139]. Il a été observé que tous ces pics de diffraction de pérovskite sont significativement augmentés avec

l'insertion de SAMs. Ce qui pourrait dire que le greffage de deux molécules améliore la cristallinité du film $CH_3NH_3PbI_2$.

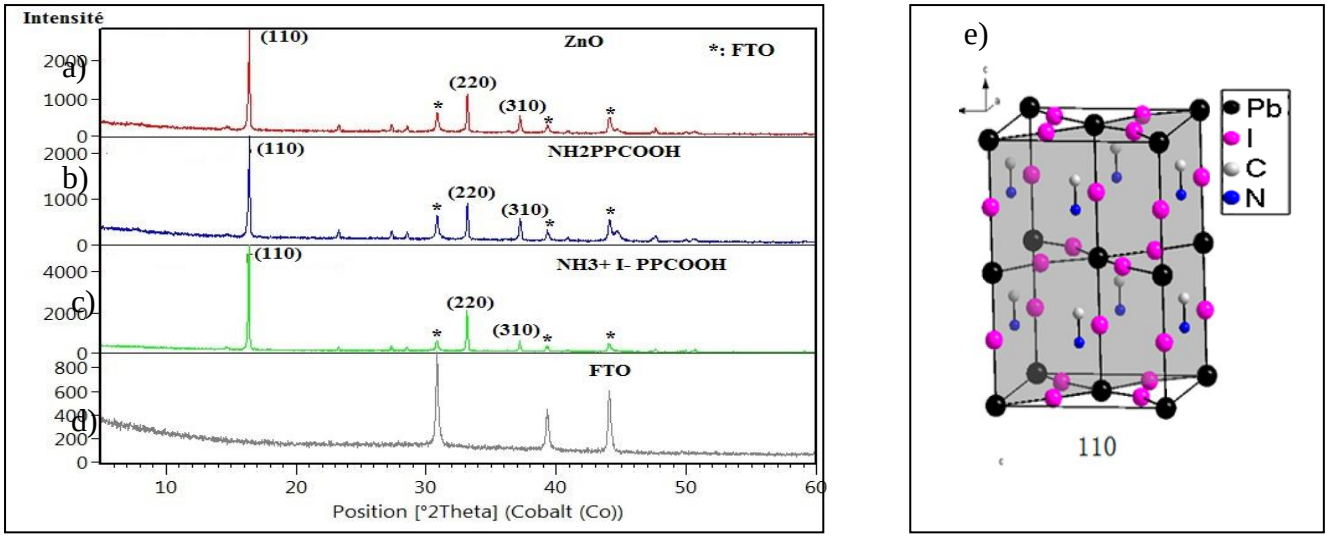


Figure 5.88 : Diffractogramme RX des films de MAPI déposés sur a) : ZnO/FTO, b) :NH_2-A_ZnO/FTO, c) $NH_3^+I^-$-A_ZnO/FTO, d) :FTO et e) : Structure de MAPI tétragonale [140]

En comparent les rapports des aires R= $A_{(220)}/A_{(112)}$ des pics attribués aux faces (220) et (112) pour les trois échantillons, on constate que ce rapport n'est pas le même en greffant la molécule $NH_3^+I^-$-A. Nous observons aussi la présence d'un pic situé vers 44,6° pour la molécule NH_2-A, ce pic est plus intense que celui trouvé dans le diffractogramme de ZnO non traité. Alors que pour la molécule $NH_3^+I^-$-A, on observe l'absence de ce pic. Cette différence est due l'effet de SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI (*Figure 5.89*).

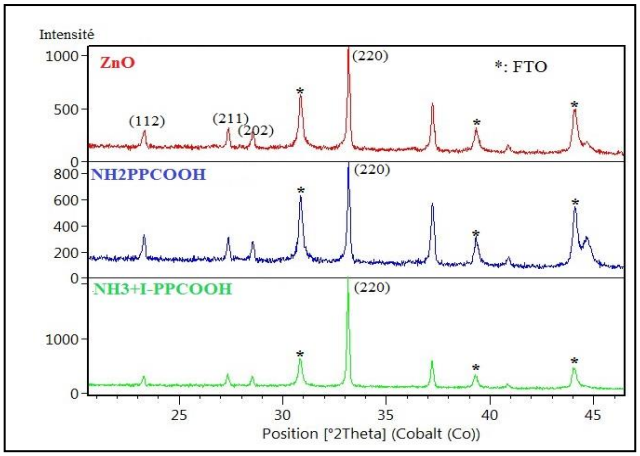


Figure 5.89 : Effet des SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI

Nous avons étudié le vieillissement des films de MAPI à partir de la diffraction des RX. Pour les trois échantillons (avec et sans SAM), on remarque l'apparition d'un nouveau pic à 14° qui n'est autre que celui du PbI_2 [138] (*Figure 5.90*).

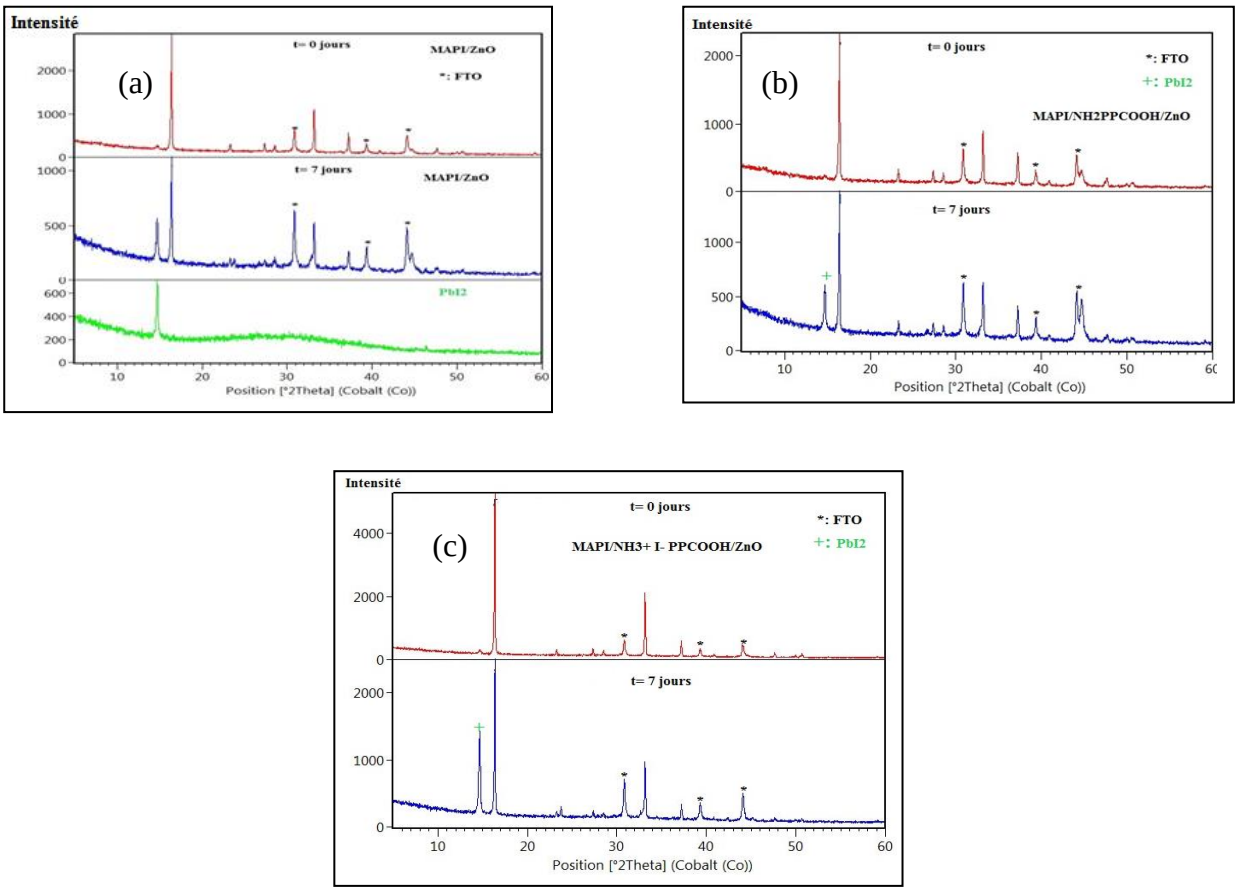


Figure 5.90 : Etude de vieillissement des films de MAPI déposés sur : (a) ZnO (le spectre en vert est réalisé sur une couche mince du PbI_2) , (b) NH_2-A et (c) NH_3^+I-A par DRX

L'étude de vieillissement montre que les SAMs greffées n'ont pas un effet de stabilité car on observe toujours l'apparition des pics de PbI_2 (sans et avec SAMs).

5.2.5 Réalisation des cellules à base des pérovskites

Nous avons étudié l'effet des SAMs sur la performance de la cellule suivante : FTO/ZnO(30nm)/**SAM**/MAPI(300nm)/SpiroMeOTAD(80nm)/Au(100nm) (*Figure 5.91*).

Le dépôt de la couche active est fait par spin coating à l'air. Les paramètres du dépôt sont : une vitesse de 1500 tpm pendant 60 secondes. Ensuite, les couches sont chauffées en deux étapes. Un premier recuit est à 60°C pendant 10 min pour évaporer le solvant, et un deuxième recuit à 120°C pendant 10 min pour améliorer la cristallinité de la couche [141].

Le dépôt du Spiro MeOTAD est fait directement après le recuit de la couche active par la méthode de la tournette. Cette couche sert à la fois au transport des trous et à la stabilité de la couche de pérovskite [142]. Le dépôt de la cathode est fait par évaporation sous vide selon la même procédure décrite dans le paragraphe (2.2) du chapitre 2.

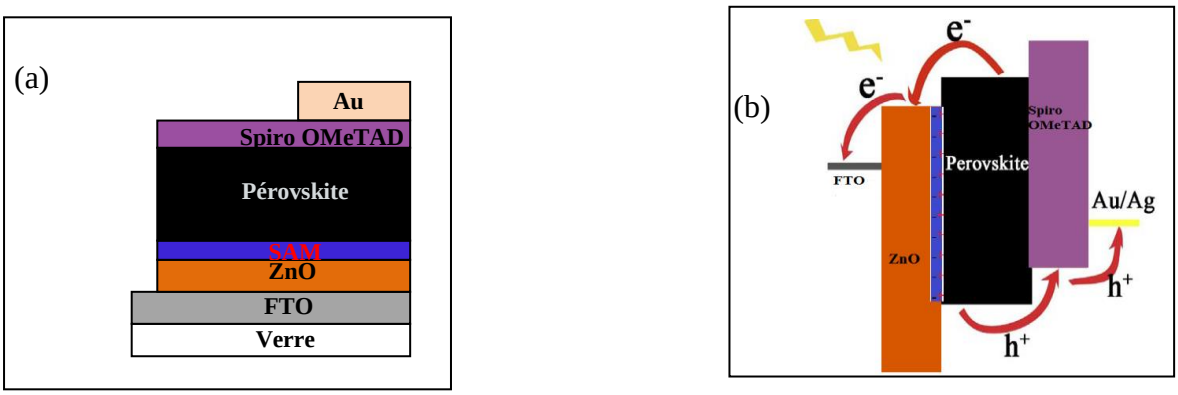


Figure 5.91 : Structure (a) et principe (b) de fonctionnement de la cellule élaborée à base de ZnO.

Les caractéristiques J(V) sous éclairement sont présentées sur la *Figure 5.92*. Toutes les mesures sont faites à l'air.

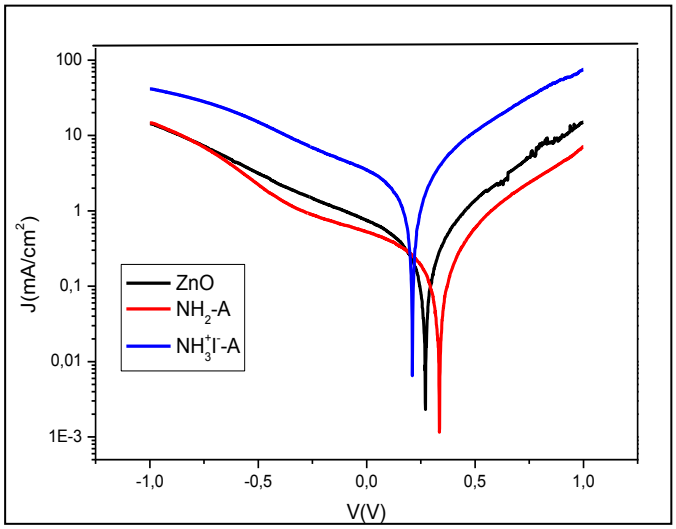


Figure 5.92: Caractéristiques J-V de cellules à base de pérovskite de type inverse sous un éclairage simulé de 100 mW/cm^2 :(a): ZnO, (b): NH_2-A et (c): $NH_3^+I^-$-A

Comme le montrent la *Figure 5.92* et le tableau 5.2, les données de courant de court-circuit (Jsc) des dispositifs sans SAM, avec NH_2-A et avec $\mathbf{NH_3^+I^-}$-A sont respectivement 0.74, 0.52 et 3.50 mA / cm^2.

La structure avec $\mathbf{NH_3^+I^-}$-A montre une meilleure valeur de J_{sc}. Cette amélioration est due à la croissance de la couche de pérovskites. On peut donc dire que la fonctionnalisation du ZnO

par la molécule **$NH_3^+I^-$-A** qui donne la meilleure organisation de la couche permet aussi d'avoir la meilleure mobilité qui serait responsable à l'augmentation de J_{sc}.

	V_{OC}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
ZnO	0.27	0.74	29.30	0.06
NH_2-A	0.34	0.52	30.50	0.054
NH_3^+ I^-A	0.21	3.50	31.51	**0.23**

Tableau 5.2: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de ZnO, NH_2-A et $NH_3^+I^-$-A.

En comparant les valeurs du V_{OC} pour les trois échantillons, on constate que la meilleure valeur est obtenue avec la molécule NH_2-A.

5.3 Etude du vieillissement des films MAPI déposés sur SAM/TiO_2

Cette partie est dédiée à l'étude du vieillissement de MAPI disposée sur une couche de TiO_2 fonctionnalisée par des SAMs. La couche de l'oxyde utilisée correspond au TiO_2 compact. Ces lames subissent un traitement thermique à T= 450°C pendant 20 mn ensuite les couches sont trempées dans l'acide sulfurique pur (98%) pendant 30 secondes.

Pour le greffage des SAMs et le dépôt des MAPI, nous avons utilisé le même protocole qu'avec le ZnO en gardant les mêmes paramètres (temps d'adsorption des molécules, paramètres de dépôt et température de recuit).

5.3.1 Absorption UV-Vis

La *Figure 5.93* montre une comparaison des spectres d'absorption UV-Vis pour les trois échantillons. En se basant sur cette figure, on remarque la présence de la bande d'absorption de MAPI située vers 753 nm pour les trois films (TiO_2 non traité, NH_2-A et $NH_3^+I^-$-A). On conclut donc qu'il y a une formation de pérovskite pour les trois cas.

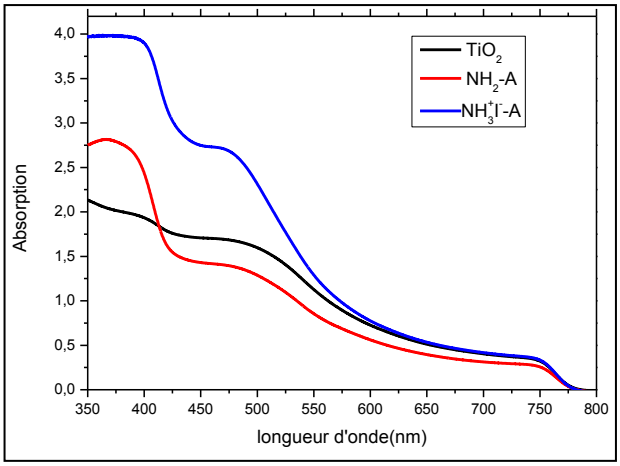


Figure 5.93 : Spectres d'absorption UV-Vis pour ; TiO_2 (spectre noir), NH_2-A (spectre rouge) et $NH_3^+I^-$-A (spectre bleu)

Nous avons étudié le vieillissement de ces films en comparant les spectres l'absorption UV-Vis à t= 0 jours et à t= 7 jours (*Figure 5.94*). Pour l'échantillon TiO_2, on observe une diminution importante de l'intensité de bande de pérovskite située à 753 nm (80%).

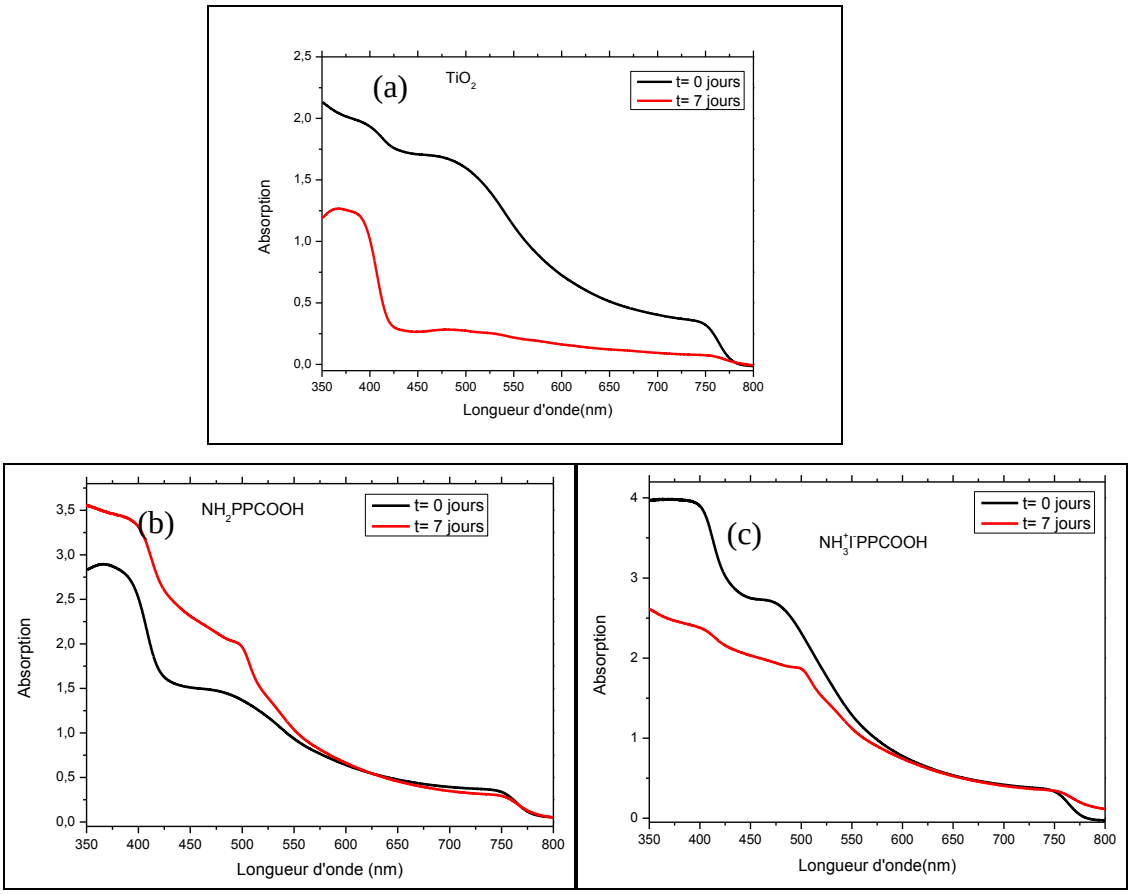


Figure 5.94 : Eude de vieillissement des MAPI : (a) TiO_2, (b) NH_2-A et (c) $NH_3^+I^-$-A

Pour l'échantillon NH_2-A, on observe une légère diminution (5%) de l'intensité de la bande de pérovskite. Pour le troisième échantillon, on constate que la bande de pérovskite est quasiment la même qu'à t= 0. On conclut donc que le film de MAPI déposé sur $NH_3^+I^-$-A est le plus stable.

Pour confirmer ce résultat, on passe maintenant à la caractérisation structurale de ces films et voir l'effet des SAMs sur l'orientation des cristaux.

5.3.2 Caractérisation structurale par DRX du MAPI

Le diffractogramme RX montre la présence de trois pics majoritaires. Le premier pic est situé à 16,4°, le deuxième est situé vers 33° et le troisième pic est à 37° (*Figure 5.95*). Ces trois pics correspondent à la structure tétragonale comme celle trouvée pour les films MAPI déposés sur ZnO.

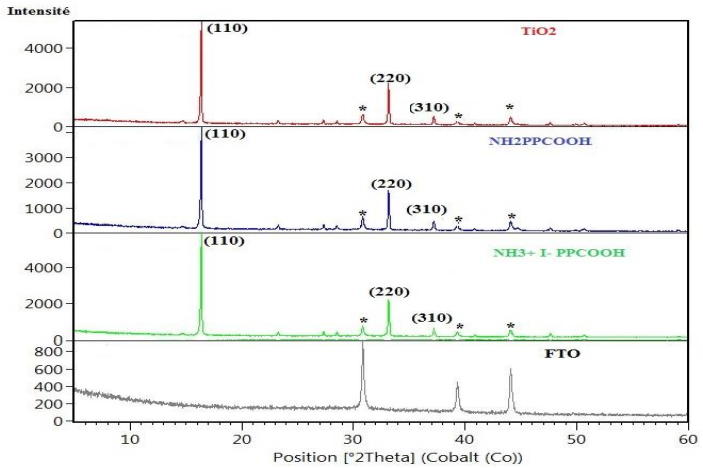


Figure 5.95 : Diffractogramme RX des films MAPI déposés sur : TiO_2, NH_2-A et $NH_3^+I^-$-A

En comparant le rapport des aires de pics attribués aux faces (220) et (112), on trouve presque le même rapport pour les trois échantillons (*Figure 5.96*). La seule différence qu'on voit en comparant les trois spectres est l'apparition d'un nouveau pic situé à 44,7° pour la molécule NH_2-A. Cette apparition peut être due à l'orientation des cristaux de MAPI.

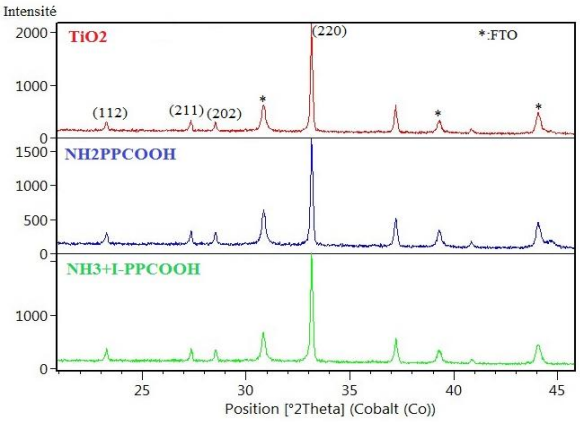


Figure 5.96 : Effet des SAMs sur l'orientation des cristaux de MAPI.

Nous avons aussi étudié le vieillissement ces films MAPI après une semaine de dépôt par DRX. Pour l'échantillon TiO_2 (*Figure 5.97*), le diffractogramme montre une comparaison entre le DRX à t= 0, à t= 7 jours et le DRX de PbI_2. On constate l'apparition d'un pic situé à 14° qui présente le pic de PbI_2. On observe aussi une diminution du pic principal de pérovskite.

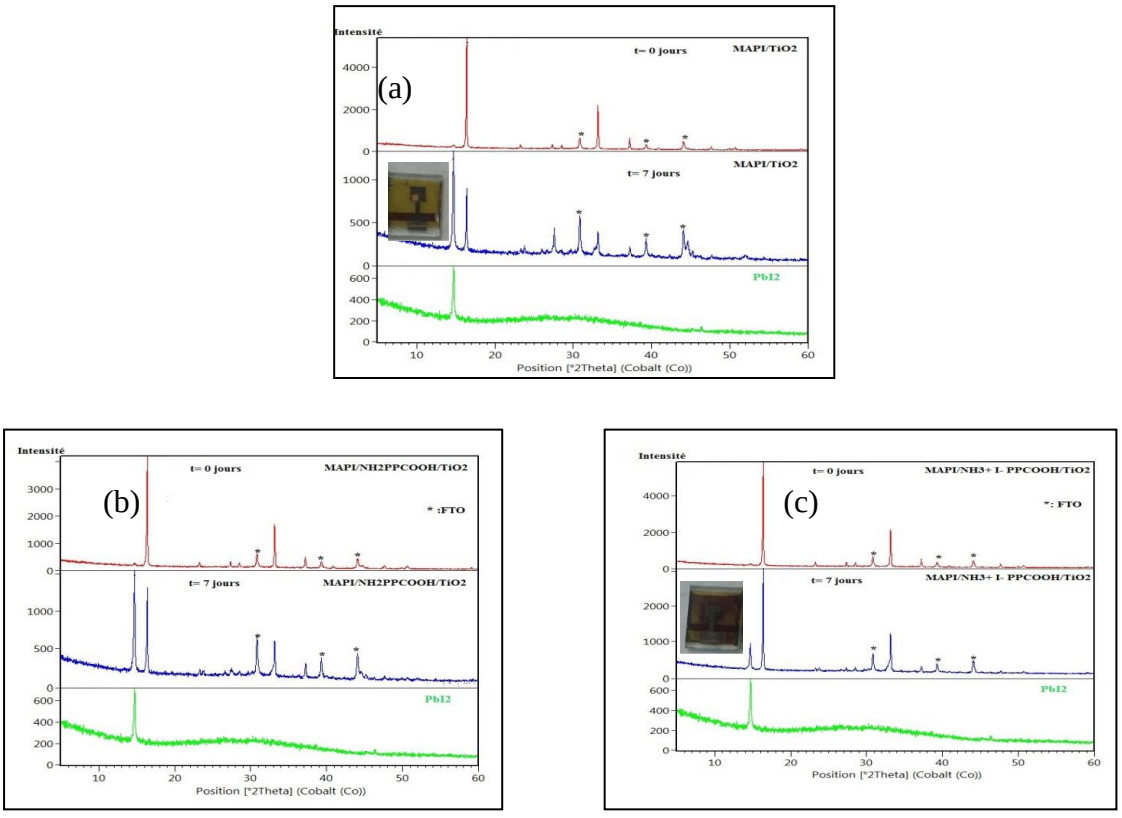


Figure 5.97 : Etude de vieillissement des films MAPI déposés sur (a) TiO_2, (b) NH_2-A et (c)$NH_3^+I^-$-A

Pour l'échantillon NH_2-A(b), on remarque une diminution de pic principal et une apparition importante du pic du PbI_2. Par contre pour l'échantillon $NH_3^+I^-$-A, on constate une légère

apparition de pic de PbI_2, ce qui pourrait dire que le film de MAPI est plus stable avec la $NH_3^+I^-$-A greffée sur TiO_2. On peut donc dire que le film de MAPI déposé sur TiO_2 est moins stable que l'échantillon NH_2-A. Et ce dernier est moins stable que $NH_3^+I^-$-A.

En conclusion, les spectres d'absorption UV-Vis et les diffractogrammes DRX montrent bien que les couches greffées sur TiO2 affectent la stabilité des pérovskites, avec la présence d'une légère orientation des cristaux pour la molécule NH_2-A.

La deuxième partie est dédiée à l'effet des SAMs greffées sur la performance de la cellule.

5.3.3 Effet des SAMs sur la performance de la cellule

Dans cette partie, les cellules ont été élaborées et caractérisées sous boite à gants à l'école polytechnique. La *Figure 5.98* montre les caractéristiques J(V) des cellules élaborées à base de TiO_2 (courbe noir), de NH_2-A (courbe rouge) et à base de $NH_3^+I^-$-A (courbe bleu).

En comparant les trois courbes, on constate qu'avec la molécule $NH_3^+I^-$-A, on obtient une valeur de densité de courant plus élevée par rapport aux autres échantillons.

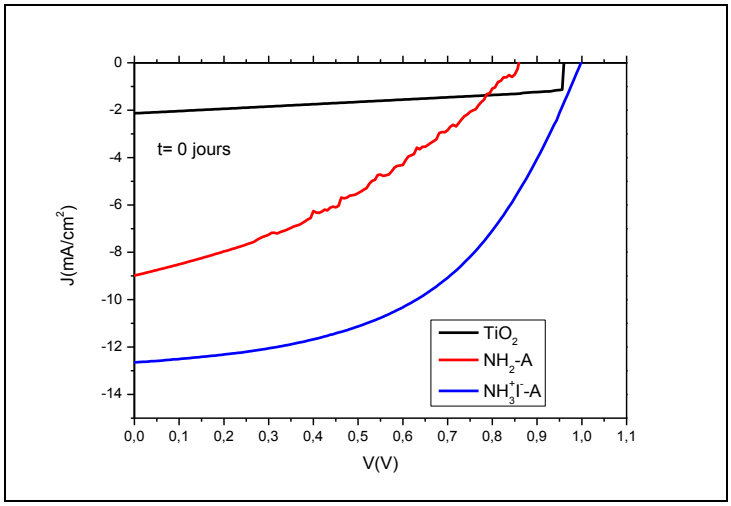


Figure 5.98 : Caractéristiques J(V) des cellules étudiées sous un éclairage de 100 mW/cm² : TiO_2 (courbe noir), NH_2-A (courbe rouge) et $NH_3^+I^-$-A (courbe bleu)

L'amélioration de la densité de courant est due à l'effet de SAM sur la croissance de la couche pour les deux molécules greffées. On observe aussi l'effet de dipôle créé par la molécule $NH_3^+I^-$-A qui améliore la valeur de dipôle. Cette amélioration est due à l'alignement des niveaux d'énergie. Pour la molécule NH_2-A, on remarque une grande diminution de la valeur du V_{OC}, cette diminution est due à l'effet inverse du dipôle. Dans ce cas, le dipôle créé augmente l'écart entre la bande de conduction de TiO2 et la bande de conduction du MAPI.

Echantillon	PCE(%)	
	t=0	t=5jours
TiO_2	1	0.6
NH_2-A	2.9	2.3
$NH_3^+ I^-$A	9	7.5

Tableau 5.3 : Evolution du rendement de conversion photovoltaïque à t=0 et à t=5 jours

Le tableau ci-dessous montre l'évolution du rendement de conversion photovoltaïque pour les trois cellules élaborées à t=0 et à t=5 jours. La caractérisation électrique est faite toujours sous boite à gants. Pour la molécule $NH_3^+I^-$-A, on obtient le meilleur rendement (à t=0) qui est égale à 9%. Cette amélioration est due à croissance de la couche active provoquée par la SAM. Les valeurs de rendement après 5 jours du dépôt montrent que la couche de pérovskite reste plus stable en présence de la molécule $NH_3^+I^-$ -A.

5.4 Conclusion

Nous avons montré que le greffage des monocouches auto-assemblées affecte l'orientation des cristaux de MAPI pour le cas de l'oxyde de Zinc. La caractérisation électrique montre l'effet des SAMs sur les performances des cellules. Pour la molécule $NH_3^+I^-$-A, on obtient le meilleur rendement qui est due à l'amélioration de la densité de courant induite par la meilleure organisation des cristaux du MAPI.

Pour l'oxyde de titane, nous avons montré que les SAMs greffées ont un effet très important sur la stabilité de la couche (pour le cas de $NH_3^+I^-$-A). L'effet de stabilité est confirmé par les valeurs de rendement trouvées après vieillissement.

Pour les deux oxydes, nous avons trouvés qu'avec la molécule $NH_3^+I^-$-A, le rendement de la cellule est toujours amélioré. La différence au niveau de l'orientation et la stabilité est due probablement à l'organisation des SAMs qui améliore la mobilité des charges donc du photocourant dans la cellule et d'autre part l'amélioration du V_{OC}.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de films d'oxydes métalliques (MOx) par des couches auto-assemblées (SAMs) dipolaires dans le but d'améliorer les performances de cellules photovoltaïques. Nous avons utilisé trois oxydes qui sont l'oxyde de zinc (nanoparticules), l'oxyde de titane et l'oxyde de tungstène (film fait à partir des précurseurs). Pour chaque oxyde étudié, nous avons greffé deux types de molécules qui sont les CH_3O-PP-COOH (CH_3O-A) et la F-PP-COOH (F-A). Ces deux molécules avec des moments dipolaires opposés ont été choisies dans le but de moduler les propriétés électroniques aux interfaces et de l'adapter à la cellule PV.

Avec les nanoparticules de ZnO, les deux molécules (CH_3O-A et le F-A) sont bien greffées, résultat mis en évidence par la disparition de la bande de COOH et l'apparition des nouvelles bandes de carboxylate (symétrique et antisymétrique). En se basant sur l'écart entre ces deux bandes, la nature de la liaison a été déterminé à savoir que les deux atomes d'oxygène se lient symétriquement à deux atomes de Zn^{2+}. Concernant l'orientation de la molécule, nous avons trouvé une meilleure orientation avec la molécule F-A tandis que la molécule CH_3O-A n'est que peu orientée probablement en raison des faibles interactions entre groupements O-CH_3.
Le meilleur rendement photovoltaïque est obtenu par la molécule CH_3O-A. Le sens du dipôle affecte notablement la valeur du potentiel à circuit ouvert V_{OC}. Le dipôle créé par la molécule CH_3O-A, dirigé -+ de l'oxyde vers le donneur (PCBM) diminue le travail de sortie du ZnO et contribue à aligner le niveau de la bande de conduction du ZnO avec celui de la LUMO du PCBM. Nous avons aussi observé une amélioration de la valeur J_{sc}. grâce au modèle e Braun-Onsager, cette amélioration a été attribuée due à une photogénération efficace induite via la SAM grâce par exemple à l'interaction des excitons photogénérés avec la monocouche dipolaire. La disparition de la forme en S des courbes I= f(V) avec CH_3O-A nous indique la disparition de la recombinaison des charges liées de l'exciton de transfert à l'interface ZnO/CH_3OA/PCBM-P3HT due aux états de surface.
Pour la molécule F-A, le dipôle créé à l'interface est dirigé du donneur vers l'oxyde. Ce dipôle augmente l'écart entre les niveaux (entre la bande de conduction de ZnO et le niveau LUMO de PCBM). Il s'en suit une augmentation de travail de sortie de ZnO ; l'électron perd

alors plus d'énergie pour arriver à la bande de conduction du ZnO, ce qui se traduit par une diminution du Voc et du rendement par rapport à ceux de la cellule à base de ZnO non traité. En analysant ces résultats ainsi que les valeurs de mouillabilité et d'adhésion et de la resistance parallèle, une bonne orientation de F-A contribue à une faible énergie de surface, une faible interaction avec le film P3HT-PCBM, -pouvant entrainer une plus faible épaisseur et homogénéité du film actif- et à un faible Jsc ; le phénomène inverse apparait avec CH_3O-A.

Pour l'oxyde de titane, les deux molécules sont de même bien greffées. La cellule à base de CH_3O-A a montré le meilleur rendement photovoltaïque avec une amélioration des valeurs du V_{OC} et du J_{SC}. L'amélioration du premier est due à l'effet du dipôle créé à l'interface qui sert à diminuer le travail de sortie de TiO_2. L'augmentation du deuxième est due à la croissance de la couche. En comparant les résultats relatifs aux trois cellules nous avons trouvé que la valeur du J_{SC} la plus importante est obtenue avec la molécule F-A. En comparant ce résultat avec celui du ZnO, nous concluons que cette différence est due à l'organisation des films en présence de cette molécule peut être moins bien organisée et avec une meilleure mouillabilité sut TiO2 ; pour la molécule CH_3O-A, nous avons trouvé les mêmes effets que sur ZnO.

Nous avons testé la même procédure dans une cellule directe (anode transparente) où le ZnO de type n a été remplacé par l'oxyde de tungstène de type p. Dans cette étude nous avons utilisé un procédé de synthèse du WO_3 afin de pouvoir le déposer par voie humide. Nous avons donc, dans un premier lieu, été amené à optimiser le dépôt en couches minces de cet oxyde métallique via des caractérisations optiques, morphologiques et électriques. Nous avons montré que la formation de l'oxyde du WO_3 commence à partir d'une température de recuit supérieure à 250°C. La disparition de la bande des précurseurs W-O-O-W en IR, l'apparition de pic de WO_3 au-delà de T=250°C et le faible rendement pour la cellule à base de WO_3(T=250°C) confirment bien ce résultat. Pour une température de recuit T= 400°C, les caractérisations structurales, optique, morphologique et électrique montrent la bonne formation du film de WO_3 de structure monoclinique (a=7,30 Å, b =7,63 Å, c=7,68 Å). Cette couche du WO_3 agit comme une SC de type p de gap 3,2eV et un transporteur des trous dans la structure suivante FTO/WO_3/P3HT:PCBM/ZnO/Al. Un double dépôt par spin coating est nécessaire pour avoir une couche bien couvrante.

La caractérisation des SAMs montre le greffage des molécules (CH_3O-A et F-A) à des temps longs, avec la disparition de la bande de COOH et l'apparition des bandes de carboxylates. Ces molécules apparaissent moins bien orientées que sur ZnO même si F-A est toujours un peu mieux orienté que CH_3O-A.

Les caractérisations électriques de cellules étudiées (WO_3, CH_3O-A et F-A) ont montré une amélioration significative du facteur de forme pour les deux SAMs et du rendement pour CH_3O-A qui a pratiquement doublé. La fonctionnalisation de la surface du WO_3 par des SAMs permet de réduire les recombinaisons de surface sur le WO_3 ce qui se manifeste clairement par la disparition de la courbure « s-shaped » de la caractéristique I-V sous éclairement.

Au regard des données des trois oxydes, la SAM CH_3O-A affecte positivement les propriétés physiques et du Voc des films P3HT-PCBM et ce d'autant plus qu'elle est orientée comme sur ZnO. La SAM F-A qui est toujours mieux orientée que la SAM CH_3O-A, qui induit une faible mouillabilité et qui possède un moment dipolaire opposé, amène à des performances PV nettement moins bonnes. La SAM F-A étant moins bien organisée sur WO_3, son effet dommageable sur le Voc est donc plus faible qu'avec le ZnO.

Enfin certains paramètres électriques et structuraux comme la résistance parallèle et la mouillabilité donnent des différences entre les SAMs plus faibles pour WO_3 qu'avec ZnO en lien avec des différences globales d'orientation plus limitées des SAMs.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à l'évaluation de l'effet des SAMs dipolaires NH_2PPCOOH et $NH_3^+I^-$PPCOOH sur les performances de cellules photovoltaïques à base de pérovskites. Le greffage de la SAM $NH_3^+I^-$PPCOOH affecte notamment l'orientation des cristaux de MAPI pour le cas de l'oxyde de Zinc et amène au meilleur rendement via l'amélioration de la densité de courant lié.

Pour l'oxyde de titane, cette SAM améliore la stabilité de la couche de MAPI. Pour les deux oxydes, la molécule $NH_3^+I^-$PPCOOH améliore le rendement de la cellule probablement par un effet sur la croissance et la structure de la MAPI.

Bibliographie

[1] C. K. CHIANG et al. *Journal of the American Chemical Society* .**1978**, 100.3, 1013–1015

[2] M. Knupfer ; *Appl. Phys. A;* **2003**,77, 623–626

[3] A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839,** *9*, 561-567

[4] H. R. Hertz, *Annalen der Physik*, **1887,** *267*, 983-1000.

[5] « *NREL efficiency chart* »

[6] P. Peumants et al ; *J. App. Phys*, **2003**, 93, 3693

[7] A.J. Heeger ; *Adv. Mater*, **2014**, 26, 10

[8] L. Dou et al ; *Adv. Mater*, **2013**, 25, 6642

[9] M. T. Dang; Chem. Rev, **2013**, 113, 3734

[10] D. Gebeyehu et al ; *Synth. Metals*, **2001**, 118, 1-9

[11] P. J. Brown et al ; *Phys. Rev B*, **2001**, 63, 125204

[12] H. Sirringhaus et al ; *Science*, **1998,** 280, 1741

[13] H. Sirringhaus et al ; *Nature*, **1999**, 401, 685

[14] J. M. Steffen Pzuetzner et al ; *App. Phys. Lett*, **2009**, 94, 223307

[15] T. M. Clarke, J. R. *Chem. Rev.* **2010**.

[16] A. W .Hains et al . *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689.

[17] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices; 2nd ed*.; Wiley-Interscience: New York, **1981**.

[18] G. Wei et al; Nano. Lett, **2010**, 10, 3555

[19] H. Wang et al; Nanoscale, **2011**, 3, 2280

[20] Mihailetchi et al. J. Appl. Phys, **2003**, 94,10- 15

[21] Markus C. Scharber and Christoph J. Brabec. *Adv. Mater* ,**2006**, 789-794

[22] J. LIU, Y. SHI et Y. YANG. *Advanced Functional Materials* .**2001,** 11.6, 420.

[23] C. J. BRABEC et al. *Advanced Functional Materials.* **2001,** 11.5, 374–380.

[24] R. MAUER et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* .**2010**, 24, 3500–3505.

[25] X. GUO et al. *Nature Photonics*. **2013**, 7, 825–833.

[26] Tan et al, *ACS-Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 4696

[27] Bing Zhang et al **;** Korean *J. Chem. Eng.*, **2010**, 27(3), 999-1002

[28] F. PADINGER et al. *Advanced Functional Materials.* **2003,** 13.1. 85–88.

[29] G. LI et al. *Nature Materials* **2005**, 4.11, 864–868.

[30] S. E. SHAHEEN et al. *Applied Physics Letters* .**2001**, 78.6. 841

[31] F. ZHANG et al. *Advanced Functional Materials* 16.5 (**2006**), p. 667–674.

[32] J. PEET et al. *Nature materials* 6.7 (**2007**), p. 497–500.

[33] B. Wu, Z. Wu,Qi. Yang, F. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 14717−14724

[34] Z. M. Kam, et al ; *Org. Electron*. **2014,** 15, 1306−1311.

[35] Z. He et al ; *Nat. Photonics* **2012**, 6, 591−595.

[36] H. Liu et al : *Appl. Phys. Lett*. **2013**, 103, 043309.

[37] Bradley A. MacLeod, Antoine Kahn: *Energy Environ. Sci***, 2015**, 8, 592–601

[38] Alem et al., *Org. Electronics*, **2014**, 15, 1035

[39] Xiangkun Jia, et al : *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 3792−3799

[40] Z. HE et al. *Nature Photonics* 6.9 (**2012**), p. 593–597.

[41] T. KIM et al. *Nature communications* 6 (**2015**), p. 1–7.

[42] Antonio Facchettii et al *: Nature Materials*, **2016,** 15,383

[43] B. Wu et al , *Appl. Phys. Lett*. **2014**,105, 103302.

[44] Z.M. Kam et al ; *Org. Electron*. 15, 1306.

[45] M-S. Miao et al ; *Phys. Rev. B*. **2014**,89, 045306

[46] I. Litzov et al ; *Materials*. **2013**,6, 5796-5820

[47] H. Campbell; Phys. *Rev. B–Condens. Matter*. **1996**,54, 14321

[48] A. Bashir ; *Adv. Mater*. 21, 2226–2231.

[49] S. Khodabakhsh; *Adv. Funct. Mater*. 2**006**, 16, 95–100.

[50] I. Lang; *Adv. Funct. Mater*. **2014** ,24, 7014–7024

[51] P. Marmont et al, *Org. Electron*. **2008**, 9, 419.

[52] J. Roh ; *Scientific Reports*

[53] F. Kouki et al ; *Synth. Metals*. **2012**, 162, 1741-1745

[54] B. Zhang ; *Langmuir*, **2010**,26 , 4514–4522

[55] Ye Eun Ha et al ; *J. Phys. Chem. C* ; **2013**, 117, 2646−2652

[56] Il Jeon et al; *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2016**, 8, 29866−29871

[57] Hin-Lap Yip, *Adv. Mater*. **2008**, 20, 2376–2382

[58] S. II Yoo et al ; *Bull. Korean Chem. Soc*. **2014**, 35 , 569

[59] T. Sekitani et al ; *Science*. 326, **2009**, 1516-1519.

[60] H. Kim et al ; *Org. Electron*. **2013**,14 , 2108–2113

[61] L. Zuo et al ; *Nano Lett*., **2017**,17, 269−275

[62] L. Liu et al ; *J. Am. Chem. Soc*., 137 , 1790–1793

[63] Hyosung Choi et al; *Adv. Mater.* **2014 ;** 04172

[64] Langmuir. I ; *J. Am. Chem. Soc* ; **1917**, 39, 1848

[65] Ulman. A ; An Introduction to Ultrathin Organic Films; New York ; Academic **1991**

[66] Blodgett. K. A *Physical Review* ; **1937**, 51, 964

[67] Isrelachili. J. N ; *Intermolecular and Surface Forces* ; Academic press, Boston **1992**, 2nd ed

[68] Roland Steim, F. Ren, Kogler and Christoph J. Brabec; *J. Mater. Chem*., **2010**, 20, 2499–2512

[69] Yu-Tai Tao. *J. Am. Chem. SOC*. **1993**,115, 4350-4358

[70] Masayuki Nara, Hajime Torii, and Mitsuo Tasumi. *J. Phys. Chem*. **1996**, 100, 19812-19817

[71] Finklea, H. O. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2006**.

[72] Vericat, C et al ; *J. Phys-Condens Mat* **2006,** *18* (48), 867-900.

[73] Poirier, G. E ; *Chemical Reviews* **1997,** *97* (4), 1117-1128.

[74] Z.M. Wang. Design of solution-grown ZnO nanostructures, "Towards Functional Nanostructures (Ed.), *springer books*, **2008**.

[75] B. D., Yao; Y. F., Chen; N., Wang; *Appl. Phys. Lett*. **2002**, 81, 757.

[76] M., Zerdali et al; *Materials Letters* **2006**, 60, 504.

[77] L., Guo et al ; *Mater. Sci. Eng. C***. 2001**, 16, 123.

[78] P. K., Shishodia et al ; *Journal of Non-Crystalline Solides.* **2006**, 352, 2343.

[79] S. Li et al. *Materials Letters*, (**2017**), 195, 213–216

[80] T. Kuwabara et al ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (**2008**) 1476–1482.

[81] M.G. Hutchins, et al *Mater. Chem. Phys*. 98 (**2006**) 401.

[82] P. M. Woodward, A.W. Sleight,, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1305

[83] K. Hara, Z. G. Zhao, Y Cui, M. Miyauchi, M. Masanori, S. Mori, *Langmuir* **2011**, *27*, 12730.

[84] Z. Yang, X. Ni, *Langmuir* **2012**, *28*, 4829.

[85] G. DENNLER, M. C et al: *Advanced Materials* 21.13 (**2009**), p. 1323–1338.

[86] *Macromolecules* 34.21 (**2001**), p. 7315–7324.

[87] H. W. KROTO et al. : *Nature* 318.6042 (**1985**), p. 162–163.

[88] M.S. DRESSELHAUS et al. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Elsevier science**. 1996**

[89] P. Vanlaekea et al ; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, 90, 2150-2158

[90] D .L Allara et al ; *J.Colloid Interface Sci*, **1974**, 49, 410

[91] D.A. Cass et al ; *Science*, **1976**, 192, 1128

[92] R. K. Iler ; *The Chemistry of Silica*, NEW YORK **1979**

[93] S. H. Chen et al ; *J.Colloid Interface Sci*, 1982, 86, 239

[94] Beal, Watt et al., *Macro Mol.**, 2010,*** 43, 2343

[95] T. Buffeteau et al; *Applied Spectroscopy*; **1991** , 45, 380-389.

[96] E. Kretschmann and H. Raether; *Zeitschrift für Naturforschung A*, **1968**, 23, 2135-2136.

[97] C. D. Bain et al : *J. Am. Chem. Soc* ; **1989**, 111, 321

[98] Van Oss, Good and Chaudhury ; Chem. Rev. 1988, 88, 927-941

[99] Elif Arici, N.Serdar Sariciftci, Dieter Meissner, *Adv. Funct. Mater* ; **2003**, 13

[100] D. Jezequel ; *Journal of Materials Research* , 10 , **1995**, 77-83

[101] R. Brayner et al ; *Nano Lett*. **2006**, 6, 866-870

[102] B.W. Chieng, Y.Y. Loo; *Materials Letters* 73 (**2012**) 78–82.

[103] S. Lee et al. ; *Superlattices and Microstructures* 43 (**2008**) 330–339.

[104] J. F. Kang et al ; *Langmuir* 17(1) **2001** ; 95-106

[105] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov; Phys. Rev. B. (2010), 82, 115306

[106] William E. et al; *ACS Nano*, **2014**, 8 (9), pp 9173–9180

[107] Oliver T. Hofmann et al, *Nano Lett*. **2010**, 10 , 4369–4374

[108] G. G. Malliaras et al : *Journal of Applied Physics* 84, 1583 (**1998**)

[109] S. G. Ray et al, *J. Phys. Chem*. B, 29 (**2005**) 129

[110] V. Quemener et al ; *J. Phys. D: Appl. Phys*. **2012,** 45, 315101

[111] Heiko Peisert et al; *Chem. Phys Chem* **2007**, 8, 386 – 390

[112] C. Cornil et al. *Phys.Chem*, **2014**, 16, 20887

[113] Charles L. Braun *J. Chem. Phys*. **1984**, 80, 4157.

[114] V. D. Mihailetchi et al, *Phys Rev Lett*. **2004**, 93, 216601.

[115] Szymanski, J. T.; Roberts, A. C. The crystal structure of tungstite, WO3.H2O *The Canadian Mineralogist*, **1984**, *22*, 681-688

[116] Anisaki, S. Crystal structure of monoclinic tungsten oxide at room temperature *Journal of the Physical Society of Japan*, **1960**, *15*, 573-580.

[117] F. Daniel et al, *J. Solid State Chem.* **1987,**67, 235

[118] J. Díaz-Reyes. **2008,** 21(2), 12-17

[119] C.G. Granqvist. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2000**, 60, 201-262

[120] J. Tauc, J. *NonCryst Solids* (**1987**), 149, 97-98

[121] J. Pfeifer et al, *J. Solid State Chem*. **1995**, 119, 90.

[122] K.J. Patel et al. *Materials Chemistry and Physics* ,**2009**,114, 475–478

[123] Jens Meyer, Sami Hamwi, Michael Kröger, Wolfgang Kowalsky, Thomas Riedl, and Antoine Kahn; *Adv. Mater*. **2012**, 24, 5408–5427

[124] Rose (**1839**), *Ann. Phys*.: 48: 558

[125] Akihiro Kojima, et al *J. Am. Chem. Soc*, **2009**; 131, 6050-6051

[126] Jung et Park, *Small*, **2015**, 11, 10-25

[127] Stranks, Snaith et al., *Sci*., **2013**, 342, 341

[128] Xing, Grätzel et al ; *Sc*i., **2013**, 342, 344

[129] Yu Li et al, **2015**, DOI: 10.1038/srep14485

[130] Yamada, Kanemitsu et al., J*ACS*, **2014**, 136, 11610

[131] G. Grancini, et al, *Nature Communications*, **2017**

[132] N. Arora *et al*,*Science*, **2017,** 358, 768-771,

[133] Noh et al, *Nano Lett*., **2013**, 13, 1764

[134] Ru Qiao. *J. Mater*. *Res*., **2018**, 33

[135] Q. Wang et al; *Chem Sus Chem.* **2017**,10, 3794–3803

[136] L. Zuo et al cells. *Nano Lett*. **2017**,17, 269

[137] Y. Bai et al, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12806

[138] Grätzel, *Nat. Materials*, **2014**, 13, 838

[139] Lijian Zuo et al ; *J. Am. Chem. Soc*, **2015**

[140] Xin Guo et al ; *Dalton Trans*, **2016**, 45, 3806–3813

[141] Kyeongil Hwang et al; *Adv. Mater***. 2015**, DOI: 10.1002/adma.201404598

[142] Jiewei Liuet al ; *J. Phys. Chem. Lett*. **2015**, 6, 1666−1673

Annexe A : Méthode de calcul de la concentration des SAMs dans le cas drop-cast

Pour CH_3O-A

Si nous voulons déposer la solution SAM sur le substrat d'or (s=1cm*1cm), l'épaisseur Y d'une SAM est égale la longueur d'une molécule de SAM qui vaut :

Y = 2 x l'épaisseur de phényle + O-CH3= 2 x ((1.39 + 1.1) Cos30 +1.2) + 1.35 Cos(30) +2=11 A = 1.1 nm

M_{ch3o}=228.25 g/mol

Densité ρ_{ch3o}=1.193 g/cm^3

m= v x ρ , v= Y x s = 11. 10^{-8} x 1 cm2= 0.11 10^{-6} cm3

m=0.11 10^{-6} x 1.193= 0.13123 10^{-6} g

n = m/M =0.13123 10^{-6}/228.25= 5.75 10^{-10} mol

C =n/V, pour un volume v 30 µl, on obtient une concentration C = 2 10^{-5} mol/l

Pour F-A

Y = 2 x l'épaisseur de phényle + F

$M_{fppcooh}$= 216.21 g/mol, pour un volume de 30µl, on obtient une concentration C= 1.1 10^{-5} mol/ l

Annexe B : Modes de conduction

- **Courant ohmique**

A basse tension de polarisation, la densité de courant présente une caractéristique linéaire. La conduction est ohmique donc la densité de courant obéit à la loi d'Ohm

$$J_{ohm} = qn_0\mu\frac{V}{d}$$

Avec

n_0 : La densité d'électrons libres à l'équilibre

μ : La mobilité des porteurs

d : L'épaisseur du matériau

V : La tension appliquée

- **Courant limité par la charge d'espace (SCLC)**

Par définition, la charge d'espace est un concept dans lequel un excès de charge électrique est traité comme un continuum de charge repartie sur une région d'espace.

Si on augmente la tension de polarisation (c'est-à-dire pour des tensions moyennes), il y a présence de pièges dans la couche organique.

En l'absence de pièges la densité de courant obéit à la loi de Child qui est donné par

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{V^2}{d^3}$$

- **Courant limité par les pièges**

Dans ce type de conduction la caractéristique courant-tension est représentée par la distribution des pièges dans le matériau.

La présence des pièges dans les matériaux organiques entraîne la diminution du nombre des porteurs libres dans le volume, dans ce cas la densité de courant dépend de la distribution des pièges.

- Cas de pièges peu profonds

Dans cette distribution, la densité de courant reste proche de celle obtenue par la loi de Child :

$$J = \frac{9}{8}\theta\mu\varepsilon\frac{V^2}{d^3}$$

θ : La fraction des porteurs libres, μΘ exprime la mobilité effective des porteurs

- Cas de pièges plus profonds

Dans cette distribution, les pièges repartis dans la bande interdite, il existe plusieurs types de distributions comme la distribution exponentielle, la densité des pièges est alors donnée par

$$n \propto \exp(\frac{E}{k_B T_c})$$

Avec

E : L'énergie d'un porteur repéré par rapport au bas de la bande de conduction.

$k_B T_c$: L'énergie caractérisant la distribution des pièges

Les pièges se remplissent progressivement et la mobilité effective croît selon la loi en puissance de V.

Donc on peut écrire la relation entre la densité de courant et la tension donnée :

$$J_{ppe} \propto V^{m+1} \qquad \text{Avec} \qquad m = \frac{T_C}{T} \geq 1$$

Quel que soit le type de la distribution, il existe une tension de transition V_t au-dessus de laquelle les pièges se remplissent progressivement jusqu'à avoir tous les pièges sont pleins (conduction sans pièges).

La tension qui correspond à cette transition est V_{TFL} (Trap Filled Limit) qui est donnée par :

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon}$$

Avec N_t : La densité totale des pièges

Dans la figure suivante, on décrit l'évolution du courant limité par le volume qui présente trois domaines (fig I.16):

- Une évolution Ohmique
- Une évolution avec participation des pièges (V_p)
- Une évolution après remplissage des pièges (loi de Child)

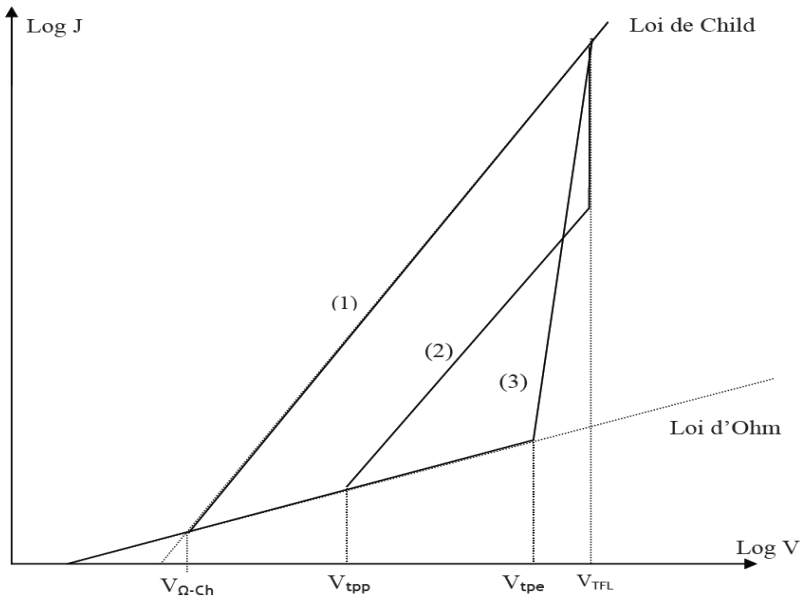


Figure I: caractéristiques courant-tension en régime de charge d'espace, (1) sans pièges, (2) avec pièges peu profonds, (3) avec une distribution exponentielle en énergie.

- **Effet Poole-Frenkel**

L'existence de pièges dans la couche organique joue un rôle important dans ce modèle, la polarisation du matériau par un fort champ entraine la libération des électrons piégés qui sont émis soit dans la bande de conduction soit dans un piège voisin.

La densité de courant dans ce cas est décrite par l'équation :

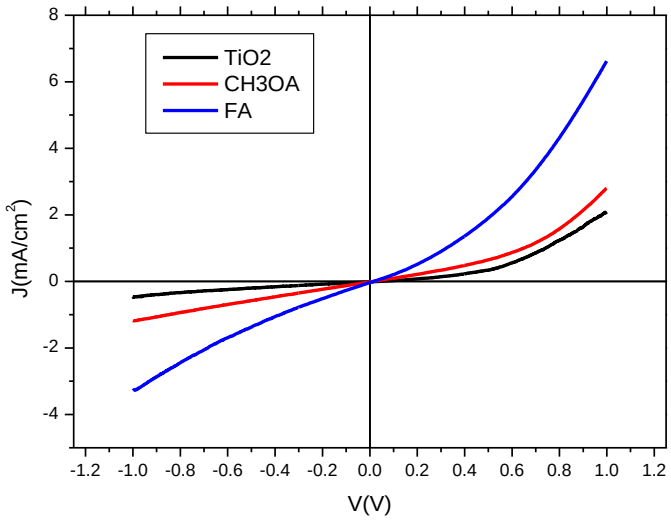
$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{KT}\right) \qquad \text{Avec } \beta_{PF} = 2\beta_{SC}$$

J_0 : La densité de courant aux faibles champs

On remarque que la loi de Poole-Frenkel a la même forme que la loi de Richardson-Schottky.

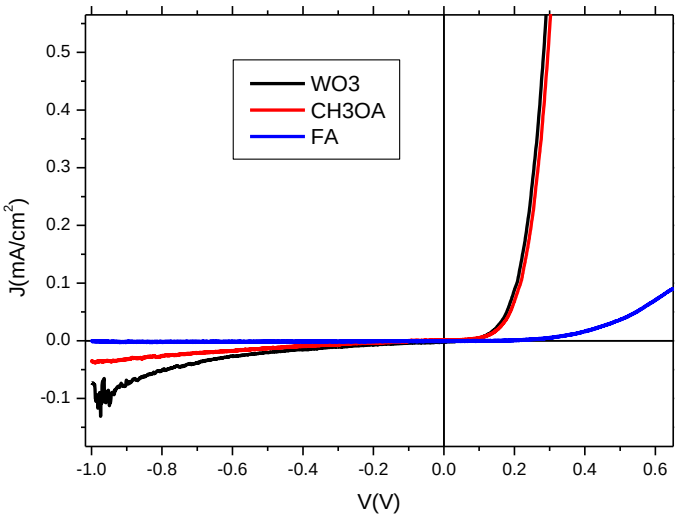
- **Caractérisation électrique à l'obscurité**

Pour la structure à base de TiO2



Caractéristiques J(V) des cellules étudiées à l'obscurité pourTiO2 (courbe noir), CH_3O-A (courbe rouge) et F-A (courbe bleu).

Pour la structure à base de WO3



Caractéristiques J(V) des cellules étudiées à l'obscurité pour WO3 (courbe noir), CH_3O-A (courbe rouge) et F-A (courbe bleu).

Annexe C : Evaluation de la variation du travail de sortie maximale (ou du V_{oc}) due au greffage des acides F-A et CH_3O-A sur ZnO

Cornil et al. (Chem.Phys.,2014, 16, 20887) décompose la variation du travail de sortie de ZnO pour une molécule YRCOOH greffée sur la surface en trois composantes (typiquement R =P=phenyl) :

$$\delta W_{DFT}(eV) = \delta W_{SAM} + \delta W_{ZnO} + \delta W_{BD}$$

δW_{SAM} est la modification du travail de sortie du ZnO au moment dipolaire de la molécule formant la SAM (en fait le radical $YRCOO^{\cdot}$), δW_{ZnO} est la modification de la fonction de travail ZnO due à la restructuration de surface et δW_{BD} (bonding dipole) représente la variation du travail liée à la réorganisation électronique à l'interface suite au greffage. Les deux derniers termes concernent le greffage alors que le premier la molécule non greffée.

La partie δW_{ZnO} reste assez faible et ne dépend ni du greffage ni de la SAM ; la partie de la SAM δW_{SAM} est prédominante ; La partie BD reste assez importante mais par exemple entre les deux molécules qui ont des moments dipolaires très différents CN-PCOOH et CH3O-PCOOH, faible pour BM2.2 et BM2.3 (différence 0,1 eV et 0,15eV respectivement) et donc dans la variation des composantes BD des travaux de sortie entre molécules identiquement greffées,

□□□□□□□□□□□□□□□ des molécules greffées FA et CH_3O-A, et vu la proximité des molécules avec celles étudiées par Cornil et al, nous pouvons penser que $\delta W_{BD}(CH_3O\text{-}A)$-$\delta W_{BD}$(F-A) est faible devant la différence des composantes de la SAM seule. La justification d'un greffage identique est appuyée par notamment que la différence des nombres d'ondes : νCOO^{-}(as)- νCOO^{-}(s) est égale pour les deux molécules (118 cm^{-1} pour F-A et 117 cm^{-1} pour CH_3O-A) (tableau C1)

En conséquence, nous pourrons considérer que la différence des travaux de sortie peut être regardée en considérant la différence relative aux moments dipolaires des molécules libres en première approximation.

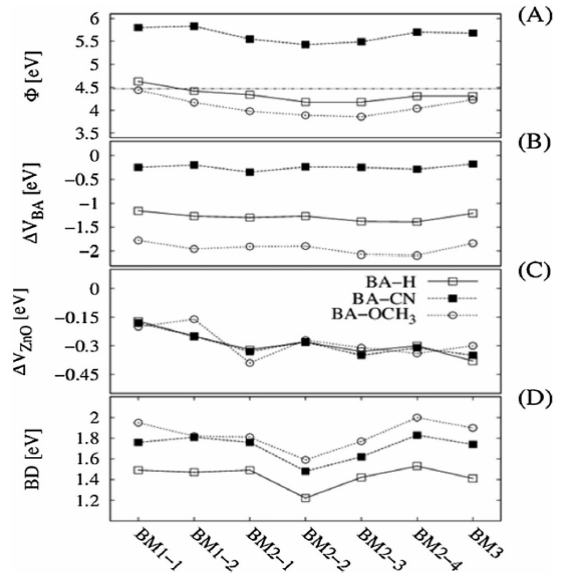


Figure C1 : Evolution des différentes contributions à la variation du travail de sortie en fonction du mode de greffage (BM) ; en haut travail de sortie W_{DFT}(eV) (ou Φ(eV) du ZnO (4,47eV) avec les molécules greffées (BA=Phenyl-COOH), en pointillé celle du ZnO nu ; B, C, D contributions du greffage et de la molécule δ W_{SAM}, δW_{ZnO} , δ W_{BD} au travail de sortie (eV)(ou au potentiel en V)

nature de la SAM--> position des bandes	F-A	CH_3O-A
$\nu COO^-(as)(cm^{-1})$	1542	1545
$\nu COO^-(s)(cm^{-1})$	1424	1426
Phényl ν_1, L(cm^{-1})	1605	1606
Phényl ν_2, M(cm^{-1})	1525	1527

Tableau C1 : Attribution des bandes principales (L, M, $\nu COO^-(as)$ et $\nu COO^-(s)$)

La figure C2 monte la dépendance de la variation du travail de sortie des molécules greffées sur ZnO avec celles neutres (via leur dipôle à l'état neutre) (D. Cornil, et al Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 20887-20899). Cette courbe semble linéaire avec une prédominance de l'effet du dipôle de la molécule neutre sur δW_{DFT}, pour les molécules greffées sur ZnO et traduit sans doute la faible dépendance signalée au paragraphe précédent du greffage. Bien sûr, cette linéarité est liée à un mode de greffage bidentate pour les molécules.

Vu la similitude des systèmes avec le nôtre qui contient un biphényl, nous nous proposons d'utiliser la relation quasi linéaire entre $\delta W_{DFT}= f(\delta W_{sam})$ pour la molécule CH_3O-A: avec son dipôle neutre de -2,94D calculé par DFT, on obtient un $\delta W_{CH3OA}=$ -0,85eV en utilisant la formule

Vu la similitude des systèmes avec le nôtre qui contient un biphényl, nous pouvons utiliser la relation quasi linéaire entre $\delta W_{DFT,g}= f(\delta W_{sam})$ pour la molécule CH_3O-A: avec son dipôle neutre de -2,94D calculé par DFT, on obtient un $\delta W_{CH3OA}=$ -0,85eV en utilisant la formule

$\delta W_{sam}(eV) = \delta V(volt) = \Gamma(mol/m^2)*\mu\ (Debye)* \cos(\alpha)*3{,}77\ 10^{-9} / \varepsilon$)

Où Γ est la densité de molécules estimées via l'aire projetée sur la surface, α l'angle d'inclinaison déjà calculée par IR (48°), ε la constante diélectrique statique relative estimée à 3.5

Remarque:

Cette valeur de 3,5 est en fait proche de celles recalculées à partir du calcul DFT de Cornil et l'équation ci-dessus pour les molécules $CH_3OPCOOH$ et CNPCOOH ; Notons que L. Romaner et al (Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 3999–4006) donne des valeurs de ε_r de 2,4 et 2,7 pour des thiols SH-PP-CN et SH-PP-NH_2.

Les densités de surface de deux molécules ont été estimées via la modélisation des molécules en blocs à :

$\Gamma_{CH3O} = 3{,}95\ 10^{14}\ mol/cm^2$ et $\Gamma_F = 4.2\ 10^{14}\ mol/cm^2$.

Pour F-A avec son dipôle de -0.15D, on obtient un $\delta W_{FA}=$ -0,07eV en utilisant la formule précédente (ε=3.5, α=26°)

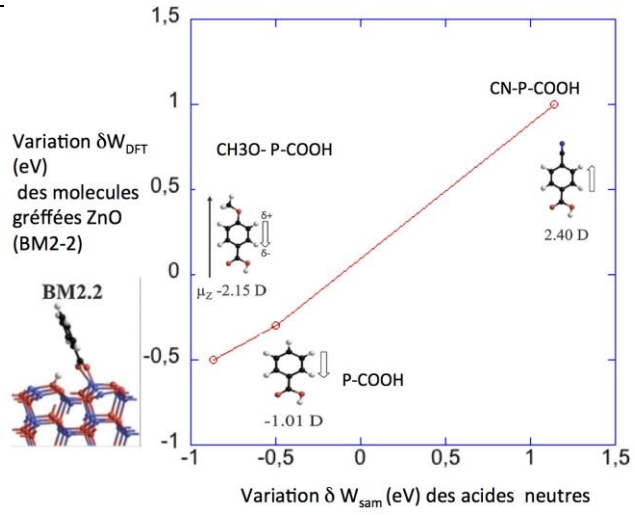


Figure C2 : Variation du travail de sortie δW_{DFT} de molécules acides greffées, sur ZnO via le mode BM2-2 (bidentate) d'après Cornil en fonction de celle des acides neutres déduite de leur moment dipolaire μ (Debye)

$\delta W_{sam}(eV) = \delta V(volt) = \Gamma(mol/m^2)*\mu\ (Debye)* \cos(\alpha)*3{,}77\ 10^{-9} / \varepsilon$) (a)

Grace à la courbe établie avec les données de Cornil et la formule (a) appliquées aux molécules $CH_3OPCOOH$, P-COOH et CN-P-COOH, nous estimons par extrapolation les variations δW_{sam} des molécules greffées FA et CH_3O-A. On obtient $\delta W_{DFTg,CH3OA}$ =-0,49eV à pour la molécule greffée CH3OA ; on obtient pour F-A greffée $\delta W_{DFTg\,,\,FA}$ = 0,14eV

Annexe D : calcul des moments dipolaires des molécules neutres par DFT

Les calculs ont été fait en collaboration avec Mahamadou Seydou de l'équipe modélisation à l'ITODYS avec MP2/6-31+G* avec le logiciel Gaussian03.

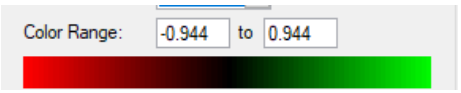
F-PPCOOH

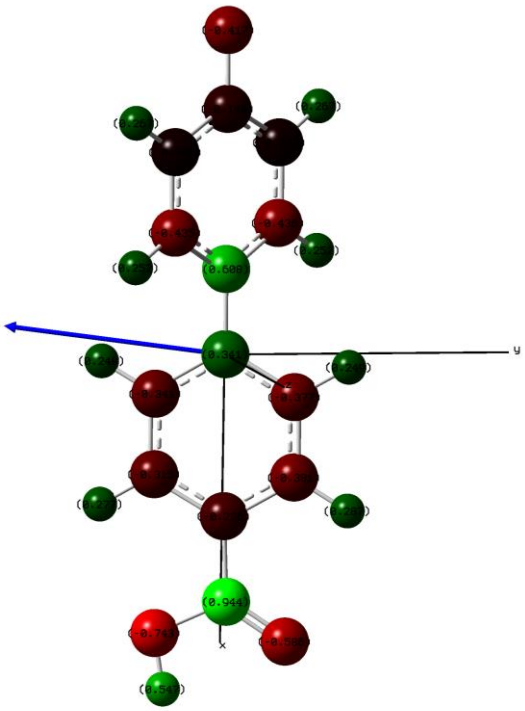
μ = 1.54 D

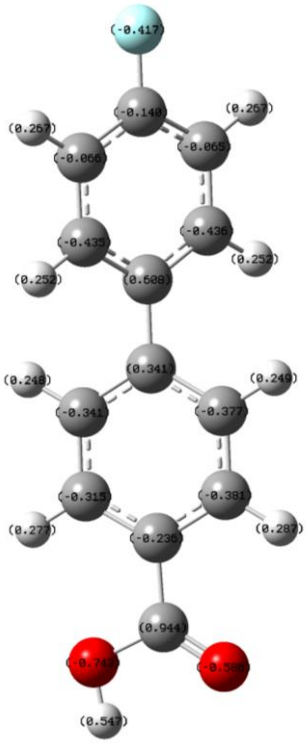
μ_x = -0.15 D

μ_y = -1.44 D

μ_z = -0.51 D



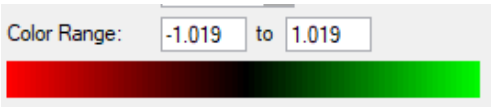
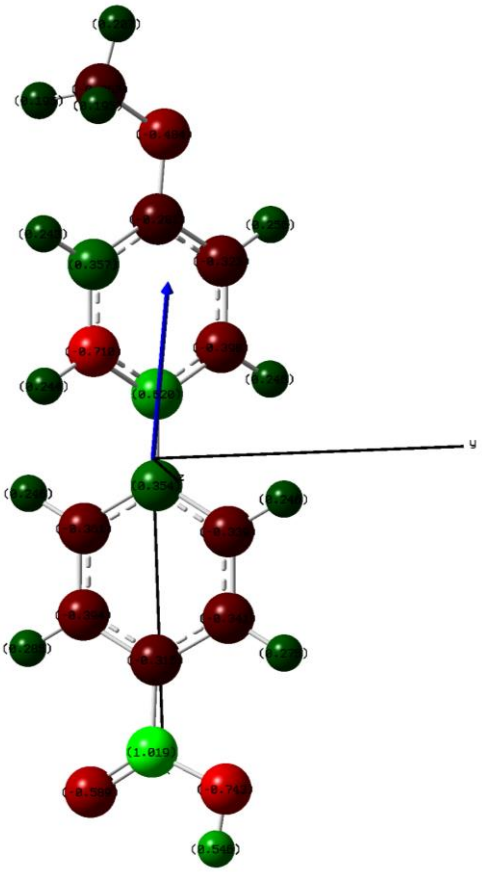
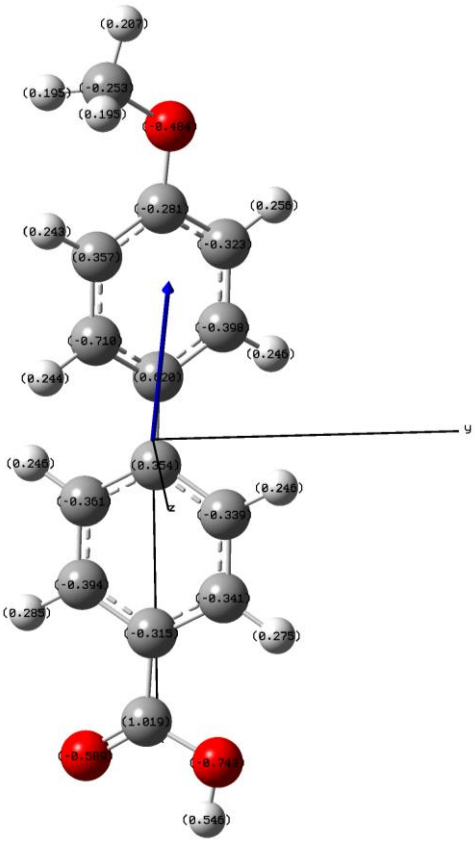




CH_3O-PPCOOH

μ = 3.18 D

μ_x = -2.94 D

μ_y = -0.24 D

μ_z = 1.18 D