



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de couches tampons hybrides originales pour les cellules photovoltaïques organiques

Hind Lamkaouane

► **To cite this version:**

Hind Lamkaouane. Elaboration et caractérisation de couches tampons hybrides originales pour les cellules photovoltaïques organiques. Matériaux. Nantes Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2022. Français. NNT : 2022NANU4030 . tel-03847958

HAL Id: tel-03847958

<https://theses.hal.science/tel-03847958>

Submitted on 10 Nov 2022

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.

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE ET UNIVERSITE HASSAN II DE
CASABLANCA

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Hind LAMKAOUANE

Élaboration et caractérisation de couches tampons hybrides originales pour des applications dans les cellules photovoltaïques organiques

Thèse présentée et soutenue à Mohammedia, le 05/07/2022

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes, Nantes Université & Laboratoire Matériaux, Energie et Contrôle Système, FST Mohammedia

Rapporteurs avant soutenance :

Lahcen KHOUCHAF
El Mustapha FEDDI

Maître de conférences, HDR, IMT Nord Europ, Université de Lille
Professeur, ENSAM, Université Mohammed V de Rabat

Composition du Jury :

Président : M. Mohammed ADDOU
Examineurs : M. Mohammed ADDOU
Mme Linda CATTAIN
Dir. de thèse : M. Guy LOUARN
Co-dir. de thèse : Mme Yamina MIR

Professeur, FST-Tanger, Université Abdelmalek Essâadi de Tétouan

Professeur, IMN de Nantes, Nantes université
Professeur, IMN de Nantes, Nantes université
Professeur, FST Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca

Invité(s)

Jean Christian BERNEDE
Mimoun ZAZOUI
Mohammed ZAHOUILY

Chercheur senior, MOLTEC-Anjou, Université d'Angers
Professeur, FST-Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca
Professeur, FST Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration de couches tampons hybrides pour des applications dans les cellules photovoltaïques organiques (OPV) et l'amélioration des performances des cellules organiques via l'utilisation de la configuration ternaire. La première partie est dédiée à la synthèse de la couche tampon $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ par voie humide : exfoliation/oxydation de MoS_2 . Nous avons développé une méthode originale de dépôt par centrifugation pour la croissance de ces couches hybrides. L'XPS est utilisée pour le contrôle de la composition chimique du MoS_2 avant et après oxydation. Les résultats obtenus confirment la présence de trois composés : MoO_3 , MoS_2 et MoO_xS_y . L'application de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dans les cellules organiques binaires est une perspective de ce travail. Concernant, la couche tampon cathodique, une couche hybride KI/Alq_3 élaborée par évaporation/ sublimation sous vide est introduite dans une cellule à hétérojonction planaire (PHJ) inverse à base de la couche active $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$. Alq_3 est déjà connu par sa propriété de blocage des excitons à l'interface cathode/accepteur d'électrons, alors que l'insertion de KI d'une épaisseur de 1 nm et la diffusion de K dans l' Alq_3 améliore de manière significative la collection des électrons ce qui augmente le rendement et la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule en comparaison avec la cellule référence.

La deuxième partie concerne l'amélioration des cellules solaires organiques via l'insertion d'une couche ternaire comme couche centrale (couche DA). Dans ce travail, différentes conceptions de cellules organiques photovoltaïques (OPV) ternaires sont étudiées afin d'améliorer l'absorption de la lumière de la couche active. A ce propos, de nombreuses petites molécules sont proposées pour étudier les alignements possibles de structure de bande d'énergie. L'effet de l'absorption, de la mobilité des porteurs de charges, de la morphologie des couches minces sur l'efficacité de ces molécules est discuté pour réaliser des cellules OPVs ternaires performantes.

Mots clés : Cellules photovoltaïques organiques, couche tampon anodique, couche tampon cathodique, hybride, trioxyde de molybdène, disulfure de molybdène, cellules photovoltaïques ternaires

Abstract

This thesis work deals with the synthesis and elaboration of original hybrid buffer layers for application in organic photovoltaic cells and improvement of organic cell performances via the use of ternary configuration. The first part is dedicated to the synthesis of MoO₃:MoS₂ by wet route; exfoliation/ partial MoS₂ oxidation where an original and efficient centrifugation-coating deposition method is adopted for the growth of hybrid and MoS₂ layers. The XPS technique is used to control chemical composition of MoS₂ before and after reaction. The obtained results confirm the presence of three compounds such as MoO₃, MoS₂ and MoO_xS_y. The application of the MoO₃:MoS₂ hybrid layer in organic binary cells is a perspective of this work. Concerning the cathode buffer layer, a hybrid KI/Alq₃ elaborated by thermal evaporation/sublimation under vacuum is introduced in inverted planar heterojunction cell (PHJ) based on the active layer CuPc/C₆₀. Alq₃ is already known by its exciton blocking property at the cathode/acceptor interface, while the insertion of 1 nm of KI and diffusion of K into Alq₃ significantly improves the electron collection which improved the cell Voc and efficiency compared to the reference cell.

The second part concerns the study of organic solar cells improvement via the introduction of ternary layer as centrale layer (DA layer). Different designs of ternary OPVs are investigated in order to improve the absorption of the active layer. In this regard, many small molecules have been proposed to study the possible alignments of energy band structure. Based on the experimental results, the effect of parameters such as absorption, charge carrier mobility, thin film morphology on the efficiency of these molecules is discussed to build an efficient ternary OPV cells.

Keywords: Organic solar cells, ternary solar cells, anode buffer layer, cathode buffer layer, molybdenum oxide, molybdenum disulfide, ternary organic solar cells.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'une cotutelle de l'université de Nantes Jean Rouxel (IMN) en France et l'Université Hassan II de Casablanca, FST de Mohammedia au Maroc.

*Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse à Nantes Université, le Professeur : Mr. **Guy LOUARN** pour m'avoir encadré durant mes travaux de recherche, pour son soutien, et aussi pour sa disponibilité permanente et surtout ses encouragements qui m'ont permis d'avancer et de surmonter les difficultés au cours de mon travail et durant mon séjour à Nantes, j'aimerais également le remercier pour tous les efforts qu'il m'a accordés durant toutes les démarches administratives auprès de Nantes université depuis ma première inscription jusqu'à nos jours.*

*Je tiens à remercier ma directrice de thèse à l'Université Hassan II : le professeur Mme **Yamina Mir** pour tout, pour m'avoir bien accueillie dans le laboratoire des Matériaux, Energie et contrôle Système à la FST de Mohammedia et de m'encadrer tout au long de ce travail. Je la remercie pour son aide, sa disponibilité, sa persévérance, et pour la confiance qu'elle m'a accordée durant la réalisation de ce travail. Ainsi que pour tous les efforts qu'elle m'a accordés aux démarches administratives auprès de l'université Hassan II, FST de Mohammedia et CNRST durant toute ma thèse.*

*Je tiens aussi à remercier sincèrement le Professeur Mr **Jean Christian BERNEDE** pour son aide, ses conseils pertinents et son suivi quotidiens et vraiment mes remerciements ne seront jamais à la hauteur de tout ce que j'ai appris de lui durant ma thèse.*

*J'adresse mes remerciements au Professeur Mme **Linda Cattin** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour sa permanente disponibilité, son aide et son soutien, et aussi je la remercie pour tous ses efforts pour assurer le bon déroulement de ce travail de recherche que ce soit dans les démarches administratives ou dans le laboratoire. Ainsi je voudrais la remercier d'avoir accepté d'être parmi les membres du jury de ma soutenance de thèse.*

*Je tiens à remercier sincèrement le Professeur Mr **Mimoun Zazoui** pour m'avoir bien accueillie au sein de son laboratoire et pour son aide durant toute ma thèse, je le remercie aussi pour sa participation dans le jury de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Mohammed Addou** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury. Je tiens également à remercier les professeurs Mr. **Lahcen KHOUCHAF**, Mr. **Elmustapha FEDDI** et Mr **Mohamed Zahouily** pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.*

*Je remercie vivement Mme **Françoise Lari** pour l'aide et les efforts qu'elle m'a apporté pour le bon déroulement des synthèses chimiques que j'ai fait durant ma thèse au sein de l'Institut des matériaux Jean Rouxel à Nantes.*

Mes remerciements, aussi à l'équipe Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le stockage (MIOPS) de Nantes Université, à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à l'Institut des Matériaux de Nantes.

*Je tiens également à remercier les Professeurs Mr **Y. El Kouari**, Mr **B. Oukarfi**, Mr **Z. Soufiani**, Mr **Z. Eljouad** et Mr. **E. El-Menyawy** pour leurs conseils durant ma thèse.*

J'adresse mes remerciements mes collègues et amis : Hajar Ftouhi, Ahmed El mhalali, Samia Adrar, Serigne, Zahra jradi, Amal Ben Lahcen, Zohra Khaldi, Nassima Kana, Fatima Achchabakh, Sara El Jelladi, Btissam Azouz, Rania Anoua, Sara Touzani, Chaimaa Guerrouane, Chaimaa Bachir, Ghizlane Achagri, Abdelghani Ghenam, Mosab Sekkay, Wafaa Alimi.

Un grand merci à ma chère amie Meriem Lougdali pour son aide, et son soutien inconditionnels depuis notre première belle rencontre, aussi pour son écoute et sa présence toujours pour toute discussions. J'apprécie tous les conseils qu'elle m'apporte que ce soit dans ma vie personnelle et professionnelle.

Je tiens également à remercier mon amie Miluska Chamochumbi pour son amitié inconditionnelle et pour les beaux souvenirs qu'on a créés à Nantes.

Je n'aurai j'aimais pu mener ma thèse sans le soutien de mes chers parents : mon père Mohammed et ma mère Fatiha. Je les remercie du fond de mon cœur pour leur confiance en moi et leurs encouragements qui me donnent la force pour surmonter toutes les difficultés et continuer mon parcours. Ainsi que ma chère sœur Aya, mes deux frères Amine et Mouhssine et les petits jumeaux de la famille Billal et Maroua. Je remercie la grande famille, spécialement, mes deux grandes-mères pour leurs amours. Et pour finir, je remercie du fond du cœur mon oncle Omar El Jelladi pour ces conseils et ces encouragements. Merci !

Liste des abréviations

OPVs : Cellules photovoltaïques organiques

OSCs : Cellules solaires organiques

AM : Masse d'air

HOMO : Orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée

LUMO : Orbitale moléculaire non occupée d'énergie la plus basse

E_g : Energie de gap

D : Donneur d'électrons

A : Accepteur d'électrons

DA : Couche centrale (ambipolaire)

L_d : Longueur de diffusion

E_{ex} : Energie d'exciton

I_{pD} : Potentiel d'ionisation

X_A : Affinité électronique

R_s : Résistance série

R_{sh} : Résistance parallèle (shunt)

HTL : Couche transporteuse de trous

ETL : Couche transporteuse d'électrons

PHJ : Cellule à hétérojonction planaire

BHJ : les cellules à hétérojonction en volume

T-OSC : Cellule solaire ternaire

ITO : Oxyde d'indium dope étain

OTC : Oxyde transparent conducteur

Al : Aluminium

CuPc : Phtalocyanine de cuivre

C₆₀ : Fullerène

Alq₃ : Tris (8-hydroxyquinoline) d'aluminium

PEDOT : PSS : le polyéthylènedioxythiophène : polystyrène sulfonate

DMTs : Dichalcogénure de métaux de transitions

MoO₃ : Trioxyde de molybdène

MoS₂ : Disulfure de molybdène

KI : Iodure de potassium

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

PET : polyéthylène-téréphtalate

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

LPE : Exfoliation en phase liquide

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

PESA : Spectroscopie photoélectronique à l'air

DRX : Diffraction des rayons X

AFM : Microscopie à force atomique

SCLC : Courant limité par charge d'espace

MET : Microscopie électronique en transmission

FRET : Transfert d'énergie par résonance Förster

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art	4
I. Généralités	4
I.1. Contexte énergétique.....	4
I.2. Energie photovoltaïque	5
I.2.1. Effet photovoltaïque.....	7
I.2.2. Technologies photovoltaïques.....	7
II. Cellules Photovoltaïques Organiques	9
II.1. Semiconducteur organique	10
II.2. Cellules photovoltaïques organiques : Principe de fonctionnement.....	12
II.3. Caractérisation des cellules photovoltaïque organiques	15
II.3.1. Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque	15
II.3.2. Caractéristiques courant-tension (J-V)	16
II.4. Différentes architectures des cellules photovoltaïques organiques.....	18
II.4.1. Structure à hétérojonction planaire (PHJ).....	18
II.4.2. Cellule classique vs cellule inverse (IOPV-PHJ).....	19
II.4.3. Structure à hétérojonction en volume (BHJ)	20
II.4.4. Structure multi jonction « Tandem »	21
II.4.5. Structure ternaire (T-OSC)	21
III. Matériaux utilisés dans les OPVs de ce travail	22
III.1. Électrodes transparentes	22
III.2. Matériaux organiques de la couche active.....	23
III.2.1. Matériaux accepteurs d'électrons	24
III.2.2. Matériaux donneurs d'électrons	26
IV. Couches d'interfaces Electrode/Couche organique	28
IV.1. Couche tampon cathodique transporteuse d'électrons (ETL)	31
IV.2. Couche tampon anodique transporteuse de trous (HTL).....	33
V. Etat de l'art sur le MoS₂ et l'hybride MoO₃:MoS₂	34
V.1. Dichalcogénures des métaux de transitions : Disulfure de molybdène (MoS ₂).....	34
V.1.1. Propriétés physico-chimiques de MoS ₂	36
V.1.2. Techniques de croissance de MoS ₂ en couche mince	38

V.1.3. Domaines d'applications	40
V.2. MoS ₂ et MoO ₃ :MoS ₂ en couche mince dans les OVPs	40
V.2.1. MoS ₂ comme couche tampon anodique	40
V.2.2. MoO ₃ :MoS ₂ comme couche tampon anodique.....	41
VI. Problématique de la thèse	41
VII. Conclusion.....	43
Références Bibliographiques.....	45
Chapitre. II : Méthodes et techniques expérimentales.....	52
I. Introduction.....	52
II. Protocole expérimental de la synthèse de MoS₂ et de l'hybride MoO₃:MoS₂.....	52
II.1. Exfoliation en Phase Liquide de MoS ₂ (LPE)	53
II.2. Oxydation partielle de MoS ₂ et obtention de l'hybride MoO ₃ :MoS ₂	57
II.3. Dépôt par centrifugeuse	58
III. Technique d'élaboration des OPVs.....	59
III.1. Technique de dépôt thermique sous vide	59
III.1.1. Conditions expérimentales et processus d'élaboration des OPVs.....	60
V. Techniques de caractérisation.....	65
V.1. Caractérisations électriques des cellules : caractéristiques J-V	65
V.2. Techniques de caractérisation des couches minces	65
VI. Conclusion	66
Références bibliographiques	67
Chapitre III: Synthèse et caractérisation de l'hybride MoO₃:MoS₂ et de MoS₂ en couches minces	68
I. Introduction.....	68
II. Oxydation partielle de nanopoudre de MoS₂ en MoO₃.....	69
II.1. Effet de la lumière	69
II.2. Effet du temps de réaction	72
III. Exfoliation en Phase Liquide de MoS₂.....	74
III.1. Analyses par Diffraction des Rayons X	75
III.2. Caractérisation morphologique par MEB.....	75
IV. Oxydation partielle de MoS₂ exfolié.....	76
IV.1. Résultats de l'analyse chimique XPS.....	76
IV.2. Résultats de la cartographie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	77

IV.3. Etude de l'évolution de la réaction en fonction du temps	78
IV.4. Mécanisme de la réaction d'oxydation.....	79
V. Etude des propriétés structurales, optiques et morphologiques de l'hybride	81
V.1. Résultats des analyses DRX et MET	81
V.2. Résultats de l'absorption optique de MoS ₂ avant et après oxydation.....	83
V.3. Analyse par AFM : Application de l'hybride MoO ₃ :MoS ₂	85
VI. Conclusion	87
Références bibliographiques.....	89
Chapitre IV: Amélioration des cellules PHJ-inverses à l'aide de l'introduction de la couche hybride bloqueuse des excitons KI/Alq₃	91
I. Introduction.....	91
II. Etude de l'effet de l'épaisseur de KI	92
II.1. Caractéristiques courant-tension (I-V).....	92
II.1.1. Couche tampon KI/Alq ₃	92
II.1.2. Couche tampon Alq ₃ / KI.....	93
III. Etude du rendement quantique externe (EQE)	94
IV. Résultats de la caractérisation par AFM et XPS	96
IV.1. Caractérisation morphologique par AFM	96
IV.2. Résultats de l'analyse XPS.....	97
IV. Effet de KI/Alq₃ sur la couche active C₆₀/CuPc	100
IV.1. Etude morphologiques par MEB.....	100
IV.2. Etude structurale par DRX.....	101
IV.3. Propriétés optiques : résultats d'absorption UV-visible.....	101
V. Effet de KI : Alq₃ sur le C₆₀.....	102
V.1. Résultats du MEB.....	102
V.2. Résultats de l'étude AFM.....	103
VI. Conclusion	104
Références bibliographiques	105
Chapitre V: Etude des performances des cellules photovoltaïques organiques binaires et leur amélioration via l'utilisation des structures en configuration ternaire	107
I. Introduction.....	107

II. Étude de la cellule ternaire CuPc/SubPc/C₆₀	108
II.1. Caractéristiques courant-tension (J-V)	109
II.2. Étude de l'EQE de l'OPV ternaire CuPc/SubPc/C ₆₀ , et des OPVs binaires CuPc/C ₆₀ et SubPc/C ₆₀	110
II.3. Impact de l'interface CuPc/SubPc	111
II.3.1. Effet de l'orientation des molécules : Réalisation de la cellule avec HTL : MoO ₃ /CuI ...	111
II.3.2. Etude de l'OPV binaire CuPc/SubPc en structure inverse.....	112
II.3.3. Etude des propriétés électroniques et morphologiques.....	112
III. Discussion des résultats : Etude comparative entre CuPc/SubPc/C₆₀ et CuPc/DBP/C₆₀	115
IV. Cellules ternaires : Effet de la configuration des structures de bandes d'énergie...	120
IV.1. Configurations des niveaux d'énergie en cascade.....	122
IV.2. Configurations des mêmes niveaux d'énergie HOMO de D et DA	123
IV.3. Configuration non-conventionnelle.....	127
V. Discussion des résultats	128
VI. Conclusion	130
Références bibliographiques	132
<i>Liste des Figures</i>	137
<i>Liste des tableaux</i>	141
<i>Liste des publications et communications</i>	142
<i>Annexes</i>	144

Introduction générale

Le climat est le problème majeur de notre XXIème siècle. Un dérèglement de celui-ci entraînerait des conséquences dramatiques sur la planète et pour Humanité. La jeune génération l'a bien compris et elle est aux premières loges pour alerter les politiques que leur avenir dépend des solutions apportées aujourd'hui. En effet, consommer plus de ressources fossiles qui sont en cours d'épuisement (heureusement ou malheureusement selon les points de vue) contribue très fortement aux émissions de gaz à effet de serre. Ces gaz à effet de serre contribuent au réchauffement climatique. Le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) annonce 2°C d'augmentation de la température de la planète pour 2050 et si les émissions mondiales se maintiennent à leur niveau mondial actuel le réchauffement devrait atteindre 5°C à l'horizon 2100. Afin de limiter ces conséquences, une transition vers les énergies renouvelables dites vertes est devenue une nécessité majeure pour tendre vers une meilleure qualité de vie. De ce fait, à l'heure actuelle, de nombreux progrès ont été réalisés et d'autre sont en cours pour développer la voie de production d'énergie renouvelable afin d'accélérer la transition énergétique dans le monde, aussi bien pour les rendre plus accessibles afin de les utiliser à grande échelle. Dans ce contexte, la recherche s'est orientée vers l'amélioration et l'utilisation de ces énergies renouvelables. Parmi ces énergies, l'énergie solaire photovoltaïque qui fait l'objet de notre recherche et qui a émergé depuis quelques années avec des technologies différentes qui se sont succédées. La première technologie des cellules photovoltaïques était à base de silicium cristallin (massif), les cellules de silicium multicristallins sont les plus performantes jusqu'à présent avec un rendement qui dépasse 25%. Le silicium cristallin reste dominant dans le marché du photovoltaïque avec une production mondiale de 93% en 2015. Cependant, leur production est très couteuse. A cet effet, de nombreuses technologies de cellules ont été développées pour atteindre un bon compromis cout/performance. Dans cet égard, on trouve la technologie en couche mince (par exemple ; CIGS, CdTe...). La dernière technologie est celle des cellules à base de semi-conducteur organiques. Ces cellules sont prometteuses en termes de choix et de synthèse des matériaux organiques, possibilité de produire des cellules légères, flexibles, faciles à fabriquer et peu couteuses.

Malgré les progrès réalisés dans le domaine du photovoltaïque organique, ce dernier est toujours confronté à des défis qui doivent être relevés, tels que l'amélioration de leur efficacité qui relativement faible par rapport aux autres technologies PV, et l'efficacité élevée du dispositif qui doit être stable contre la dégradation avec le temps. De plus, la transition d'une cellule de petite surface au niveau du laboratoire à une cellule de grande surface au niveau industriel entraîne généralement une réduction de l'efficacité du dispositif.

L'amélioration de l'efficacité des cellules organiques dépend du contrôle et de l'optimisation de tous les matériaux constituant la cellule, les interfaces électrodes/couches actives et l'interface donneur/accepteur. De plus, développer et introduire de nouveaux matériaux performants soit aux interfaces telles que les couches tampons, soit dans la couche active.

Dans ce cadre, le sujet de cette thèse porte sur l'élaboration de nouvelles couches tampons hybrides par voie humide et d'autres par voie sèche, et l'amélioration des performances via l'étude des cellules ternaires.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le Chapitre I est dédié aux généralités et à l'état de l'art concernant le thème de recherche de la thèse. Après une brève présentation de l'état actuel de la situation et des défis environnementaux et plus spécifiquement énergétiques qui en découlent, je présente succinctement les énergies alternatives possibles. Parmi celles-ci, l'énergie photovoltaïque, qui constitue le cœur de mon travail, est plus longuement présentée. Des panneaux solaires commercialisés à base de Silicium cristallisé ou à base de couches minces inorganiques aux cellules photovoltaïques organiques objets de mes travaux de recherche. Les cellules organiques sont alors plus particulièrement développées, les différents types de cellules et les couches minces les constituant sont évoqués, couches organiques semi-conductrices qui absorbent la lumière et constituent le cœur actif des cellules et les « couches tampons » dont la présence aux interfaces électrodes/couche organiques est nécessaire pour obtenir un bon rendement. Ces couches tampons et ces couches organiques constituent la matière des chapitres exposant les résultats obtenus, il s'agit des couches tampons constituées de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, de la couche extractrice d'électrons KI/Alq_3 et de diverses, et originales, combinaisons de 2 ou 3 couches absorbantes organiques.

Avant de passer à la présentation des travaux réalisés au cours de mon travail, le Chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales que j'ai été amené à utiliser, aussi bien pour la réalisation des échantillons que pour leur caractérisation. Sont ainsi présentés le procédé

d'exfoliation en phase liquide du MoS₂, l'oxydation partielle de MoS₂ en un hybride MoO₃:MoS₂ et leur dépôt sous forme de couches minces par centrifugeuse. De même l'enceinte de dépôt de couches minces sous vide pour la réalisation des cellules photovoltaïques est décrite. En dehors de la caractérisation électrique des cellules, la plus grande partie des techniques utilisées sont reportées en annexe.

Le **Chapitre III** porte sur la réalisation et la caractérisation des couches hybrides MoO₃ : MoS₂. La technique utilisée pour leur réalisation, exfoliation du MoS₂ puis oxydation à l'aide H₂O₂ est très originale et doit être optimisée. En effet, si les résultats obtenus sont originaux et prometteurs, ils ne permettent pas d'utiliser les couches hybrides obtenues comme couche tampon dans les cellules solaires du fait de leur rugosité de surface trop élevée. La voie humide utilisée pour ce travail est nouvelle dans l'équipe et nécessite à l'avenir un approfondissement de façon à optimiser la morphologie des couches déposées.

Parallèlement, une étude dédiée à la couche tampon collectrice d'électrons a été menée à bien et fait l'objet du **Chapitre IV**. S'il est connu que l'Alq₃, le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, est une couche collectrice d'électrons efficace dans les cellules planaires que nous avons réalisées, sa résistivité élevée limite la densité de courant des cellules photovoltaïques. Nous montrons que la structure hybride KI/Alq₃ permet d'améliorer sensiblement le rendement des cellules correspondantes du fait de la diffusion de K dans la couche de Alq₃.

Le **Chapitre V**, dernier chapitre, porte sur la couche organique absorbante et plus particulièrement sur l'élargissement du domaine d'absorption de cette couche en superposant trois matériaux organiques. Les molécules organiques ont été choisies pour étudier tous les alignements possibles de structure de bande d'énergie en configuration ternaire. L'influence des divers paramètres limitant leur efficacité, telles que la mobilité des porteurs, la morphologie de la couche organique, l'alignement de la structure de la bande d'énergie sont discutées.

Ce mémoire de thèse se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et propose des perspectives de recherche permettant de poursuivre le travail entrepris lors de mon travail de thèse.

Chapitre I : Etat de l'art

I. Généralités

I.1. Contexte énergétique

La dynamique que le monde connaît au niveau social et économique est à l'origine de besoins croissants en énergie. La majorité de cette énergie est produite à partir des ressources conventionnelles telles que les combustibles fossiles. La consommation mondiale en énergie primaire a augmenté de 152,249 TWh en 2010 à 173,340 TWh en 2019 soit 13% d'augmentation [1]. Malgré la chute en consommation d'énergie de 4.5% en 2020 due à l'impact de la crise *COVID* selon les dernières données fournies par l'entreprise de production et de distribution d'énergie BP [2], l'agence internationale de l'énergie (IEA) prévoit que la consommation d'énergie dans le monde va augmenter d'un pourcentage de 48% entre 2012 et 2040 [3], ce qui va porter atteinte aux réserves en énergie dont on dispose aujourd'hui. De plus, les énergies issues des combustibles fossiles ont un rôle direct dans l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre tels que le CO₂ et par conséquent un impact sur le changement climatique [4]. Tout ceci fait qu'une transition vers un mode de production d'énergie durable et respectueux de l'environnement en utilisant des énergies renouvelables est nécessaire. De ce fait, de nombreuses énergies renouvelables ont été développées et étudiées, parmi lesquelles les énergies éoliennes, hydrauliques, la biomasse, la géothermie et le solaire photovoltaïque.

Les dernières statistiques montrent que la production mondiale de l'électricité issue des énergies renouvelables est en augmentation (Fig I.1) en particulier celle produite à partir des énergies solaires où nous pouvons constater une amélioration progressive de cette dernière. Malgré le développement que les énergies renouvelables connaissent ces dernières années, les combustibles fossiles restent les plus utilisés et leur production est toujours élevée (Fig I.1) [5],[6].

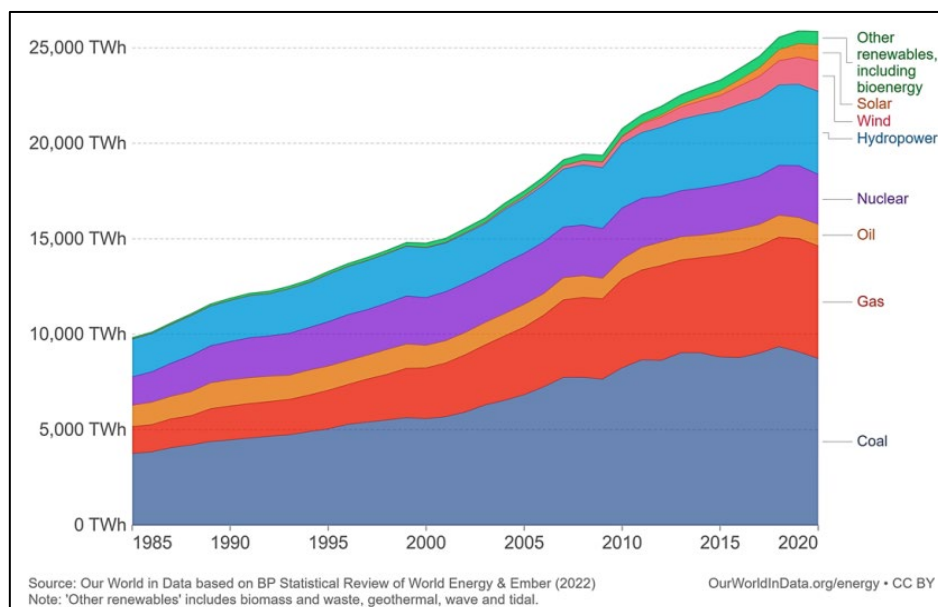


Figure I.1: Production annuelle mondiale en électricité par source de production[5]

L'énergie solaire est l'énergie inépuisable sur notre planète et elle pourrait être une alternative des plus prometteuses aux énergies fossiles. En vue de diminuer le coût de production des panneaux photovoltaïques, de nouvelles technologies photovoltaïques sont en cours de développement. Les technologies de production des panneaux photovoltaïques sont classées en trois générations : la 1^{ère} génération comprend les cellules solaires en Si (silicium mono et multicristallin), la 2^{ème} génération comprend les cellules photovoltaïques réalisées à l'aide des couches minces inorganiques déposées sous vide et la 3^{ème} génération regroupe les cellules en couches minces organiques et/ou nanocristallines.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la technologie de troisième génération, en particulier au système photovoltaïque organique qui est donc détaillé dans les parties suivantes.

I.2. Energie photovoltaïque

L'Energie photovoltaïque est une technologie non polluante qui permet de produire de l'électricité à partir de l'énergie solaire. Le soleil produit une énorme quantité d'énergie lumineuse qui peut alimenter l'ensemble de la population sur terre, cette quantité est de $3,82 \cdot 10^{26}$ Watts.

Le soleil émet de l'énergie sous forme de rayonnements solaires qui est considéré comme celui d'un corps noir de température d'environ 6000K. A leur arrivée sur terre l'intensité lumineuse

de ces rayonnements est atténuée par leur traversée de l'atmosphère. Ils sont alors nommés rayonnements solaires terrestres (Fig I.2a).

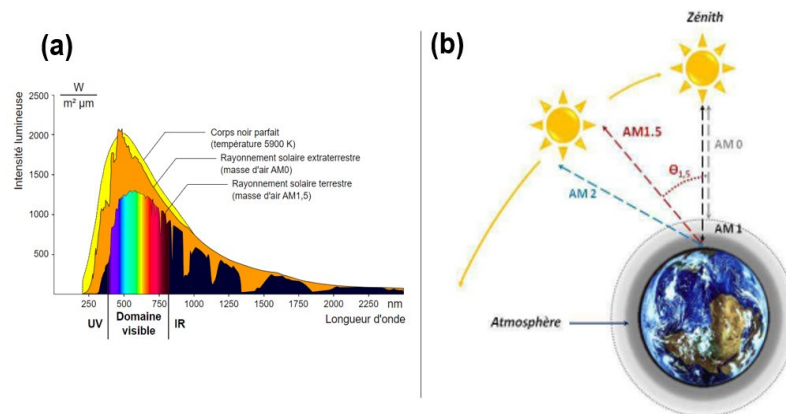


Figure I.2: (a) Spectre du rayonnement solaire, (b) représentation des constantes d'illumination

Les rayonnements solaires terrestres sont sous forme de rayonnements électromagnétiques appartenant à trois domaines de longueur d'onde (fig I.2a) :

- Ultraviolet (UV) : $200 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$
- Visible (Vis) : $380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$
- Infra-rouge (IR) : $780 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$

Après avoir traversé l'atmosphère, l'énergie solaire se caractérise par un nombre de masse d'air traversée (noté AM, *Air Mass*) qui correspond à la perte d'énergie solaire du fait de l'absorption atmosphérique.

La masse d'air AM_x représente le rapport entre la longueur du trajet parcourue par le rayonnement solaire à travers l'atmosphère terrestre et la longueur du trajet traversée au vertical du lieu (Fig I.2b).

$$AM \approx \frac{1}{\sin(\theta)} \quad \text{Eq 1}$$

Où θ est l'angle entre terre-soleil et le zénith

AM_0 : Il s'agit du rayonnement solaire arrivant à la surface de la couche atmosphérique sous incidence normale,

AM_1 : Correspond au rayonnement arrivant au niveau de la mère avec un soleil au zénith,

AM_{1.5} : Correspond à la masse d'air traversée par la lumière arrivant à 48° sur la surface de la terre, cette constante (AM 1.5) est la constante standard utilisée pour mesurer le rendement des cellules photovoltaïques, elle correspond à une puissance de 100 MW/cm²,

AM₂ : Correspond à la masse d'air rencontrée par la lumière arrivant à 60° sur la surface de la terre.

I.2.1. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque consiste à transformer de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Alexandre Edmond Becquerel en 1839. Après des années, Charles Fritts a exploité ce phénomène pour la réalisation de la première cellule photovoltaïque à base de Sélénium. Et en 1954, les chercheurs des laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis ont développé la première cellule photovoltaïque à base d'une jonction p-n, ce type de cellule a atteint un rendement de 6%.[\[7\]](#),[\[8\]](#).

Quand on illumine une cellule photovoltaïque, les photons incidents interagissent avec les électrons du solide, cette interaction provoque l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui génère des paires électron-trous dans le semi-conducteur de type p (donneur), ceci lorsque l'énergie des photons est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite E_g . Les paires électrons-trous peuvent être séparées à l'interface semiconducteur de type p (donneur) et le semiconducteur de type n (accepteur) par un champ électrique ; c'est l'**effet photovoltaïque**

I.2.2. Technologies photovoltaïques

Les dispositifs photovoltaïques peuvent être classés en trois générations avec des degrés divers de développement ([Fig I.3](#)).

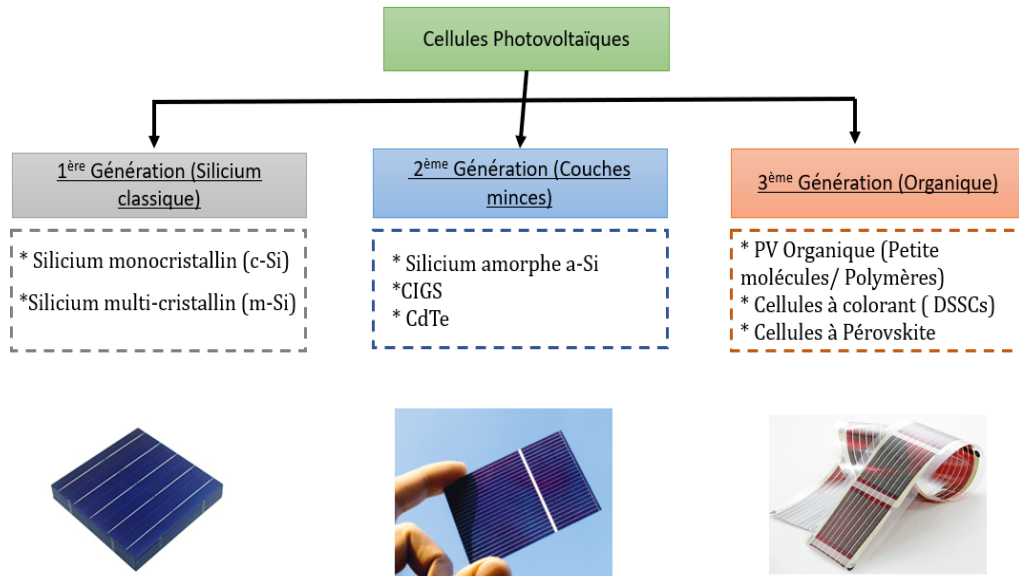


Figure I.3: Classification des différentes technologies selon trois générations de cellules solaires

- La première génération (**1G**) : Regroupe les cellules à base de silicium cristallin; monocristallin (c-Si) et multicristallin (mc-Si) (Fig I.3), leur rendement record de conversion photovoltaïque enregistré en 2020 est de 26.1% et 23.3% respectivement pour les mono et multicristallin (Fig I.4) [9],[10].
- La deuxième génération (**2G**) : C'est la génération des cellules inorganiques en couches minces. Dans cette génération existe trois types de cellules telles que les cellules en silicium amorphe (a-Si), les cellules à base de CdTe (Tellurure de cadmium) et les cellules CIS/CIGS (Cuivre Indium di-selenide/Cuivre Indium Gallium di-Selenide) avec des rendements maximums de 14%, 22.1% et 23.4% respectivement (Fig I.4). Par rapport aux cellules de **1G**, la filière des cellules en couches minces présente l'avantage d'utiliser peu de matériaux avec le maintien de bonnes performances photovoltaïques et la réduction des coûts de production par rapport à la première génération [9].
- La troisième génération (**3G**) : Regroupe plusieurs technologies de cellules soit à base organique comme les cellules solaires organiques (OPV), les cellules solaires hybrides telles que les cellules à colorant (dites de Gratzel) et les cellules à pérovskite. Cette génération a l'avantage d'utiliser des matériaux alternatifs, disponibles ou bien faciles à obtenir avec des procédés de production plus répandus, la possibilité de dépôt des couches minces sur divers substrats et adaptés à la technique d'impression Roll to Roll (R2R)[11],[9].

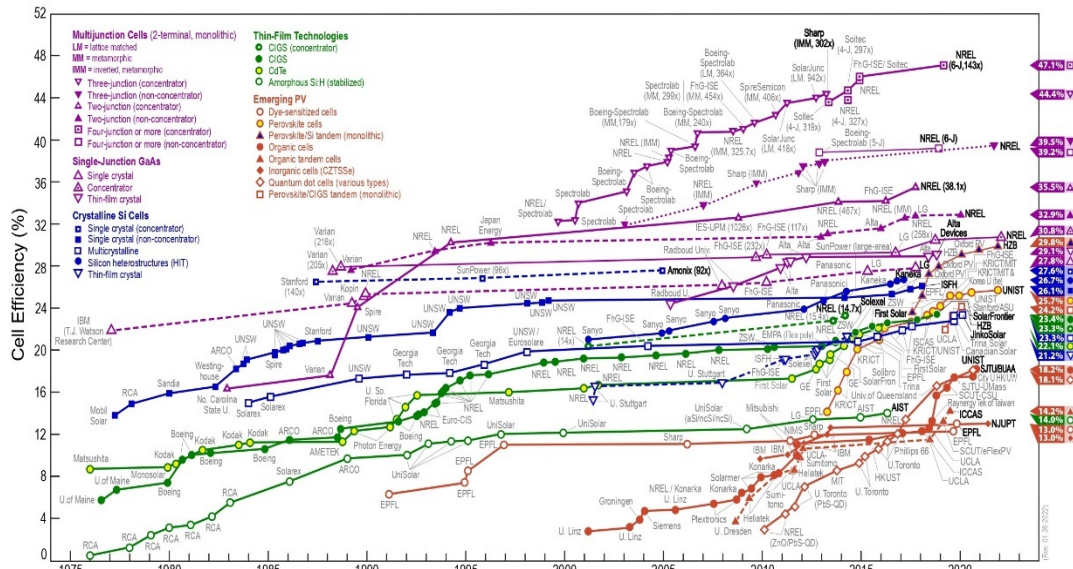


Figure I.4: Graphique NREL de l'évolution des records de rendement de différentes technologies des cellules photovoltaïques en fonction des années[9].

Les cellules photovoltaïques organiques évoluent rapidement au cours de ces dernières années grâce au développement de nouveaux matériaux organiques et des structures performantes. Dans la suite de ce chapitre on décrira d'une manière détaillée le principe de fonctionnement, les différents composants et leur rôle dans les cellules solaires organiques.

II. Cellules Photovoltaïques Organiques

Les matériaux organiques sont considérés comme des matériaux isolants jusqu'en 1906 où la photoconductivité a été observée dans les l'anthracène par Pochettino et al [12]. Cette découverte a ouvert la voie de recherche de nouveaux matériaux organiques semiconducteurs. Après 5 décennies, la première cellule photovoltaïque organique a été fabriquée par Kearns et Calvin en utilisant du phtalocyanine de magnésium (MgPc) comme couche active, ce dispositif a une faible tension de circuit-ouvert de l'ordre de 0.2 V [13].

En 1986, Tang et al ont travaillé sur deux matériaux semiconducteurs tels que le phtalocyanine de cuivre (donneur d'électrons) et le pérylène-tétracarboxylique (accepteur d'électrons) en forme de bicouches sublimées [13]. Ensuite, les cellules à hétérojonction en volume sont apparues après la réussite de synthèse du méthanofullerène dérivée soluble de C₆₀ par Hummelen et al en 1995 [14],[15]. Toutes ces découvertes marquent le début de développement des cellules solaires organiques.

II.1. Semiconducteur organique

Les matériaux semiconducteurs organiques sont regroupés dans deux types de matériaux, les petites molécules et les polymères, les deux se caractérisent par un système p-conjugué qui leur donne des propriétés originales en comparaison des systèmes saturés.

Un système pi-conjugué désigne une alternance de simples liaisons et de doubles liaisons dans la molécule, cette alternance est à l'origine du caractère semiconducteur dans les matériaux organiques. Le carbone a une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. A l'état stable, la couche externe possède 4 électrons de valence ($2s^2 2p^2$) répartissant sur l'orbitale atomique (OA) 2s et deux orbitales 2p ($2p_x$ et $2p_y$) la troisième orbitale $2p_z$ est non occupée. A l'état excité l'électron de la couche externe va passer de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p. Lors de la combinaison entre deux carbones, l'orbitale 2s se combine avec les deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$ pour former 3 orbitales hybrides sp^2 , c'est ce que l'on appelle « l'hybridation » (Fig I.5a). Ces orbitales forment une géométrie trigonale avec des angles de 120° entre elles et l'orbitale p_z restante est orientée perpendiculairement au plan formé par les sp^2 . Les orbitales hybrides conduisent à la formation des liaisons covalentes (σ) et le recouvrement latéral entre les orbitales p_z de chaque atome de carbone forme une liaison (π) (Fig I.5b)[16].

Les électrons (σ) sont plus stables et constituent le squelette plan de la molécule organique, tandis que les électrons de la liaison (π) sont faiblement liés et peuvent participer à la conduction de la molécule organique.

Lors de la formation d'une orbitale moléculaire (regroupement de deux OA), celle-ci a deux niveaux d'énergie distincts. L'orbitale liante (π) se caractérise par une forte énergie d'extraction des électrons, appelée potentiel d'ionisation, elle occupe la plus haute énergie HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*), l'orbitale anti-liante π^* appelée affinité électronique, elle occupe le niveau énergétique de plus basse énergie LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). La différence énergétique entre LUMO et HOMO dans les semiconducteurs organiques est appelée bande interdite (E_g).

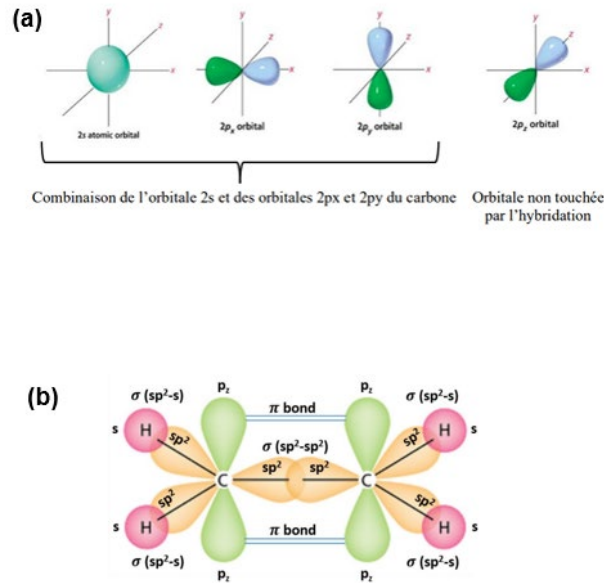


Figure I.5: (a) Représentation de l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone et (b) origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales sp^2 [17]

La structure électronique d'une petite molécule se différencie de celle d'un polymère, elle dépend fortement de la longueur de la conjugaison. La **figure I.6** représente l'évolution des orbitales moléculaires (π) en fonction de la longueur de la chaîne conjuguée. On constate que l'ajout d'un monomère conjugué conduit à une augmentation du nombre d'OM (π) avec une diminution de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. Les orbitales moléculaires deviennent indiscernables et constituent des bandes d'énergies. Par analogies aux semi-conducteurs inorganiques, la bande issue de l'HOMO est appelée bande de valence et la bande issue de la LUMO, bande de conduction[18],[16],[19].

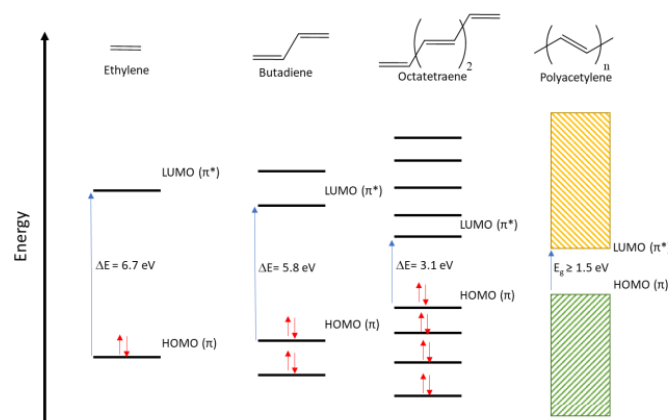


Figure I.6: Diagramme des niveaux d'énergies des alcènes [20]

II.2. Cellules photovoltaïques organiques : Principe de fonctionnement

Les cellules photovoltaïques organiques sont principalement constituées de matériaux semi-conducteurs organiques sous forme d'une couche active où la conversion photon-électron se produit. Cette couche est introduite entre une électrode transparente de travail de sortie élevé (Indium dopé étain (ITO)) et une électrode de faible travail de sortie (Aluminium (Al) et Calcium (Ca)).

Le mécanisme de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans une cellule photovoltaïque organique nécessite la mise en œuvre de quatre étapes importantes qui sont détaillées ci-dessous et schématisées dans la **figure I.7**.

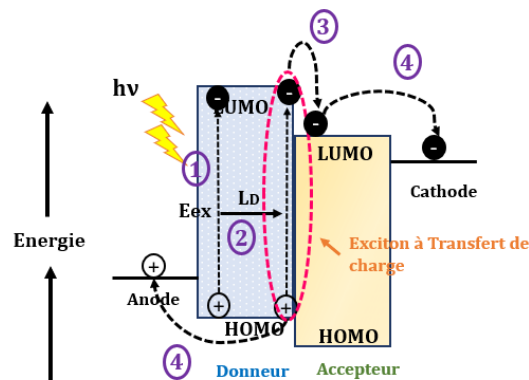


Figure I.7: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque organique

1) Absorption de photons et génération des excitons

Lorsqu'un semiconducteur organique absorbe un photon, un électron subit une excitation photo-induite, il passe de l'HOMO vers la LUMO. La transition de l'électron vers le niveau LUMO entraîne la génération d'une paire électron-trou appelée « exciton ». Il existe deux types d'excitons. Les excitons de type Mott-Wannier (rayon ~100 à 400 Å) dont l'énergie de liaison est inférieure à 0.01 eV. On trouve ce type d'exciton lorsque la constante diélectrique du matériau est importante, ce qui est le cas des semiconducteurs inorganiques. Cependant, pour un exciton de type Frenkel (rayon < 10 Å) son énergie de liaison est de 0.1 eV à 1 eV, ils se produisent quand la constante diélectrique du matériau est faible c'est le cas des semiconducteurs organiques. Ces excitons sont donc particulièrement stables.

2) Diffusion des excitons vers l'interface Donneur/Accepteur (D/A)

Après absorption d'un photon dans un semiconducteur organique, l'exciton de type Frenkel créé possède une énergie de liaison importante ce qui entraîne une difficulté à le dissocier à une température ambiante. C'est grâce à la présence d'un autre semi-conducteur, qui a un niveau d'énergie adapté, que la dissociation peut avoir lieu à l'interface des deux matériaux semiconducteurs (D/A), celui qui donne l'électron est appelé **donneur d'électrons**, tandis que celui qui le reçoit est appelé **accepteur d'électrons**.

Afin d'éviter les recombinaisons et la relaxation de l'exciton (l'électron retourne à son état fondamental), l'exciton doit atteindre l'interface (D/A) où se produit sa dissociation. Mais il diffuse sur une longueur de diffusion L_d dont la valeur est entre 10-20 nm [21], ce qui limite l'épaisseur active de la couche organique.

3) *Dissociation des excitons et séparation des charges*

Lorsque l'exciton arrive à l'interface D/A avant qu'il se sépare en porteurs de charge libres, il passe par une étape intermédiaire appelée état de transfert de charge, (CT state, Charge transfert state) ou paire de polarons. Cet état est produit lorsque l'écart entre les niveaux d'énergies LUMO du donneur et LUMO de l'accepteur a une énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton Δ ($LUMO_D - LUMO_A$) $> E_{ex}$ où E_{ex} est l'Énergie de liaison de l'exciton (Fig I.8). Ainsi, l'électron se dissocie du trou et passe de la LUMO du donneur, niveau plus bas en énergie, à la LUMO de l'accepteur, niveau plus bas en énergie, ce qui explique la nécessité d'utiliser la configuration de niveaux en cascade (Fig I.7). Bien que structurellement séparées, l'électron et le trou reste toujours liés entre eux par la force électrostatique (attraction coulombienne). L'énergie de liaison des excitons à transfert de charge est comprise entre 0.1 et 0.5 eV [22].

La configuration en cascade ne permet pas seulement la formation de l'exciton à TC, mais aussi à la séparation de ce dernier pour former des porteurs de charge libres. De plus, le champ électrique interne lié à la différence entre les travaux d'extractions des électrodes participe aussi à la dissociation de l'exciton à TC en charges positive et négative qui sont ensuite transportées à travers les phases donneur et accepteur, respectivement, jusqu'à leur électrode. Et lorsque l'exciton est généré au sein de l'accepteur d'électron, le même mécanisme a lieu où le trou passe de l'accepteur vers le donneur[21].

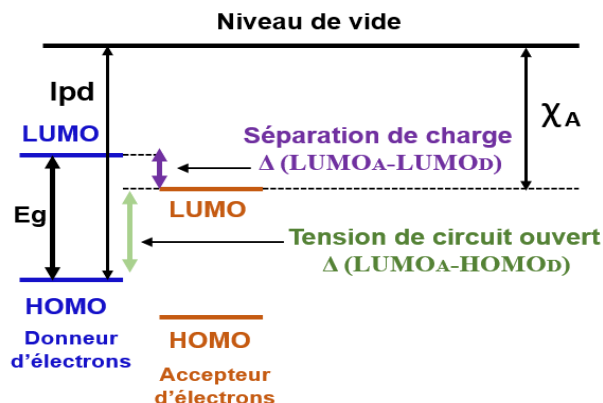


Figure I.8 : Condition de dissociation d'exciton $E_{ex} < I_{pD} - X_A$ [23]

I_{pD} est le potentiel d'ionisation du matériau donneur et X_A est l'affinité électronique du matériau accepteur

4) Transport et collecte de charges aux électrodes

Après séparation, les charges libres trou/électron diffusent à travers le matériau donneur/accepteur d'électrons respectivement vers leur électrode. Dans cette étape, le temps de transport est estimé de quelques nano à quelques microsecondes. Les matériaux donneur et accepteur doivent présenter des mobilités de charges suffisantes afin d'améliorer les propriétés de transport et par conséquent la performance de la cellule.

La mobilité des charges (électrons, trous) dans les matériaux organiques dépendent :

- Des conditions de dépôt
- De l'épaisseur des couches (donneur et l'accepteur)
- De la présence ou l'absence d'impuretés, d'où la nécessité de purification des matériaux organiques

La différence entre les travaux d'extractions des électrodes permettant la collection des porteurs de charges sur leurs électrodes respectives (électrons sur la cathode et les trous sur l'anode). Pour une bonne collection des charges, l'écart entre les travaux d'extraction des électrodes et

les niveaux d'énergies des matériaux organiques aux interfaces anode/couche organique et cathode /couche organique doivent être les plus faibles possible afin de réduire la barrière de potentielle et obtenir un contact ohmique [24].

En termes d'énergie, le rendement d'une cellule photovoltaïque est défini par l'ensemble des rendements obtenus pour chacune des étapes de conversion (Fig I.7)[21].

- η_A : Rapport des excitons de Frenkel générés au total des photons incidents ;
- η_{ED} : Rapport du nombre d'excitons qui ont atteint l'interface D/A au nombre total d'excitons générés par la photoexcitation;
- η_{CT} : Rapport du nombre d'excitons qui ont subi le processus CT au nombre d'excitons qui ont atteint l'interface D/A
- η_{cc} : Rapport du nombre de porteurs de charges qui ont été collectés aux électrodes au nombre d'excitons qui ont subi le processus CT.

Le rendement quantique externe (EQE) est égal aux produits des différents rendements obtenus pour chacune des étapes de conversion

$$EQE = \eta_A(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{CT}(\lambda) \times \eta_{cc}(\lambda) \quad \text{Eq 2}$$

II.3. Caractérisation des cellules photovoltaïque organiques

II.3.1. Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque

Sous obscurité, une cellule solaire se comporte comme une diode classique, alors que sous illumination elle génère du courant. Elle est donc modélisée par un générateur de courant en parallèle avec une diode, une résistance parallèle (R_{sh} , *shunt resistance*) et une résistance série (R_s , *series resistance*) comme schématisé dans la **figure I.9**.

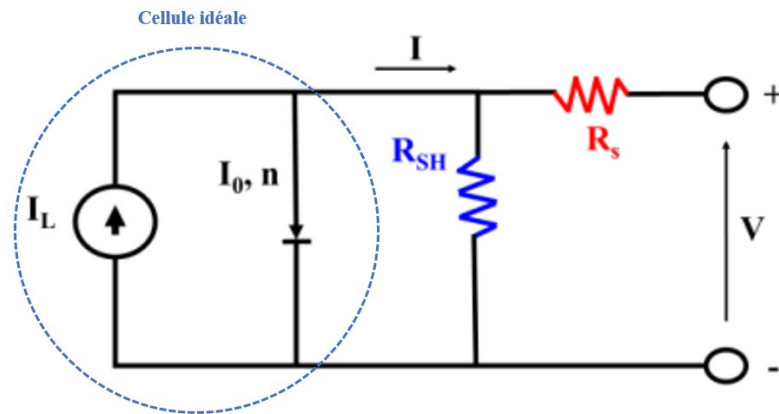


Figure I.9 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Le courant est donné par l'équation suivante :

$$I = I_{sc} - \left[\exp \left[\frac{q(V+R_s I)}{nKT} \right] - 1 \right] - \frac{V+R_s I}{R_{sh}} \quad \text{Eq 3}$$

La résistance R_{sh} est déterminée en prenant la pente inverse de la tangente de la courbe autour de 0V, elle est liée à la recombinaison des porteurs de charge à proximité de l'interface donneur/accepteur. R_{sh} représente aussi les courants de fuites pouvant exister entre la cathode et l'anode, dû par exemple à la présence d'impuretés.

La résistance R_s peut être estimée à partir de la pente inverse de la tangente de la courbe à une tension positive $>V_{oc}$ où la courbe devient linéaire. Elle tient compte de la mobilité des porteurs de charge dans le matériau.

Pour une cellule idéale, la caractéristique J-V d'une diode idéale serait obtenue si $R_s = 0 \Omega$ et $R_{sh} = \infty \Omega$

II.3.2. Caractéristiques courant-tension (J-V)

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées en mesurant la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) sous illumination et dans l'obscurité dans des conditions standard à 100 mW cm^{-2} en utilisant le rayonnement AM_{1.5}. La **figure I.10** représente un exemple d'une courbe J-V typique d'une cellule photovoltaïque.

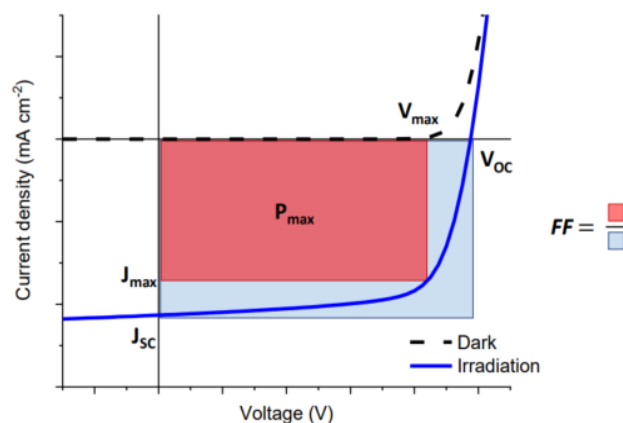


Figure I.10 : Courbe J-V d'une cellule photovoltaïque organique sous obscurité et sous illumination

Les grandeurs caractéristiques, dont la tension à circuit ouvert V_{oc} , densité de courant de court-circuit J_{sc} , le facteur de forme FF , le courant et tension au point de puissance maximale, J_{max} et V_{max} , respectivement et la puissance de conversion PCE peuvent être extraits de la courbe J-V sous illumination (Fig I.10) afin d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque organique.

- ✚ **La tension à circuit-ouvert (V_{oc} , V) :** C'est la tension maximale obtenue à une densité de courant nul, ce paramètre dépend du photocourant suivant l'équation :

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \cdot \ln\left[\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 - \frac{V}{I_s R_{sh}}\right] \quad \text{Eq 4}$$

La différence entre la LUMO de l'accepteur et l'HOMO du donneur permet d'estimer la valeur maximale théorique de V_{oc} (Eq.4). Cette valeur maximale théorique ne peut pas être atteinte dans les dispositifs du fait des recombinaisons et des barrières d'injection au niveau d'interfaces [25] :

$$eV_{oc} = \text{HOMO}_D - \text{LUMO}_{A-\Delta} \quad \text{Eq 5}$$

Où e est la charge élémentaire, Δ terme de pertes lié à l'énergie de liaison de l'exciton.

La valeur de V_{oc} maximale peut être affectée par les recombinaisons aux interfaces avec les électrodes comme décrit précédemment, ainsi que par la morphologie de la couche active [26].

- ✚ **La densité de courant de court-circuit (J_{sc} , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) :** c'est le courant qui traverse la cellule solaire sous une polarisation de 0V. La densité de courant croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule, et dépend de la surface éclairée de

l'absorption de la couche active, de la génération et de la recombinaison des charges, de la mobilité des porteurs de charges, de la collecte des charges aux interfaces et de la température.

- ✚ **Le Facteur de Forme (FF, (%))** : est défini comme le rapport entre le produit de la tension et du courant au point de puissance maximale et le produit de J_{sc} et V_{oc} .

$$FF = \frac{J_{max}.V_{max}}{J_{sc}.V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc}.V_{oc}} \quad \text{Eq 6}$$

P_{max} est la puissance maximale d'une cellule

Ce paramètre est lié aux valeurs de la résistance shunt (R_{sh}) et série (R_s) dans les dispositifs, qui dépend à leur tour de la mobilité, de la morphologie de la couche active et des effets d'interfaces.

FF=1 pour une cellule idéale, dans ce cas la puissance extraite de la cellule est maximale

- ✚ **Le rendement de la cellule (η , %)**

Le rendement de la cellule (η) est le paramètre le plus important pour la caractérisation d'une cellule photovoltaïque, il est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance incidente (P_{in}) (Eq.7)

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF.V_{oc}.J_{sc}}{P_{in}} \quad \text{Eq 7}$$

II.4. Différentes architectures des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque des cellules organiques, plusieurs structures ont été développées :

II.4.1. Structure à hétérojonction planaire (PHJ)

Ce type de cellules est constitué de deux couches de matériaux semi-conducteurs organiques, un matériau donneur et un matériau accepteur, placées en sandwich entre deux électrodes, l'électrode transparente est généralement de l'ITO et l'électrode réfléchive est un métal ayant un travail de sortie plus faible que l'ITO par exemple l'Aluminium (Al). La **figure I.11** illustre une représentation typique d'une cellule solaire binaire classique. La séparation des charges dans ces cellules se produit à l'interface donneur/accepteur, sous l'effet de la différence entre l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation [22].

Les couches d'interfaces dites couches tampons sont introduites pour éviter les recombinaisons aux interfaces électrodes/couche active. La couche interfaciale anode/donneur améliore l'extraction des trous, c'est pourquoi elle est appelée « couche transporteuse de trous (HTL, *Hole transport layer*) », la deuxième couche tampon placée entre la cathode/couche active sert

à bloquer les excitons, la couche est donc appelée « couche bloqueuse des excitons (EBL, *Exciton Blocking layer*) » (Fig I. 11)[22],[17]. Les cellules PHJs peuvent être élaborées par la technique de sublimation thermique sous vide [27], les matériaux actifs utilisés dans les PHJs sont essentiellement à base de petites molécules [28].

Les rendements de ces cellules sont limités par la faible longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs organiques, ce qui limite l'épaisseur de la couche active car la longueur de diffusion des excitons n'est que de 10 à 20 nm alors qu'une couche active d'au moins 100 nm est nécessaire pour absorber toute la lumière [22]. Afin de pallier cet inconvénient, les recherches ne cessent d'exploiter de nouveaux matériaux pour transporter les excitons sur une plus longue distance, ainsi que l'étude de nouvelles structures telles que les cellules à hétérojonction en volume [29],[30].

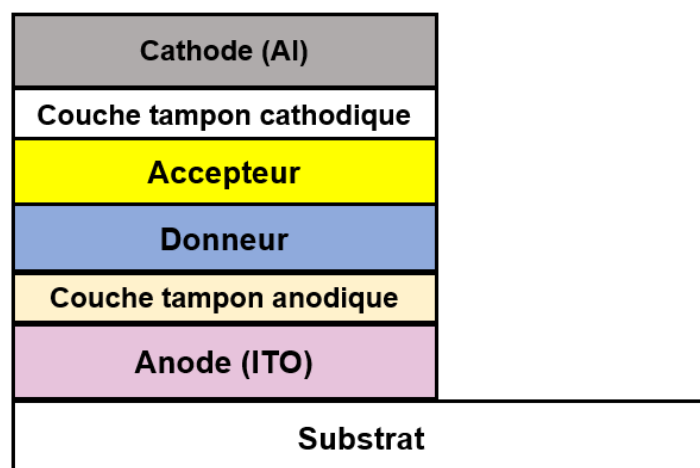


Figure I.11 : Cellule à hétérojonction planaire binaire

II.4.2. Cellule classique vs cellule inverse (IOPV-PHJ)

La structure inverse d'une cellule OPV est conçue pour améliorer la stabilité des cellules photovoltaïques. Une structure inverse se diffère d'une cellule conventionnelle par la direction opposée des flux de trous et d'électrons comme le montre le schéma ci-dessous (Fig I.12).

Dans la structure PHJ-OPV inverse, l'électrode supérieure de faible travail de sortie (Al, $W_f = 4.3$ eV) est utilisée comme anode tandis que l'électrode transparente ITO ($W_f = 4.7$ eV) est utilisée comme cathode pour l'extraction des électrons. La modification des électrodes par des couches d'interfaces (couches tampons) est aussi nécessaire pour permettre l'extraction sélective des électrons par la cathode (ITO) et un transport de trous vers l'anode (Al).

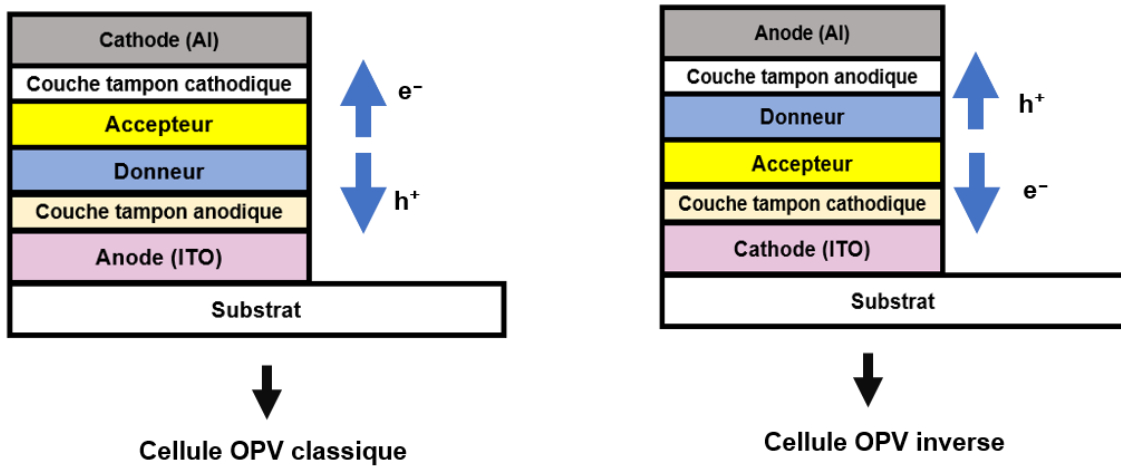


Figure I.12: Cellule OPVs classique et inverse

II.4.3. Structure à hétérojonction en volume (BHJ)

Dans les cellules à hétérojonction en volume (BHJ, *Bulk hétérojonction Solar cell*), les matériaux donneurs et accepteur sont mélangés pour former un réseau interpénétré, c'est pour cela qu'elles sont appelées structures à réseau interpénétré. La **figure I.13** représente une configuration typique d'une cellule photovoltaïque organique BHJ. Les polymères conjugués représentent la principale classe des matériaux donneurs de ce type de cellules, les BHJs peuvent être divisées en : cellule photovoltaïques polymère/petites molécules (PSCs), cellules photovoltaïques tout-polymère (all-PSC), cellules constituées de petites molécules (SM-OSC)[31].

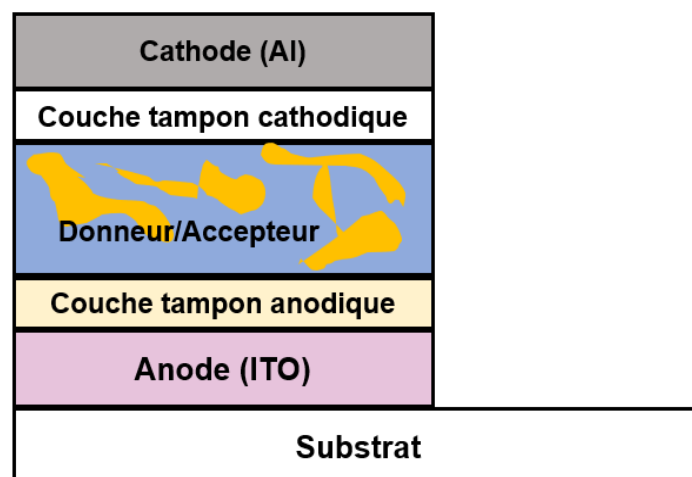


Figure I.13 : Cellule photovoltaïque organique à hétérojonction en volume

Au contraire à des cellules de configuration binaire planaire, cette configuration a une grande interface D/A ce qui est favorable à la dissociation des excitons, et réduit les pertes dues à la

recombinaison des excitons [22],[28]. Les performances des cellules BHJs sont très sensibles à la nano-morphologie de la couche active [32]. Ceci est l'un des défis de ces structures. Néanmoins la morphologie des dispositifs BHJs peut être contrôlée via le contrôle de la température de recuit, et le traitement par des solvants additifs.

Récemment, un grand rendement de 19.5 % a été obtenu pour des cellules à base de polymère grâce au développement des accepteurs non-fullerènes (NFA) à faible bande interdite [33],[34].

II.4.4. Structure multi jonction « Tandem »

Une cellule à configuration tandem est constituée de deux cellules individuelles ou plus connectées entre elles par des nanoparticules métalliques (Fig I.14). Elles ont été rapportées la première fois en 1990 [35]. Cette configuration permet de surmonter les limites de la faible absorption de la couches active [24]. En bref, une cellule tandem est composée de deux cellules séparées par une couche intermédiaire conductrice, il est possible d'augmenter le spectre d'absorption, chaque cellule fonctionnant dans une région différente du spectre solaire [35],[36].

Cette configuration ajoute à la complexité et augmente les couts de fabrication ce qui limite leur utilisation à grande échelle.

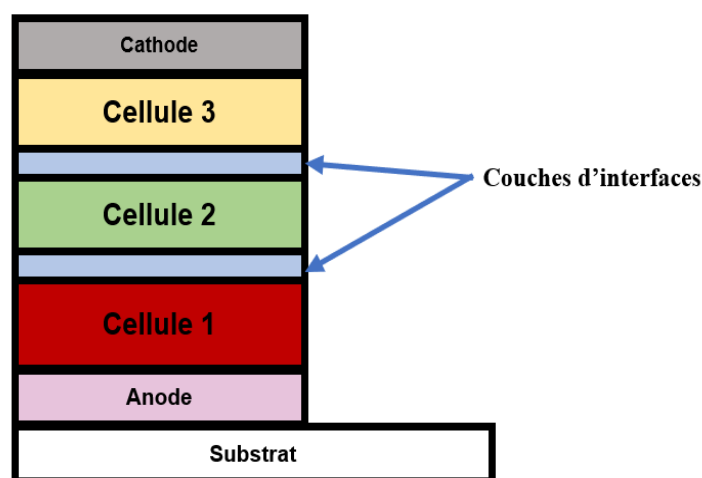


Figure I.14 : Cellule photovoltaïque en structure Tandem

II.4.5. Structure ternaire (T-OSC)

Les structures binaires classiques contenant un accepteur et un donneur peuvent difficilement couvrir une large gamme du spectre solaire, ce qui entraîne une densité de courant J_{sc} et un rendement limité. Pour pallier cela, une nouvelle stratégie a été proposée. Elle consiste en l'utilisation de trois molécules pour former la couche active. Leurs niveaux d'énergies

doivent être en cascade pour obtenir une cellule performante, ce type d'architecture est appelé cellules organiques ternaires (T-OSCs, *Ternary organic solar cells*) [37],[38].

Le rendement peut dépasser 17% pour des cellules solaires ternaires en volume (BHJ) à base d'accepteur non-fullerène [37]. De même, de bonnes performances sont obtenues avec les cellules ternaires planaires PHJs [38],[39].

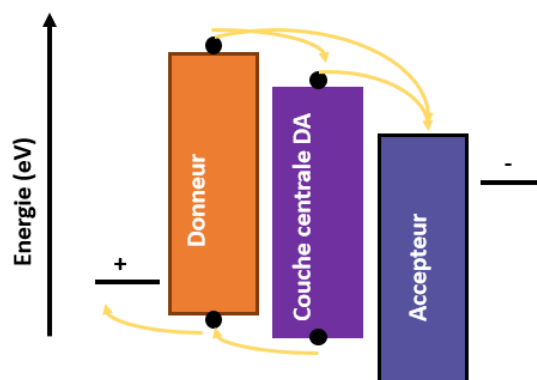


Figure I.15 : Couche active constituée de trois couches avec des niveaux d'énergie en cascade

Les interfaces en cascade sont utilisées pour dissocier les excitons et les excitons à transfert de charge, afin d'empêcher les pertes par recombinaisons (Fig I.15) [40], [41],[40].

Cette configuration peut être une approche prometteuse pour dépasser les performances des cellules classiques binaires si un nombre de critères sont remplis. Ceci sera discuté en détail dans le Chapitre V.

III. Matériaux utilisés dans les OPVs de ce travail

III.1. Électrodes transparentes

L'électrode transparente joue un rôle très important dans les dispositifs optoélectroniques, en particulier, dans les OPVs l'électrode transparente permet :

- Le passage d'un maximum de photons vers la couche active grâce à sa transparence élevée afin d'obtenir un maximum de charges photo-générées au niveau de la couche active.
- D'assurer la collecte des porteurs de charges grâce à sa bonne conductivité électrique

Un bon compromis entre la transparence et la conductivité électrique constitue l'un des paramètres critiques pour le choix d'une électrode transparente. L'oxyde de l'indium dopé étain (ITO) (*Indium tin oxide*) de formule chimique $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, est parmi les électrodes transparentes

et conductrices les plus utilisées dans les OPVs jusqu'à présent dû à ses excellentes propriétés tels que : une bonne transmission optique autour de 90% dans le visible et le proche infra-rouge, une faible résistivité électrique ($3.3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), un travail d'extraction élevé et une faible rugosité de surface [42],[43].

Dans les OPVs, le travail d'extraction (W_f) de l'électrode est un facteur qui n'est pas moins important que les facteurs susmentionnés voir critique pour la détermination de la hauteur de la barrière d'injection des porteurs de charges dans la couche active. L'ITO a un W_f de 4.4 à 4.7 eV, qui ne correspond pas au niveau énergétique HOMO du donneur ni la LUMO de l'accepteur ce qui entraîne une barrière énergétique élevée à l'interface électrode/matériau organique [44]. De ce fait, plusieurs stratégies ont été adoptées pour modifier le travail d'extraction de l'ITO par exemple traitement chimique de surface, traitement par UV-ozone et insertion d'une couche interfaciale [45],[46]. Cette dernière sera détaillée dans la suite de cette section.

Il y a d'autres matériaux alternatifs qui ont été développés pour surmonter les inconvénients de l'ITO : La rareté de l'indium (In), un coût élevé de production, et la limite de sa flexibilité due à sa structure céramique [47],[48]. Parmi ces matériaux alternatifs on trouve les électrodes de structure multicouches (Ex : diélectrique/Métal/ diélectrique), les nanomatériaux à base de carbone (Ex : nanotube de carbone, Graphene), et des polymères conducteurs (Ex : le polyéthylènedioxythiophène : polystyrène sulfonate PEDOT :PSS) [47],[30].

Malgré les efforts consacrés au développement de nouvelles électrodes qui remplacent l'ITO, les meilleures performances jusqu'à maintenant sont obtenues avec des cellules déposées sur ITO.

III.2. Matériaux organiques de la couche active

Les OPVs à base de semiconducteurs organiques constituées de petites molécules ou de polymères permettent la conversion d'énergie solaire à faible coût et avec un bon rendement. Parmi les avantages des matériaux organiques notons la grande absorption de la lumière qui fait qu'une épaisseur de 100 nm permet une absorption satisfaisante.

Une amélioration du rendement de cellules organiques a été obtenue grâce aux efforts déployés dans :

- L'optimisation des architectures des dispositifs ;
- L'optimisation des couches d'interfaces électrodes/couche active ;
- Le contrôle de la morphologie de la couche active ;

- Le développement de nouveaux matériaux accepteur d'électrons et donneur d'électrons

En ce qui concerne le développement des matériaux actifs organiques, les cellules BHJs sont considérées parmi l'une des cellules organiques les plus efficaces dont le rendement est passé de moins de 5% avec des matériaux classiques tels que le P3HT (donneur) et le PC₆₁BM (accepteur) à un rendement de 19.5% avec un matériau accepteur non-fullerène (NFs) (Fig I.16) [49],[50]. Néanmoins, il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles à cause de la difficulté de contrôle de la morphologie du mélange D/A.

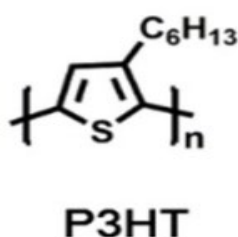


Figure I.16: Structure chimique du donneur Poly(3-hexylthiophène) P3HT

De ce fait, nous nous sommes intéressés à la technologie de dépôt sous vide des cellules solaires planaires PHJs. Cette technologie est basée sur l'utilisation des petites molécules organiques chimiquement stables, avec une structure bien définie, une pureté élevée et dont l'épaisseur peut être contrôlée avec précision ce qui permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Dans cette section, nous présentons les principaux matériaux donneurs et accepteurs utilisés durant le présent travail.

III.2.1. Matériaux accepteurs d'électrons

Les matériaux accepteurs d'électrons sont constitués principalement de matériaux fullerènes et non-fullerènes. Les non-fullerènes sont développés plus dans la structure BHJ [51]. Pour les cellules PHJ planaires, il existe des exemples rares des accepteurs non-fullerène, par exemple le cas des accepteurs SubNc et SubPc et le AlPcCl dans des structures binaires avec le α -6T comme donneur [52],[53].

Dans ce travail, le C₆₀ est le principal matériau accepteur utilisé avec le CuPc comme donneur pour les cellules PHJ-inverse. De plus, le PTCBI dérivés de pyrelène est aussi utilisé comme accepteur d'électrons dans les cellules ternaires.

Fullerène C₆₀

Depuis sa découverte en 1985, le buckminsterfullerène C₆₀ est le matériau le plus utilisé comme accepteur dans les cellules solaires organiques due à sa capacité à capter et à transporter les électrons [54].

Le C₆₀ a une bande interdite d'environ 1.6 eV (HOMO = 6 eV, LUMO= 4.4 eV) mais présente une absorption faible dans le visible. Cependant, il possède une mobilité électrique élevée de 10^{-4} à 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹ grâce à sa structure 3D qui forme des niveaux LUMOs délocalisés. Il se dépose parfaitement par sublimation sous vide ce qui rend son utilisation très répandue dans les cellules PHJs,



Figure I.17 : Structure chimique du fullerène

Le choix de C₆₀ comme matériau accepteur est basé sur ses propriétés mentionnées ci-dessus. De plus, il possède des niveaux d'énergies LUMO et HOMO adaptés avec de nombreuses petites molécules utilisées dans ce travail comme donneuses d'électrons [55],[56].

Famille de perylène :

Ce sont des matériaux semiconducteurs organiques à caractère accepteur d'électrons. Parmi ces dérivés on trouve le PTCBI (3,4,9,10-pérylène tétra-carboxylique bis benzimidazole).

Sa structure chimique et celle des autres dérivés sont illustrées dans la **figure I.18**. Ces matériaux ont une bande interdite entre 1.5 et 1.6 eV.

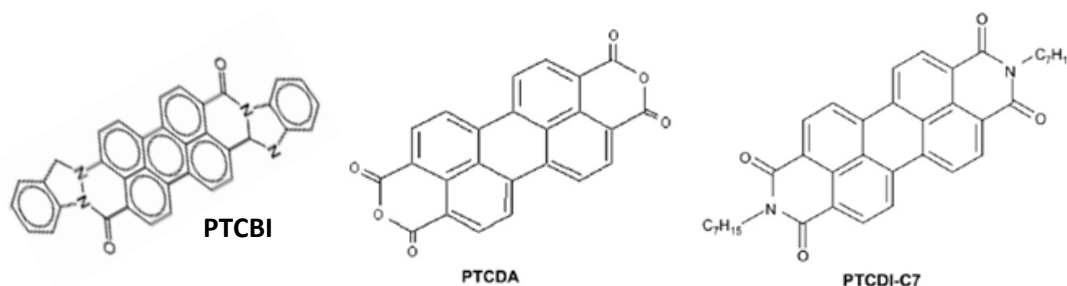


Figure I.18: Structures chimiques des dérivés de perylène

III.2.2. Matériaux donneurs d'électrons

Au contraire des matériaux accepteurs, il y a un large choix des matériaux à caractère donneurs d'électrons pour les cellules solaires PHJ.

Le choix d'un matériau donneur se base sur un ensemble de critères tels que :

- Une bonne absorption dans le domaine du visible
- Une structure de bande adaptée avec celle de l'accepteur et le travail d'extraction de l'électrode.
- Une grande stabilité thermique pour la mise en œuvre par sublimation sous vide

Le CuPc est le matériau donneur d'électron utilisé dans l'étude des cellules PHJ-inverses de ce travail. En ce qui concerne les cellules ternaires, de nombreuses petites molécules ont été utilisées et nous pouvons les classer en deux : les matériaux donneurs d'électrons et les matériaux ambipolaires (couche centrale) (Fig I.19).

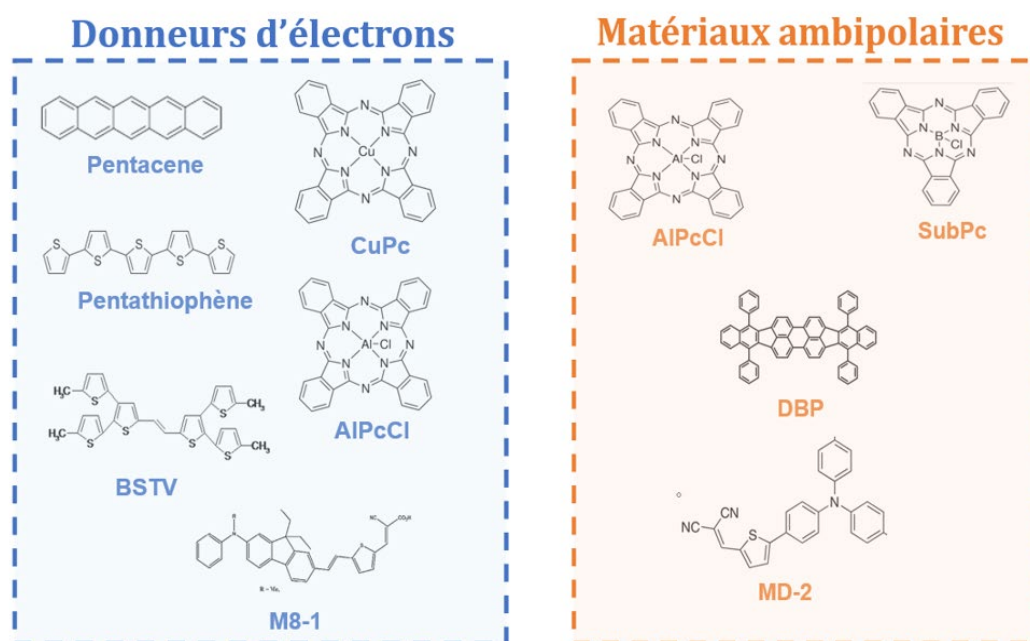


Figure I.19: Structures chimiques des différentes petites molécules utilisées comme donneurs des électrons et molécules ambipolaires (couche interface DA)

La famille des phtalocyanines (MPc) :

Les phtalocyanines ou Métal-phtalocyanines sont parmi les premiers matériaux utilisés dans les cellules solaires organiques [13]. Les phtalocyanines sont souvent utilisés comme donneur d'électrons et constituent le matériau absorbant dominant dans les OPVs. Ces matériaux

présentent des propriétés différentes en ce qui concerne l'absorption, les niveaux d'énergies et aussi la structure moléculaire. Parmi ces molécules :

- Phtalocyanine de cuivre (**CuPc**) : c'est un matériau semiconducteur de type-p, il se caractérise par une bande interdite de 1.7 eV, les niveaux d'énergies HOMO et LUMO ont été estimés à 5.2 eV et 3.5 eV, respectivement [55].
- Subphtalocyanine (**SubPc**) : il se caractérise par une photoluminescence étroite et une forte absorption dans le visible [57]. Le SubPc a une bande interdite de 2 eV, les niveaux d'énergies HOMO et LUMO sont de 5.6 eV et 3.6 eV, respectivement [53]. Sa structure chimique est illustrée dans la **figure I.19**. Il possède une structure non-plane en forme de cône et peut être déposé suivant différentes orientations, ce qui entraîne une forte dépendance entre le niveau d'énergie HOMO et les conditions de dépôt [23],[58].
- Chlorure de phtalocyanine d'aluminium (**AlPcCl**) : il présente une forte absorption dans le visible et le proche infrarouge (NIR), ce glissement vers le proche infrarouge est dû au caractère non-plan de sa structure. Sa bande interdite est de 1.9 eV, ses niveaux d'énergies HOMO et LUMO ont été estimés à 5.35 eV et 3.45 eV, respectivement [55],[58].

Famille des oligocènes : Parmi lesquelles on trouve les tétracènes et les pentacènes. Ce sont des semiconducteurs de type-p et ils sont utilisés dans les transistors organiques, ainsi que dans les OPVs comme un matériau donneur d'électrons [59].

Dans notre étude nous avons utilisé le pentacène comme donneur d'électron dans des structures ternaires. Il a une bande interdite 1.9 eV, L'HOMO et LUMO sont de 4.9 eV et 3 eV, respectivement [55].

Le DBP : le tétraphényldibenzopériflanthène a été introduit dans les cellules OPVs comme un matériau donneur d'électrons dans les OPVs binaires. Il a des niveaux d'énergies HOMO et LUMO de 5.5 eV et 3.5 eV [55].

Oligothiophène (BSTV) : Les oligothiophènes sont des matériaux semi-conducteurs organiques qui ont de bonnes propriétés de transport et dont les propriétés optiques varient en fonction de la longueur de la molécule [60].

Parmi les oligothiophènes le **BSTV** (E-Bis-1.2-(5,5'' -Diméthyle-(2,2' :3',2''- terthiophène) vinylène), a été introduit comme donneur d'électrons dans les OPV, sa bande interdite a une

valeur environ 2.2 eV, l'HOMO et LUMO ont été estimés à 5.65 eV et 3.17 respectivement [55].

Le BSTV et les deux matériaux M8-1 et MD2 sont des molécules synthétisées au laboratoire, et ne sont pas commercialisées [55].

M8-1 : (E)-2-cyano-3-(5-((E)-2-(9,9-diéthyl-7-(méthyl(phényl)amino)-9H-fluorén-2-yle acide) vinyle) thiophén-2-yl) acrylique sa structure est illustrée dans la **figure I.19**, ses niveaux d'énergies HOMO et LUMO ont été estimés de 5.2 eV et 2.76 eV respectivement.

MD2 : 2-((5-(4(diphénylamino)phényl) thiophén-2-yl) méthylène) malononitrile sa structure est illustrée dans la **figure I.19**, ses niveaux d'énergies HOMO et LUMO ont été estimés à 5.96 eV et 3.79 eV respectivement.

Ces matériaux ont été choisis dans notre étude, en se basant sur leur structure de bandes, leur mobilité et leur morphologie.

Les niveaux d'énergies des différentes molécules utilisées dans ce travail sont présentés dans la **figure I.20**, et leurs propriétés optiques, morphologiques et leurs mobilités électroniques sont détaillées dans le Chapitre V.

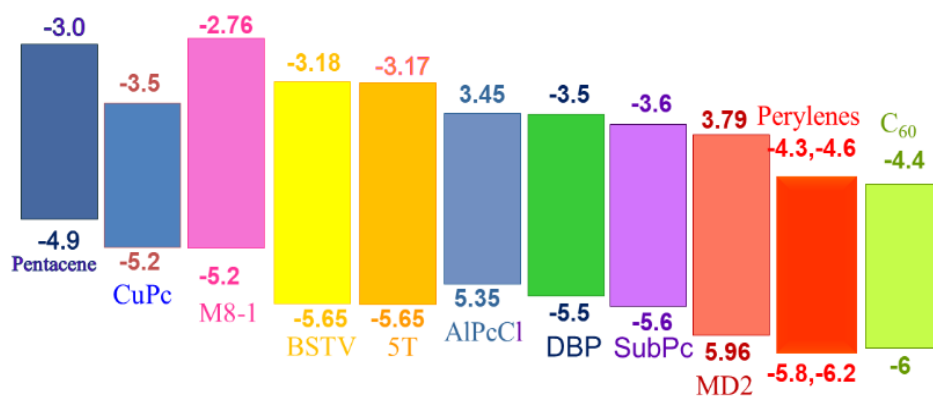


Figure I.20 : Niveaux d'énergie des molécules organiques utilisée dans ce travail

IV. Couches d'interfaces Electrode/Couche organique

Pour obtenir un bon rendement de conversion en énergie il est nécessaire, non seulement de choisir un couple de matériaux organiques performants, mais nous devons également assurer la qualité des contacts électrodes / matières organiques. Pour réaliser un transport de charge efficace aux interfaces, il est nécessaire d'introduire une intercouche entre le matériau organique et l'électrode. Au niveau du contact anode/donneur d'électrons, il est nécessaire d'introduire

une couche tampon anodique, dite **couche transporteuse de trous** (HTL, Hole transport layer) entre l'anode et le donneur d'électrons [18], tandis qu'au niveau du contact cathode /accepteur d'électrons, une couche tampon cathodique dite **couche transporteuse d'électrons** (ETL, *electron transporting layer*) est nécessaire [61]. Les principales fonctions des couches d'interfaces (HTL, ETL) sont les suivantes :

✚ **Minimisation de la barrière énergétique entre la couche active et les électrodes**

Dans les cellules solaires organiques, la valeur théorique maximale de Voc est égale à la différence entre les niveaux d'énergies LUMO de l'accepteur et HOMO du donneur. Cette valeur ne peut être obtenue que si la barrière d'énergie à l'interface entre l'électrode et le matériau organique est minimum c'est à dire si les contacts entre le matériau organique et la cathode et l'anode sont ohmiques. Cela peut se faire par l'optimisation des interfaces Electrodes/couche active en introduisant des couches tampons.

Le schéma illustré dans la **figure I.21** permet de comprendre les deux cas de contacts électrodes/matériau organique. Quelle que soit la configuration, la mise en contact des deux matériaux entraîne un échange de porteurs pour arriver à l'équilibre thermodynamique caractérisé par un niveau de Fermi constant dans les deux systèmes. On distingue les cas suivants :

❖ Dans le cas d'un semiconducteur de type n (accepteur)

Un contact ohmique est formé si $\Phi_M < \Phi_S$, avec Φ_M est le travail d'extraction de l'électrode et Φ_S le travail d'extraction du matériau semiconducteur. Il y a une accumulation de charges négatives dans l'accepteur car les électrons diffusent du métal vers le semi-conducteur, aucune barrière ne se forme.

Un contact Schottky est formé si $(\Phi_M > \Phi_S)$. Une couche d'appauvrissement apparaît dans le semi-conducteur en raison de la diffusion des électrons du semi-conducteur vers le métal, ce qui conduit à une faible densité de porteurs dans le semi-conducteur et à une forte densité de porteurs dans le métal.

❖ Dans le cas d'un semiconducteur de type p (donneur)

Un contact ohmique est formé si $(\Phi_M) > (\Phi_S)$. Il y a une accumulation positive dans l'accepteur car les électrons diffusent du semiconducteur vers l'électrode, aucune barrière ne se forme

Un contact Schottky est formé si ($\Phi_M < \Phi_S$). Les trous du semiconducteur diffusent vers l'électrode, ce qui entraîne une faible densité de porteurs dans le semiconducteur et une forte densité des porteurs dans l'électrode métallique et une couche d'appauvrissement apparaît dans le semiconducteur.

✚ Détermination de la polarité du dispositif

Les couches tampons anodique ou cathodique détermineront la polarité de la cellule solaire organique sans tenir en compte la nature des électrodes. Prenons par exemple le cas de l'ITO qui peut jouer aussi bien le rôle de la cathode dans une cellule inverse que celui d'anode dans une cellule classique. Ce double rôle est rendu possible par la nature et le travail d'extraction de la couche tampon introduite.

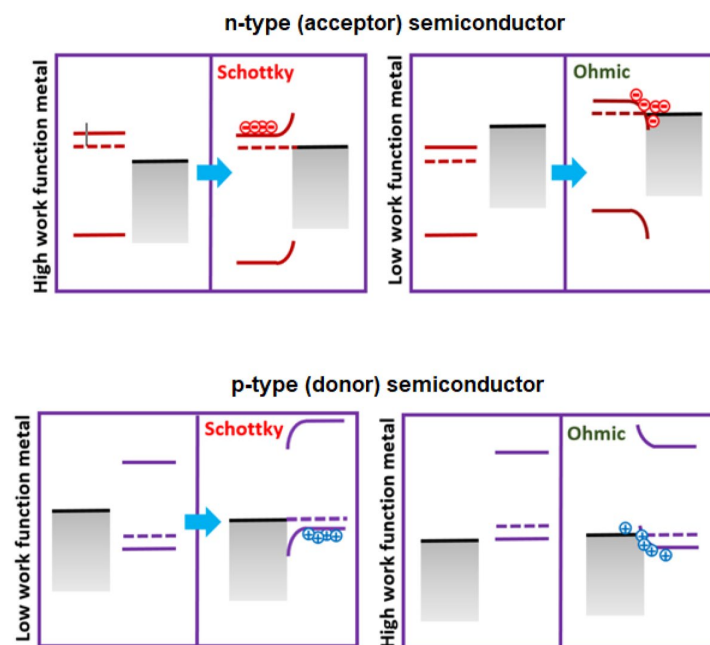


Figure I.21: Contacts formés à l'interfaces électrodes-semiconducteur[17]

✚ Transport des électrons et des trous vers leur électrode respective

La couche d'interface au niveau anode/ couche active appelée couche transporteuse d trous (HTL) permet d'assurer une extraction efficace des trous et un blocage du passage des électrons vers l'anode. Et l'inverse pour une couche d'interface au niveau de la cathode/couche active où elle permet d'assurer une extraction efficace des électrons et un blocage du passage des trous vers la cathode, cette couche est appelée une couche de transport d'électrons (ETL).

IV.1. Couche tampon cathodique transporteuse d'électrons (ETL)

Dans les OPVs à structure multicouche déposées par sublimation, une augmentation significative de leur rendement se produit lors de l'insertion d'une couche interfaciale, souvent appelée « couche de blocage d'excitons » (**EBL**) entre la cathode et la couche d'accepteur d'électrons [62],[63]. De fait, Peumans et al. [64],[65] ont montré que l'introduction d'un matériau organique mince à large bande permet d'améliorer considérablement les performances des cellules planaires. Ils ont appelé la couche de blocage d'électron (**EBL**) ce film mince, parce que sa bande interdite est sensiblement plus grande que celle du donneur et de l'accepteur, ce qui permet de bloquer les excitons dans la couche semi-conductrice organique loin de la cathode et évite tout effet de piégeage à l'interface cathode / accepteur d'électrons.

La bathocuproïne (**BCP**, Fig I.22) a été la première molécule utilisée comme EBL [65]. Toutefois, avec le temps, la couche de BCP a tendance à se cristalliser, ce qui entraîne une dégradation du rendement des OPVs [66]. Aussi d'autres matériaux ont été testés comme EBL tels que des matériaux plus conducteurs, [67] ou plus stables tels que le tris d'aluminium (8-hydroxyquinoléine) (**Alq₃**) (Fig I.22) [66],[62],[61]. La stabilité de l'Alq₃ contre la diffusion de l'oxygène et de l'eau, et la diffusion de la cathode lors de dépôt vers l'accepteur d'électrons ce qui améliore non seulement le rendement de la cellule mais aussi sa durée de vie [68]. De ce fait, l'Alq₃ a été choisi dans ce présent travail.

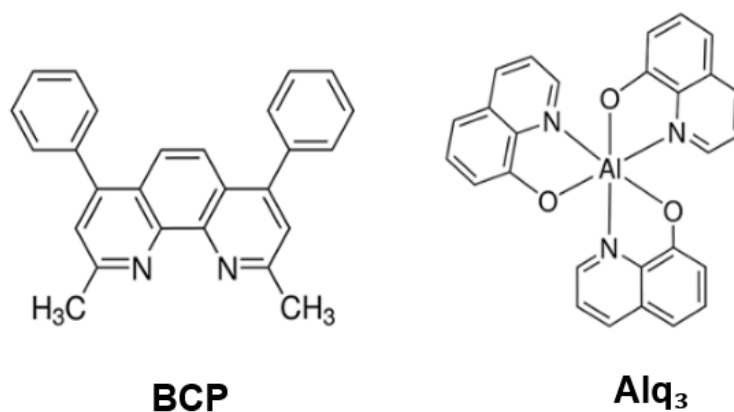


Figure I.22: Structures chimiques du BCP et l'Alq₃

Le matériau utilisé comme EBL doit être transparent au spectre solaire. Il doit transporter la charge, permettant une faible résistance en série. Ses valeurs HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) doivent permettre à la couche tampon d'agir comme une couche de blocage efficace de l'exciton. C'est-à-dire que sa bande interdite doit être suffisamment large et ses niveaux énergétiques HOMO et LUMO doivent encadrer l'HOMO et la LUMO du donneur et de l'accepteur respectivement.

Il a été montré que l'épaisseur optimale des différentes EBL utilisées pendant ces travaux est systématiquement d'environ 8 à 9 nm [69]. Ainsi, comme tenu de la différence d'énergie entre LUMO de l'accepteur d'électrons (souvent le fullerène) et celui de l'EBL est élevée, le passage des électrons de l'accepteur d'électrons à la cathode doit s'effectuer majoritairement par effet tunnel. Cependant l'épaisseur optimale de l'EBL est d'environ 9 nm, ce qui est trop épais pour permettre un courant de tunnel élevé. De ce fait, les électrons doivent surmonter une grande barrière d'énergie pour atteindre la cathode d'Al en cas de transport d'électrons via les niveaux LUMO (Fig I.23, chemin 1).

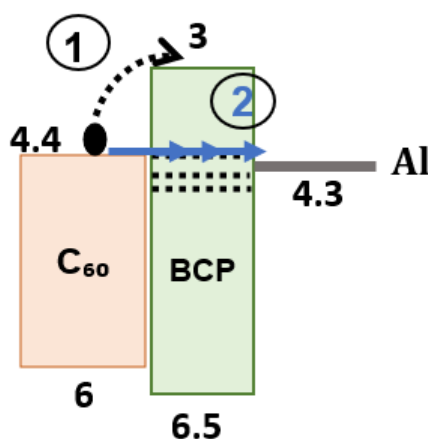


Figure I.23: Schéma de la structure de bandes du matériau organique (accepteur d'électrons) et le contact ETL/Electrode, le transport d'électrons de l'accepteur à l'électrode (1) via les niveaux LUMOs (2) via les niveaux créés dans la bande interdite du BCP

Dans le cas des cellules planes classiques, cette difficulté peut être surmontée grâce au fait que la cathode est déposée par évaporation sur l'EBL. En effet, la valeur de courant de court-circuit élevée mesurée peut s'expliquer par une diffusion métallique dans l'EBL. De fait il a été vérifié au laboratoire qu'il y a une certaine diffusion d'Al dans l'EBL pendant le dépôt de la cathode en aluminium [63]. Il a été montré que l'aluminium est présent sur toute son épaisseur, ce qui permet d'introduire des niveaux dans la bande interdite d'Alq₃, niveaux qui permettent le passage des électrons du LUMO de l'accepteur au niveau de Fermi de la cathode (Fig I.23 chemin 2).

Si ce modèle explique de façon satisfaisante le comportement des EBLs dans les cellules classiques, il n'en est pas de même dans les cellules inverses, c'est-à-dire dans le cas des structures de type ITO/EBL/ accepteur d'électrons/ donneur d'électrons/HTL/Al. Ici l'Alq₃ est déposé sur l'ITO qui est utilisé comme cathode. L'Alq₃ est alors recouvert, non par une couche de métal, mais par un semi-conducteur organique, ce qui rend peu probable la présence d'états

permettant le passage des électrons à travers sa bande interdite. Il est alors nécessaire d'envisager une technique originale pour permettre le passage des électrons à travers la couche d'Alq₃, c'est justement l'objet du chapitre IV. Il s'agira pour nous de réaliser une couche tampon hybride de façon à créer des états localisés dans la bande interdite d'Alq₃. A cette fin nous avons couplé la couche d'Alq₃ avec une couche de KI, ce qui permet, comme nous le verrons, la création d'états localisés dans l'Alq₃ via la diffusion de K.

IV.2. Couche tampon anodique transporteuse de trous (HTL)

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'injection d'une couche tampon anodique ou HTL a pour but de réduire la barrière énergétique entre le donneur d'électrons et l'électrode. Le PEDOT : PSS est le matériau le plus couramment utilisé comme HTL dans les OPVs, notamment, dans les cellules à hétérojonction en volume OPV-BHJs. Le PEDOT : PSS permet d'obtenir le contact ohmique entre l'électrode/ matériau organique dû à ses propriétés avantageuses parmi lesquelles une bonne conductivité et une transparence acceptable dans le visible [70]. Son utilisation dans les PHJs est rapportée dans la littérature [52]. Cependant, la nature acide du PEDOT : PSS (pH < 1) et ses propriétés hygroscopiques affectent la stabilité et le rendement de la cellule du fait des réactions mises en jeu entre l'électrode (ITO) et le PEDOT : PSS [71],[72]. Pour surmonter ces effets négatifs, le PEDOT : PSS combiné avec d'autres matériaux a été proposé par exemple PEDOT :PSS/oxyde de tungstène [73], PEDOT :PSS/ WS₂ [74].

De même, les oxydes métalliques font actuellement l'objet de nombreuses recherches comme matériaux transporteurs de trous efficaces alternatifs au PEDOT : PSS. Parmi ces oxydes, on trouve le MoO₃, WO₃, V₂O₅, le NiO [75],[76],[77],[78].

Tous ces matériaux fonctionnent avec succès comme couche transporteuse de trous en raison de leurs propriétés de transport de trous efficaces, ils possèdent des bandes interdites larges, une stabilité chimique et thermique qui leur permet d'être utilisés dans les cellules conventionnelles, et également dans les cellules inverses [79],[80].

Parmi ces HTL, MoO₃ est l'une des plus utilisées, en raison de sa haute efficacité. Les couches minces MoO₃ déposées par sublimation sous vide sont déficitaires en oxygène, ce qui les rend de type n, avec un travail d'extraction W_F de 6,86 eV sous ultra vide [81] et d'au moins 5,9 eV en cas d'exposition à l'air ambiant [82]. Ces valeurs font que si MoO₃ est très efficace comme couche collectrice de trous, il ne l'est probablement pas comme couche de blocage des électrons [81]. De plus, même s'il est semi-conducteur en raison de la présence de lacunes d'oxygène, il

reste assez fortement résistif ($10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [75]. Tout ceci fait que les OPVs devraient présenter un rendement supérieur si une couche de blocage des électrons avec une bonne conductivité était ajoutée à la couche de MoO_3 . Il se trouve que MoS_2 présente les qualités requises pour bloquer les électrons comme cela a déjà été montré [83],[84],[85].

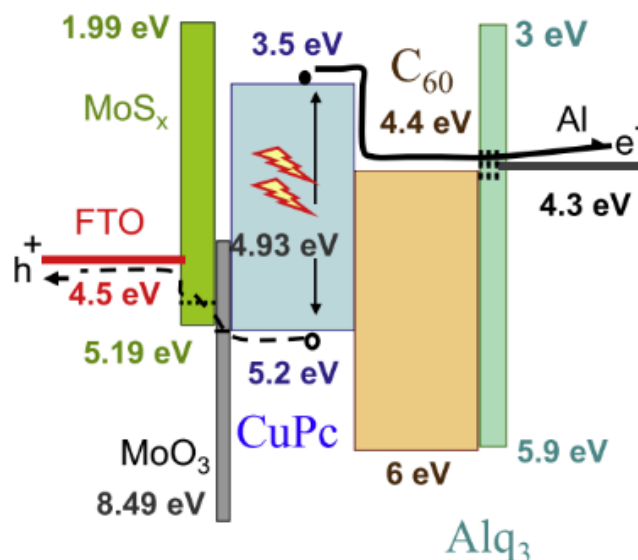


Figure I.24: Structure de bande d'une cellule photovoltaïque organique avec une couche tampon anodique hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

Par conséquent, l'une des tâches à réaliser dans le cadre de cette thèse consiste en la réalisation d'une couche tampon hybride originale composée de MoO_3 , qui facilite la collection des trous et de MoS_2 , qui bloque les électrons. Le schéma de bandes ci-dessus (Fig I.24) permet de mettre en évidence les rôles complémentaires des constituants de la couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, le MoO_3 permet une collection efficace des trous issus de la couche organique de donneur d'électrons, mais ne prévient qu'imparfaitement d'un courant de fuite d'électrons, ce que fait efficacement le MoS_2 . Parmi les techniques possibles de réalisation de cette couche hybride, nous avons choisi une technique par voie humide (chimique) présentée en détail dans le Chapitre III. Ci-dessus nous présenterons un état de l'art sur le MoS_2 et $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, les propriétés, techniques de croissance et domaines d'applications de MoS_2 .

V. Etat de l'art sur le MoS_2 et l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

V.1. Dichalcogénures des métaux de transitions : Disulfure de molybdène (MoS_2)

Les dichalcogénures de métaux de transitions (DMT) sont parmi les matériaux 2D qui ont reçu une grande attention due à leurs propriétés électroniques et optiques uniques. Les dichalcogénures de métaux de transitions sont de formule générale MX_2 , où M est le métal de

transition (Mo, W, Ti, Ze) et X est un chalcogène (S, Se, Te). En tant que matériaux inorganiques lamellaires ils sont analogues du Graphene [86],[87],[88].

Les DMTs bidimensionnels présentent des propriétés électriques et optiques qui dépendent de leur épaisseur. Lorsque le matériau massif est réduit en monofeuillets on passe d'une transition d'une bande interdite indirecte à une bande interdite directe.

Le disulfure de molybdène (MoS_2) est classé parmi les matériaux semiconducteurs de la famille de dichalcogénures de métaux de transition. Il a une structure lamellaire, constitué de feuillets bidimensionnels empilés entre eux selon l'axe C (Fig I. 25a) par des liaisons de Wan der Waals d'une force comprise entre 40-70 meV [89], chaque feuillet a des liaisons covalentes entre le Mo et le S (S-Mo-S) dont le molybdène (métal) se trouve à l'état d'oxydation de (-II) et S le soufre (Chalcogène) à un état d'oxydation de (IV).

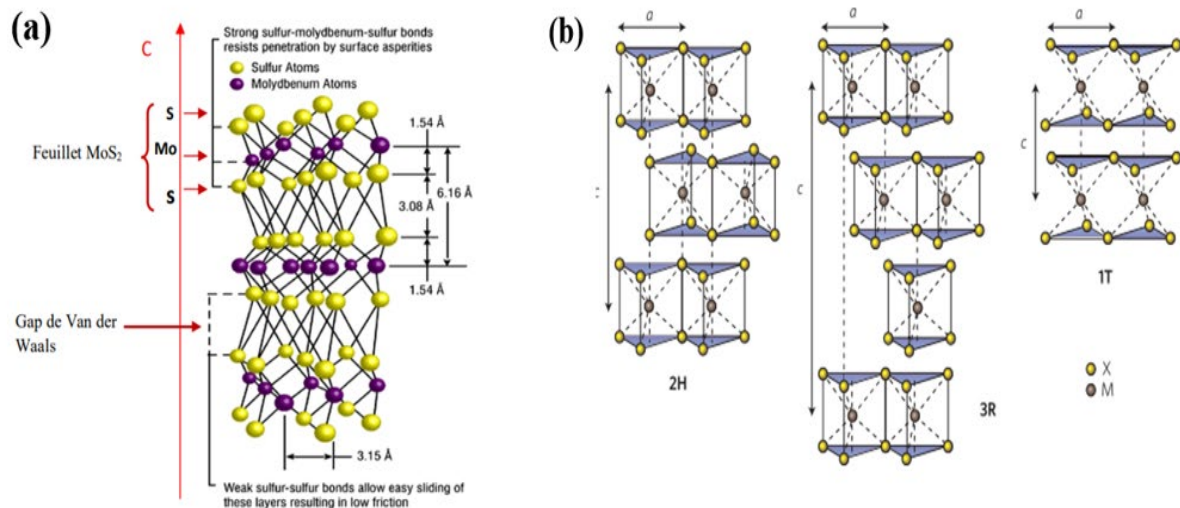


Figure I.25: (a) représentation schématique 3D de la structure cristalline de disulfure de molybdène où le molybdène est désignée par M et le soufre par X (b) schéma des structures polytypes de MoS_2 2H, 3R et 1T [90].

Le disulfure de molybdène a un comportement semi-conducteur et possède des propriétés électroniques uniques, ce qui le rend prometteur pour de nombreuses applications. Par conséquent, les propriétés électroniques, optiques, conductrices et structurelles des monocouches de MoS_2 sont décrites ci-dessous :

V.1.1. Propriétés physico-chimiques de MoS₂

V.1.1.1. Propriété structurale

Le MoS₂ cristallise dans une structure hexagonale, chaque feuillet est constitué d'un plan d'atomes de Mo situé entre deux plans d'atomes de soufre S-Mo-S. Le Mo se trouve en position trigonale prismatique lié aux six atomes de soufre par des liaisons covalentes. Les plans adjacents des deux feuillets sont constitués des atomes de soufre uniquement, ce qui conduit à une liaison faible de Van der Waals entre eux dans un plan appelé espace de Van der Waals (Fig I.26a).

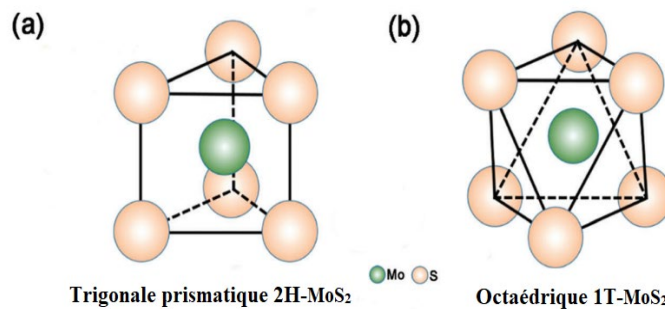


Figure I.26: Schéma de la maille (a) 2H-MoS₂ et (b) 1T-MoS₂

Selon la façon d'empilement des feuillets, il existe trois polytypes :

2H-MoS₂ présente une géométrie prismatique trigonale avec une symétrie correspondant au groupe D_{3h} (Fig I.25 a), tandis que le 1T-MoS₂ adopte une géométrie octaédrique avec une symétrie correspondant au groupe D_{3d} (Fig I.25b). La structure 2H-MoS₂ constitue la structure la plus stable thermodynamiquement et présente un comportement semi-conducteur, tandis que la structure 1T-MoS₂ présente un comportement métallique.

V.1.1.2. Propriétés électroniques de MoS₂

La bande interdite des matériaux DMTs est indirecte pour les matériaux massifs et devient directe dans une monocouche, du fait de l'effet du confinement quantique et au changement de l'état d'hybridation entre l'orbitale P_z sur les atomes de soufre et l'orbitale d du molybdène.

Le MoS₂ a une bande interdite indirecte de 1.3 eV. Avec la diminution de nombre de couches cette valeur augmente à 1.8 eV pour une bande directe dans une monocouche [91],[92]. Les calculs basés sur la théorie de fonction de densité montrent que les états de la bande de conduction au point K sont dus à des orbitales d délocalisées sur les atomes de Mo, situés au milieu des sandwichs de couches S-Mo-S et relativement peu affectées par le couplage entre couches. Cependant, les états proches du point Γ sont dus à des combinaisons d'orbitales p_z sur

l'atome de soufre et les orbitales d du molybdène, et ont un fort effet de couplage entre couches [93],[90].

En effet, lors de la diminution de nombre de couches, les états excitoniques localisés au point K restent inchangés, cependant les transitions indirectes au point Γ sont devenues directes.

L'évolution de la structure de bandes de MoS₂ en fonction du nombre de feuillets est présentée dans la **figure I.27**.

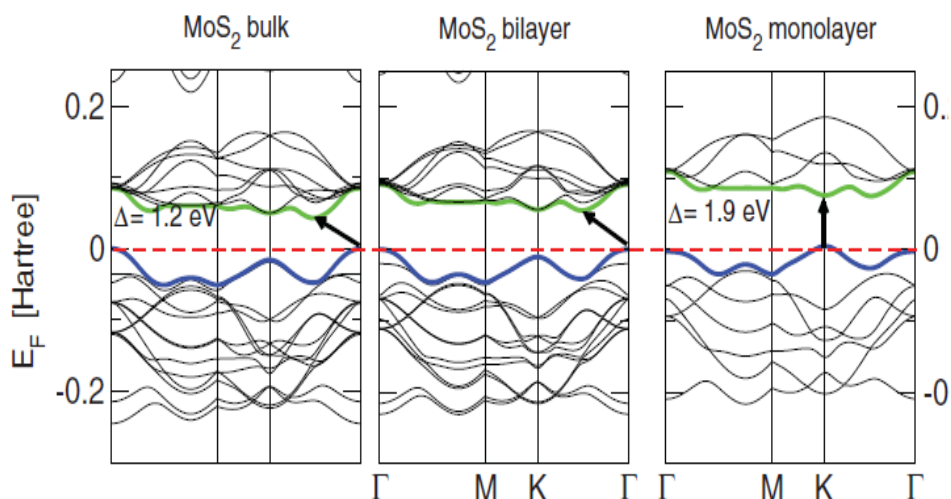


Figure I.27: Structure de Bande de MoS₂ massif, double couche, et MoS₂ monocouche. Le minimum de la bande de conduction est représenté en vert et le haut de la bande de valence est en bleu [91]

V.1.1.3. Propriétés optiques de MoS₂

Les propriétés optiques de fines couches de MoS₂ exfoliées ont été mesurées par Wang et al, ils ont montré que ces propriétés dépendent très fortement du nombre de couches de MoS₂. En effet, la photoluminescence d'une monocouche est bien plus importante que celle des multi-feuillets [94]. Le spectre d'absorption optique de MoS₂ exfolié est illustré dans la **figure I.28a**, le MoS₂ présente quatre pics appelés excitons tels que A, B dans la région 600 nm et 700 nm, alors que les deux autres pics C et D sont situés dans la région 400 nm et 450 nm.

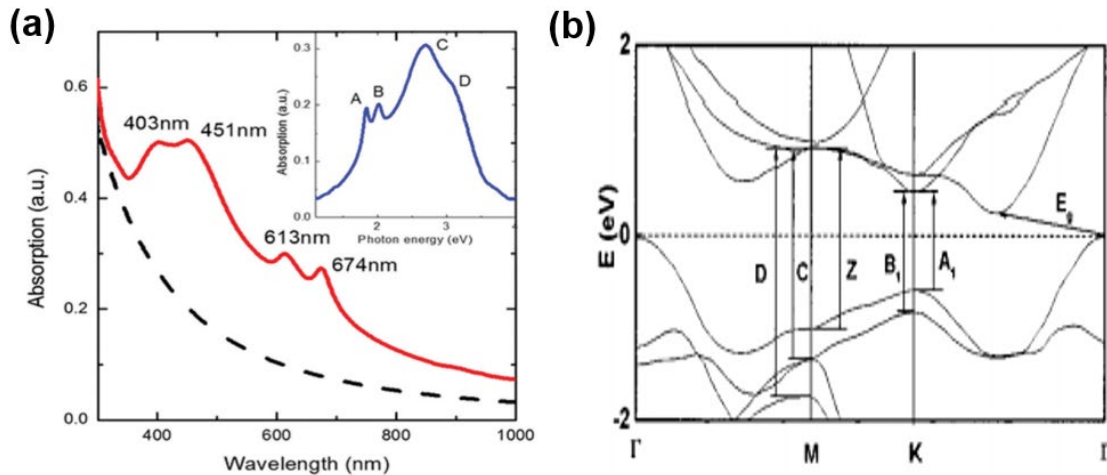


Figure I.28: (a) Spectres d'absorption de MoS₂ exfolié (b) Structure de bande de MoS₂ avec les transitions excitoniques

Les pics excitoniques A et B observés correspondent aux transitions directes au point K de la zone de Brouillon, alors que les pics D et C de faible absorption sont associés à des transitions directes au point M (Fig I. 28b) [95],[96].

V.1.1.3. Propriétés de transport (mobilité)

L'anisotropie de la structure cristalline de MoS₂ entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. De ce fait, ces propriétés dépendent de la maîtrise des techniques d'élaboration des couches minces de MoS₂.

La conductivité dans une géométrie plane (le long des feuillet) est 200 fois plus élevée que celle mesurée perpendiculairement à ces feuillet. A température ambiante, le MoS₂ a une conductivité variant dans un large domaine de $3 \cdot 10^{-2}$ à $66,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et alors que sa mobilité varie entre $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ces valeurs dépendent de la méthode d'élaboration des monocristaux [95].

V.1.2. Techniques de croissance de MoS₂ en couche mince

Pour l'application des matériaux MoS₂ bidimensionnels, il est important de voir les différentes techniques d'obtention de monocouches de MoS₂. En général, il existe des méthodes ascendantes parmi lesquelles on trouve la synthèse par voie hydrothermale via l'utilisation d'une source de soufre peu toxique comme la thiourea ou la thioacétamide. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des nanomatériaux cristallins. Une autre technique classée dans les méthodes ascendantes est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), cette technique est utilisée pour la croissance de MoS₂ en couches minces à partir des précurseurs tels que le Mo, MoO₃ ou (NH₄)₂MoS₄ [97]. La croissance par CVD dépend d'un certain nombre de

paramètres tels que les propriétés du substrat et la température. Ce dernier paramètre est très important pour obtenir une croissance homogène des matériaux 2D en couche mince. Si la température de croissance est très élevée, le dépôt se déplacera vers les endroits énergétiquement les plus favorables ce qui entrainera la croissance des ilots, et par conséquent un film discontinu [86]. Lee et al ont rapporté la synthèse de couches de MoS₂ à grande échelle par la technique CVD avec une température très élevée de 650°C [98]. Ce procédé permet d'obtenir des couches minces de MoS₂, cependant, il en résulte souvent des films non continus ce qui limite leur application. Pour obtenir des couches minces de MoS₂ à faible température, notre équipe a montré l'efficacité de l'utilisation d'une technique CVD couplée à un système de recuit appelée RTA-CVD pour la croissance de MoS₂ à basse température. Ces couches sont introduites dans les cellules solaires comme HTL [99].

Pour les méthodes descendantes on trouve :

a) Exfoliation mécanique

Après le succès de l'exfoliation mécanique du graphite en monocouches, les mêmes techniques sont aussi exploitées pour la synthèse de monocouche de MoS₂. L'exfoliation mécanique se fait à l'aide d'un ruban adhésif pour détacher une monocouche de MoS₂ d'un échantillon massif. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir de monocouche à grande échelle [100],[101].

b) Exfoliation en phase liquide

L'exfoliation en phase liquide (LPE) est une technique permettant de produire des nanofeuillets de MoS₂ en grande quantité. Cette technique comprend la méthode d'intercalation par des ions et l'exfoliation par un solvant [102],[101].

L'exfoliation avec des solvants a été proposée en 2011, elle permet d'obtenir des nanofeuillets de MoS₂ cristallins dans des solvants organiques [103]. Ensuite, la méthode d'exfoliation avec un solvant a été développée par O'Neil et al [104]. Cependant, les solvants utilisés ont une toxicité et un point d'ébullition élevé, ainsi que leur utilisation pourrait entraîner des problèmes environnementaux. D'où la nécessité de trouver un solvant « vert », peu coûteux et à faible point d'ébullition [102]. Dans ce contexte, la stratégie de l'exfoliation liquide sans solvant organique en utilisant seulement de l'eau pure est rapportée dans la littérature [105], [102]. En se basant sur ces travaux, nous proposons dans notre étude une stratégie de l'exfoliation liquide sans solvant organique en utilisant de l'eau pure. Le détail de cette technique est donné dans le chapitre II.

V.1.3. Domaines d'applications

Le MoS₂ ont des applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la lubrification des solides [106], la production d'hydrogène [107],[108],[109], les batteries [110], et dans l'optoélectroniques [111],[112], cela grâce à ses propriétés physiques et électroniques qui résultent en grande partie de la composition lamellaire de ce composé.

Dans l'optoélectronique, notamment dans les cellules solaires organiques, le MoS₂ nanofeuillets est utilisé comme HTL ou ETL après un dopage comme rapporté dans la littérature [113],[83]. Le rendement des cellules BHJs à base de MoS₂ comme HTL a dépassé celui des cellules avec le PEDOT : PSS ou le MoO₃ selon les travaux de Gu et al [114]. La surface plane de la phase hexagonale de MoS₂ est inerte chimiquement, et seulement les bords des feuillets ont des sites actifs ce qui est rapporté dans la littérature [101]. Cependant, la phase 1T-MoS₂ possède une activité catalytique élevée ce qui permet de l'utiliser le plus souvent dans les réactions de production d'hydrogène [115].

V.2. MoS₂ et MoO₃:MoS₂ en couche mince dans les OVPs

V.2.1. MoS₂ comme couche tampon anodique

Dans le domaine du photovoltaïque de nombreux efforts ont été consacrés à l'exploration de MoS₂ en tant que couche absorbante en raison de sa grande absorption de la lumière visible. En effet, il est difficile d'obtenir des couches de MoS₂ photoconductrices ce qui explique l'échec de l'utiliser comme couche active. De ce fait, les chercheurs ont développé une autre façon d'utiliser le MoS₂ en tant que couche tampon anodique [112].

Actuellement, le MoS₂ représente un matériau alternatif qui peut combiner plusieurs caractéristiques essentielles d'une couche d'interface idéale pour la prochaine génération de cellules solaires. Lin et al ont obtenu des rendements élevés de 17% et 13% pour des cellules BHJs en utilisant le WS₂ (sulfure de tungstène) et le MoS₂ comme couches tampons, respectivement [115]. De même, il a été utilisé dans des cellules solaires en pérovskite [116]. Le MoS₂ comme couche interfaciale a également été introduit dans les diodes électroluminescentes OLED [117],[118]. En fait, le MoS₂ en couche mince est une couche interfaciale efficace dans les OPVs grâce au développement réalisé en termes de voie de synthèse pour obtenir une synthèse contrôlable et une couche homogène à grande échelle. Cependant, l'utilisation de la couche mince de MoS₂ pur n'est toujours pas satisfaisante pour atteindre l'alignement de bandes entre l'électrode et la couche active dans les OPV. Pour cela, l'utilisation de MoS₂ dopé ou combiné avec d'autres matériaux est nécessaire. Dans ce contexte, on trouve par exemple

l'hybride MoS₂/PEDOT :PSS et le MoO₃:MoS₂ comme HTLs dans les cellules OPVs [116],[117].

V.2.2. MoO₃:MoS₂ comme couche tampon anodique

Les propriétés intéressantes de l'oxyde de molybdène (MoO₃) combiné avec le MoS₂ est très efficace en tant que couche tampon anodique comme déjà mentionné dans ce chapitre.

Yun et al, ont rapporté un processus d'oxydation / exfoliation pour préparer l'hybride MoO₃: MoS₂ en tant que HTL pour les cellules solaires polymères BHJs. Cette technique d'oxydation / exfoliation peut résoudre l'inconvénient des méthodes classiques de préparation de couches minces de MoO₃ telles que sol-gel, pyrolyse ou par pulvérisation. Les cellules BHJs avec l'hybride MoO₃: MoS₂ ont de bonnes performances OPV par rapport à celles avec le MoO₃ ou le MoS₂ seul comme HTLs [117].

F. Martinez-Rojas et al ont adopté la méthode de dépôt électrochimique pour préparer l'hybride MoO₃:MoS₂, utilisé comme couche tampon anodique dans une cellule planaire binaire, avec une épaisseur optimale de 12 nm. Le rendement obtenu a augmenté de 12% en comparaison avec celui obtenu avec seulement du MoO₃ comme HTL [112].

VI. Problématique de la thèse

Afin d'améliorer les performances des cellules solaires organiques, nous nous sommes concentrés sur deux principaux axes : le premier consiste à optimiser les interfaces Anode/Donneur et Accepteur/Cathode par l'introduction de nouvelles couches tampons entre les électrodes et les matériaux actifs. Nous avons étudié l'effet de ces nouvelles couches tampons sur les performances des cellules photovoltaïques. Dans le second axe nous nous intéressons aux différentes possibilités d'augmentation des performances des cellules via l'élargissement du domaine d'absorption de la couche active par l'utilisation de cellules ternaires.

1. Nouvelles couches tampons anodique et cathodique

Dans cette première partie, nous proposons de nouvelles couches d'interfaces originales composées par deux matériaux différents dont les propriétés physico-chimiques ou/et électroniques sont complémentaires. Ces couches sont appelées couches tampons hybrides. Il s'agit de MoO₃:MoS₂ pour la couche tampon anodique et KI/Alq₃ pour la couche tampon cathodique

✚ Synthèse par voie humide des couches tampons hydride anodique $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

Les propriétés avantageuses telles qu'une stabilité environnementale et une transparence élevée dans le visible donnent un excellent potentiel d'application de MoO_3 dans les cellules photovoltaïques organiques, ce qui a déjà été montré dans différents travaux effectués dans notre laboratoire [46],[27]. Ces travaux ont confirmé le succès obtenu par l'insertion de MoO_3 comme couche d'interface transporteuse de trous et sa contribution à l'amélioration des performances des OPVs. Cependant, malgré l'efficacité du MoO_3 en couche mince (sublimée ou élaborée par procédé chimique), des recombinaisons de charges ont toujours lieu à l'interface dues à la grande affinité électronique du MoO_3 . Ceci, nous a amené à nous poser la question suivante : existe-il un autre matériau qui peut s'ajouter au MoO_3 et qui peut combiner entre un bon transport de trous et un bloqueur d'électrons ?

En réponse à ces questions et en se référant à la littérature, nous proposons une nouvelle couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ élaborée par voie humide en substitution au MoO_3 .

Dans la littérature, la synthèse et la croissance en couche mince par voie humide des couches $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ sont basées sur des méthodes de synthèse et de dépôt difficiles à maîtriser. Aussi, dans notre travail, trois critères ont motivé le choix de la méthode de synthèse : la simplicité, la reproductibilité et la réalisation de nos expériences dans les conditions atmosphériques. C'est ce qui constitue l'originalité de notre travail.

Pour ce faire nous nous sommes posé plusieurs questions :

- Quelle est la méthode la mieux adaptée pour une synthèse par voie humide à faible température ?
- Comment peut-on exfolier le MoS_2 sans l'utilisation de solvants sophistiqués ?
- Pouvons-nous contrôler le rapport de l'hybride $\text{MoS}_2:\text{MoO}_3$
- Un dépôt par centrifugation permet-t-il une croissance de l'hybride ?
- Quelles sont les propriétés optiques, structurales et morphologiques de cette couche hybride originale ?
- Quelles sont les perspectives d'application de ces couches ?

✚ Elaboration par voie sèche de couche tampon hybride cathodique KI/Alq_3

Afin d'améliorer les performances d'une cellule organique inverse, nous avons introduit une couche hybride de KI/Alq_3 ou Alq_3/KI comme couche tampon cathodique.

Les questions que nous nous sommes posés sont les suivantes :

- * Quelle est l'ordre de succession KI/Alq₃ ou Alq₃/KI qui contribue mieux à l'amélioration des performances photovoltaïques ?
- * Comment l'épaisseur de la couche KI affect-t-elle les performances de la cellule ?
- * Comment améliorer l'absorption de la couche active binaire CuPc/C60 ?

Les performances des cellules photovoltaïques organiques, dépendent fortement de la qualité de la couche active et tout particulièrement de ses propriétés d'absorption de la lumière. Dans ce contexte nous proposons d'étudier les différentes possibilités d'améliorer la couche active en passant de la configuration des cellules binaires à la configuration des cellules ternaires. Pour ce faire nous avons testé de nombreuses molécules pour obtenir une configuration ternaire performante et nous avons cherché à comprendre à travers les axes suivants :

- Comment le choix du matériau influence-t-il la mobilité des porteurs de charges, la morphologie de surfaces, et l'alignement des bandes d'énergies ?
- Comment chacun de ces paramètres influence le rendement de conversion de la cellule ternaire ?

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en bref les défis environnementaux, notamment, les défis énergétiques, qui nous ont conduit à présenter les énergies alternatives aux énergies polluantes (énergies fossiles) en particulier l'énergie issue de l'énergie solaire telle que l'énergie photovoltaïque qui est au cœur de notre travail. Ensuite, nous avons présenté en détail les cellules photovoltaïques organiques, leurs principes de fonctionnement, leurs caractéristiques, ainsi que les différentes architectures des OPVs. Les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des cellules solaires organiques dans ce présent travail sont décrits en détail. L'un des objectifs de ce mémoire de thèse est l'amélioration des dispositifs par l'insertion des couches d'interfaces. Pour cela nous avons présenté un aperçu général sur les couches d'interfaces cathodiques et anodiques, les matériaux utilisés comme couche d'interfaces, nos propres couches d'interfaces hybrides ainsi que les couches d'interfaces hybrides élaborées dans ce travail : couches d'interface cathodique : KI/Alq₃ et anodiques MoO₃:MoS₂.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté un état d'art sur le MoO₃ comme couche tampon anodique et ses propriétés, le MoS₂, ses propriétés physique-chimiques, ses

domaines d'application, les techniques de croissance en couche mince et son application dans les cellules photovoltaïques organiques.

Références Bibliographiques

- [1]: Energy Production and Consumption - Our World in Data, <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (accessed April 8, 2022).
- [2]: bp, Full report – Statistical Review of World Energy 2021.
- [3]: « Vers une hausse majeure de la consommation mondiale d'énergie », <https://www.connaissancedesenergies.org/vers-une-hausse-majeure-de-la-consommation-mondiale-denergie-220218> (accessed April 8, 2022).
- [4]: <https://fr.electrical-installation.org/frwiki>, (2022).
- [5]: Electricity production by source, World, (n.d.). <https://ourworldindata.org/grapher/electricity-production-source-stacked> (accessed April 18, 2022).
- [6]: <https://www.eia.gov>, (2022). <https://www.eia.gov/energyexplained/us-energy-facts>.
- [7]: A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, Solar cells: Past, present, future, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 74 (2002) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00042-9).
- [8]: C.E. Fritts, On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use, *Am. J. Sci.* s3-26 (1883) 465–472. <https://doi.org/10.2475/AJS.S3-26.156.465>.
- [9]: Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed April 10, 2022).
- [10]: A.W. Hains, Z. Liang, M.A. Woodhouse, B.A. Gregg, Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6689–6735. <https://doi.org/10.1021/cr9002984>.
- [11]: M.L. Parisi, S. Maranghi, L. Vesce, A. Sinicropi, A. Di Carlo, R. Basosi, Prospective life cycle assessment of third-generation photovoltaics at the pre-industrial scale: A long-term scenario approach, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121 (2020) 109703. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109703>.
- [12]: H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, Y. Kim, Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1095–1104. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0154-8>.
- [13]: P. Xue, P. Cheng, R.P.S. Han, X. Zhan, Printing fabrication of large-area non-fullerene organic solar cells, *Mater. Horizons.* 9 (2022) 194–219. <https://doi.org/10.1039/d1mh01317c>.
- [14]: J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C.L. Wilkins, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 532–538. <https://doi.org/10.1021/jo00108a012>.
- [15]: J. Liu, L. Qiu, S. Shao, Emerging electronic applications of fullerene derivatives: an era beyond OPV, *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 16143–16163. <https://doi.org/10.1039/D1TC04038C>.
- [16]: W. Tress, *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation* - Wolfgang Tress – Google Books, https://books.google.co.ma/books/about/Organic_Solar_Cells (accessed April 10, 2022).
- [17]: M.A. Alamoudi, Ultrafast Spectroscopy of Polymer: Non-fullerene Small Molecule Acceptor Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, (2018).

- [18]: J.D. Myers, J. Xue, Organic semiconductors and their applications in photovoltaic devices, *Polym. Rev.* 52 (2012) 1–37. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.644368>.
- [19]: M. Lougdali, Elaboration and characterization of selected organo-metallic materials (bis. Hydroxyquinoline metals) for opto-electronics applications, Université Hassan II de Casablanca., 2021.
- [20]: A. Habibi, S. Conjugated, P.M. Donors, Small Conjugated Push-Pull Molecular Donors for Organic Photovoltaics : characterization and Devices To cite this version : HAL Id : tel-03103550 Amirhossein HABIBI Small Conjugated Push-Pull Molecular Donors for Organic Photovoltaics : Characterization a, (2021).
- [21]: Y. Su, S. Lan, K. Wei, Organic photovoltaics In the last ten years , the highest efficiency obtained from organic, *Mater. Today.* 15 (2012) 554–562. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70013-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70013-0).
- [22]: B. Wu, N. Mathews, T.C. (Tze-C. Sum, Plasmonic organic solar cells : charge generation and recombination, 2016.
- [23]: M. Makha, Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques , optimisation de l ' interface à l ' aide des couches tampons, (2017).
- [24]: H. Machrafi, Green Energy and Technology, BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2012. <https://doi.org/10.2174/97816080528511120101>.
- [25]: M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789–794. <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>.
- [26]: S. Holliday, Synthesis and Characterisation of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Photovoltaics, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77091-8>.
- [27]: Z. El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J.C. Bernède, Improving the efficiency of subphthalocyanine based planar organic solar cells through the use of MoO₃/CuI double anode buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.017>.
- [28]: R. Po, J. Roncali, Beyond efficiency: Scalability of molecular donor materials for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem. C.* 4 (2016) 3677–3685. <https://doi.org/10.1039/c5tc03740a>.
- [29]: Y. Firdaus, V.M. Le Corre, S. Karuthedath, W. Liu, A. Markina, W. Huang, S. Chattopadhyay, M.M. Nahid, M.I. Nugraha, Y. Lin, A. Seitkhan, A. Basu, W. Zhang, I. McCulloch, H. Ade, J. Labram, F. Laquai, D. Andrienko, L.J.A. Koster, T.D. Anthopoulos, Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors, *Nat. Commun.* 11 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19029-9>.
- [30]: H. Ftouhi, Amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire binaires et ternaires via la réalisation et la caractérisation des couches tampons, Thèse. (2022).
- [31]: C. An, Y. Qin, T. Zhang, Q. Lv, J. Qin, S. Zhang, C. He, H. Ade, J. Hou, Optimization of active layer morphology by small-molecule donor design enables over 15% efficiency in small-molecule organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 13653–13660. <https://doi.org/10.1039/D0TA12242D>.
- [32]: I.A. Howard, R. Mauer, M. Meister, Effect of Morphology on Ultrafast Free Carrier Generation in Polythiophene : Fullerene Organic Solar Cells, (2010) 14866–14876.

- [33]: Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, 18% Efficiency organic solar cells, *Sci. Bull.* 65 (2020) 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.001>.
- [34]: D.H. Lee, D.H. Kim, T. Kim, D.C. Lee, S. Cho, T. Park, Solid-solvent hybrid additive for the simultaneous control of the macro- and micro-morphology in non-fullerene-based organic solar cells, *Nano Energy*. 93 (2022) 106878. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106878>.
- [35]: M. Hiramoto, Y. Shinmura, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- [36]: O.A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A.S. Biris, Organic solar cells: A review of materials, limitations, and possibilities for improvement, Part. *Sci. Technol.* 31 (2013) 427–442. <https://doi.org/10.1080/02726351.2013.769470>.
- [37]: J. Gao, X. Ma, C. Xu, X. Wang, J.H. Son, S.Y. Jeong, Y. Zhang, C. Zhang, K. Wang, L. Niu, J. Zhang, H.Y. Woo, F. Zhang, Over 17.7% efficiency ternary-blend organic solar cells with low energy-loss and good thickness-tolerance, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 129276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129276>.
- [38]: L. Cattin, C. Cabanetos, A. El Mahlali, L. Arzel, M. Morsli, P. Blanchard, J.C. Bernède, Smart geometrical approach to intercalate a highly absorbing and quite resistive electron donor layer in ternary organic photovoltaic cells, *Org. Electron.* 76 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105463>.
- [39]: Y.H.L. Lin, M. Koch, A.N. Brigeman, D.M.E. Freeman, L. Zhao, H. Bronstein, N.C. Giebink, G.D. Scholes, B.P. Rand, Enhanced sub-bandgap efficiency of a solid-state organic intermediate band solar cell using triplet–triplet annihilation, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1465–1475. <https://doi.org/10.1039/C6EE03702J>.
- [40]: T.D. Heidel, D. Hochbaum, J.M. Sussman, V. Singh, M.E. Bahlke, I. Hiromi, J. Lee, M.A. Baldo, Reducing recombination losses in planar organic photovoltaic cells using multiple step charge separation, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3585863>.
- [41]: M. Akhtaruzzaman, V. Selvanathan, *Comprehensive guide on organic and inorganic solar cells fundamental concepts to fabrication methods*, (n.d.).
- [42]: W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review, *J. Photonics Energy*. 4 (2014) 040990. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.040990>.
- [43]: M. Makha, Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques, optimisation de l' interface à l'aide des couches tampons, (2017) 71.
- [44]: K. Sun, J. Ouyang, Polymer solar cells using chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function as the anode, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 238–243. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2011.10.002>.
- [45]: P. Destruel, H. Bock, I. Séguy, P. Jolinat, M. Oukachmih, E. Bedel-Pereira, Influence of indium tin oxide treatment using UV–ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials, *Polym. Int.* 55 (2006) 601–607. <https://doi.org/10.1002/pi.1947>.
- [46]: J.C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, V. Froger, M. Morsli, M. Addou, MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–

acceptor triphenylamine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 110 (2013) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.003>.

[47]: L. Cattin, J.C. Bernède, M. Morsli, Toward indium-free optoelectronic devices: Dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 210 (2013) 1047–1061. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228089>.

[48]: L. Cattin, Y. Lare, M. Makha, M. Fleury, F. Chandezon, T. Abachi, M. Morsli, K. Napo, M. Addou, J.C. Bernède, Effect of the Ag deposition rate on the properties of conductive transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.026>.

[49]: W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>.

[50]: K. Chong, X. Xu, H. Meng, J. Xue, L. Yu, W. Ma, Q. Peng, Realizing 19.05% Efficiency Polymer Solar Cells by Progressively Improving Charge Extraction and Suppressing Charge Recombination, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2109516. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202109516>.

[51]: Y. Li, W. Huang, D. Zhao, L. Wang, Z. Jiao, Q. Huang, P. Wang, M. Sun, G. Yuan, Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor, *Molecules.* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27061800>.

[52]: K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M.A. Empl, P. Heremans, 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3406. <https://doi.org/10.1038/ncomms4406>.

[53]: H. Ftouhi, H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, J.C. Bernède, M. Addou, L. Cattin, Investigation of aluminum phthalocyanine chloride as acceptor material in planar organic solar cells: comparative study with fullerene, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 27710–27720. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07155-z>.

[54]: S. Collavini, J.L. Delgado, Fullerenes: the stars of photovoltaics, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 2480–2493. <https://doi.org/10.1039/C8SE00254A>.

[55]: H. Lamkaouane, H. Ftouhi, G. Louarn, Y. Mir, M. Morsli, M. Addou, L. Cattin, J. Christian Bernède, Investigation of the different possible energy band structure configurations for planar heterojunction organic solar cells, *Solid. State. Electron.* 191 (2022) 108254. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108254>.

[56]: H. Lamkaouane, H. Ftouhi, M. Zazoui, M. Addou, L. Cattin, J.C. Bernède, G. Louarn, Y. Mir, Improvement of inverted planar heterojunction solar cells efficiency by using KI/Alq₃ hybrid exciton blocking layer, *Solid. State. Electron.* 186 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108165>.

[57]: A. Farhat, R.A. Khera, S. Iqbal, J. Iqbal, Tuning the optoelectronic properties of Subphthalocyanine (SubPc) derivatives for photovoltaic applications, *Opt. Mater. (Amst).* 107 (2020) 110154. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110154>.

[58]: B. Nicola, L. Beaumont, Investigating New Materials and Understanding the Ambipolar Qualities of Organic Small Molecules for use in Organic Photovoltaics., (2013). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110154>.

- [59]: N. Beaumont, J.S. Castrucci, P. Sullivan, G.E. Morse, A.S. Paton, Z.H. Lu, T.P. Bender, T.S. Jones, Acceptor properties of boron subphthalocyanines in fullerene free photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 14813–14823. <https://doi.org/10.1021/jp503578g>.
- [60]: F. Martinez, G. Neculqueo, J.C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, Influence of the presence of Ca in the cathode buffer layer on the performance and stability of organic photovoltaic cells using a branched sexithienylenevinylene oligomer as electron donor, *Phys. Status Solidi*. 212 (2015) 1767–1773. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431845>.
- [61]: Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A. Drici, J.C. Bernède, Optimisation of the interface “organic material/aluminium” of CuPc/C 60 based photovoltaic cells, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 40 (2007) 163–167. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007145>.
- [62]: Z.R. Hong, Z.H. Huang, X.T. Zeng, Investigation into effects of electron transporting materials on organic solar cells with copper phthalocyanine/C60 heterojunctions, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.010>.
- [63]: A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A.D. Valle, J.C. Bernède, On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties, *EPJ Appl. Phys.* 50 (2010) 30403-p1-30403-p8. <https://doi.org/10.1051/epjap/2010062>.
- [64]: P. Peumans, V. Bulović, S.R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2650. <https://doi.org/10.1063/1.126433>.
- [65]: J. Huang, J. Yu, H. Lin, Y. Jiang, Detailed analysis of bathocuproine layer for organic solar cells based on copper phthalocyanine and C60, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 16–21. <https://doi.org/10.1063/1.3103328>.
- [66]: Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, Small-molecule organic solar cells with improved stability, *Chem. Phys. Lett.* 416 (2005) 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.052>.
- [67]: M.E.T. B.B.P. Rand, J. Li, J. Xue, R.J. Holmes, S.R. Forrest, No Title, *Adv. Mater.* 17, 2714 (2005).
- [68]: Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. Ouro Djobo, L. Cattin, M. Morsli, F.R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M.A. del Valle, F. Armijo, G.A. East, J.C. Bernède, Influence of the exciton blocking layer on the stability of layered organic solar cells, *J. Phys. Chem. Solids*. 72 (2011) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.11.006>.
- [69]: M. Morsli, J.C. Bernède, L. Cattin, F. Dahou, A. Khelil, On the exciton blocking layer at the interface organic/cathode in multiheterojunction organic solar cells, *Energy Procedia*. 31 (2012) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.167>.
- [70]: Y. Kwon, Y. Kim, H. Lee, C. Lee, J. Kwak, Composite film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) and MoO₃ as an efficient hole injection layer for polymer light-emitting diodes, *Org. Electron.* 15 (2014) 1083–1087. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.03.006>.
- [71]: A.W. Hains, T.J. Marks, High-efficiency hole extraction/electron-blocking layer to replace poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) in bulk-heterojunction polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 108–111. <https://doi.org/10.1063/1.2834697>.

- [72]: M. Kohlstädt, M. Grein, P. Reinecke, T. Kroyer, B. Zimmermann, U. Würfel, Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.023>.
- [73]: W. Kim, J. Kyu Kim, Y. Lim, I. Park, Y. Suk Choi, J. Hyeok Park, Tungsten oxide/PEDOT:PSS hybrid cascade hole extraction layer for polymer solar cells with enhanced long-term stability and power conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 122 (2014) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.007>.
- [74]: W. Xing, Y. Chen, X. Wu, X. Xu, P. Ye, T. Zhu, Q. Guo, L. Yang, W. Li, H. Huang, PEDOT:PSS-Assisted Exfoliation and Functionalization of 2D Nanosheets for High-Performance Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701622>.
- [75]: L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède, MoO₃ surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultrathin films, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3077160>.
- [76]: S. Han, W.S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.J. Moon, S. Yoo, Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes, *Org. Electron.* 10 (2009) 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.03.016>.
- [77]: I. Hancox, L.A. Rochford, D. Clare, M. Walker, J.J. Mudd, P. Sullivan, S. Schumann, C.F. McConville, T.S. Jones, Optimization of a High Work Function Solution Processed Vanadium Oxide Hole-Extracting Layer for Small Molecule and Polymer Organic Photovoltaic Cells, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 49–57. <https://doi.org/10.1021/jp3075767>.
- [78]: D.T. Nguyen, A. Ferrec, J. Keraudy, J.C. Bernède, N. Stephant, Effect of the deposition conditions of NiO anode buffer layers in organic solar cells, on the properties of these cells, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.020>.
- [79]: G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, Efficient inverted polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2212270>.
- [80]: L. Cattin, G. Louarn, L. Arzel, N. Stephant, M. Morsli, J.C. Bernède, Power Conversion Efficiency Improvement of Planar Organic Photovoltaic Cells Using an Original Hybrid Electron-Transporting Layer, *ACS Omega.* 6 (2021) 6614–6622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05259>.
- [81]: J. Meyer, M. Kröger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 232–235. <https://doi.org/10.1063/1.3427430>.
- [82]: Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So, Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 2012–2015. <https://doi.org/10.1063/1.3454779>.
- [83]: J.-M. Yun, Y.-J. Noh, J.-S. Yeo, Y.-J. Go, S.-I. Na, H.-G. Jeong, J. Kim, S. Lee, S.-S. Kim, H.Y. Koo, T.-W. Kim, D. Kim, Efficient work-function engineering of solution-processed MoS₂ thin-films for novel hole and electron transport layers leading to high-performance polymer solar cells, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 3777. <https://doi.org/10.1039/c3tc30504j>.
- [84]: P. Qin, G. Fang, W. Ke, F. Cheng, Q. Zheng, J. Wan, H. Lei, X. Zhao, In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 2742–2756. <https://doi.org/10.1039/c3ta13579a>.

- [85]: T. Bourgeteau, D. Tondelier, B. Geffroy, R. Brisse, R. Cornut, V. Artero, B. Jusselme, Enhancing the Performances of P3HT:PCBM-MoS₃-Based H₂-Evolving Photocathodes with Interfacial Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 16395–16403. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03532>.
- [86]: W. Choi, N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y.H. Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Mater. Today*. 20 (2017) 116–130. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.002>.
- [87]: A. Gupta, V. Arunachalam, S. Vasudevan, Liquid-Phase Exfoliation of MoS₂ Nanosheets: The Critical Role of Trace Water, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4884–4890. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02405>.
- [88]: E. Singh, K.S. Kim, G.Y. Yeom, H.S. Nalwa, Atomically Thin-Layered Molybdenum Disulfide (MoS₂) for Bulk-Heterojunction Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 3223–3245. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13582>.
- [89]: P.A. Thomas, *Two-Dimensional Materials*, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97526-9_3.
- [90]: Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- [91]: A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S₂, 245213 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>.
- [92]: M. Eredia, 2D materials: exfoliation in liquid-phase and electronics applications, (2019).
- [93]: A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- [94]: K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, 136805 (2010) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [95]: E. Gourmelon, Elaboration et caractérisation de couches minces texturées de MoS₂. Contribution à la réalisation de photopiles, Université de Nnates.
- [96]: J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, G.A. Samara, Synthesis and optical properties of MoS₂ and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime in the quantum confinement regime, 7934 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.365367>.
- [97]: M. Tsigkourakos, M. Kainourgiaki, E. Skotadis, K.P. Giannakopoulos, D. Tsoukalas, Y.S. Raptis, Capping technique for chemical vapor deposition of large and uniform MoS₂ flakes, *Thin Solid Films*. 733 (2021) 138808. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138808>.
- [98]: Y.H. Lee, X.Q. Zhang, W. Zhang, M.T. Chang, C. Te Lin, K. Di Chang, Y.C. Yu, J.T.W. Wang, C.S. Chang, L.J. Li, T.W. Lin, Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2320–2325. <https://doi.org/10.1002/adma.201104798>.
- [99]: H. Ftouhi, H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, J.C. Bernède, M. Addou, L. Cattin, Low temperature synthesis of MoS₂ and MoO₃: MoS₂ hybrid thin films via the use of an original hybrid sulfidation technique, *Surfaces and Interfaces*. (n.d.).

- [100]: K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102 (2005) 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/PNAS.0502848102>.
- [101]: H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, J.Z. Zhang, Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 6101–6127. <https://doi.org/10.1039/c8cs00314a>.
- [102]: H. Ma, Z. Shen, S. Ben, Understanding the exfoliation and dispersion of MoS₂ nanosheets in pure water, *J. Colloid Interface Sci.* 517 (2018) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.013>.
- [103]: J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grieveson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* (80-.). 331 (2011) 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- [104]: A.O. Neill, U. Khan, J.N. Coleman, Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS₂ with Increased Flake Size, (2012).
- [105]: J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho, B. Kang, H. Kwon, Y. Kim, S.O. Park, G.Y. Jung, E. Shin, W.-G. Kim, H. Lee, G.H. Ryu, M. Choi, T.H. Kim, J. Oh, S. Park, S.K. Kwak, S.W. Yoon, D. Byun, Z. Lee, C. Lee, Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8294. <https://doi.org/10.1038/ncomms9294>.
- [106]: A. Seynstahl, S. Krauß, E. Bitzek, B. Meyer, B. Merle, S. Tremmel, Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Behavior of Magnetron-Sputtered MoS₂ Solid Lubricant Coatings Deposited under Industrial Conditions, *Coatings*. 11 (2021) 455. <https://doi.org/10.3390/coatings11040455>.
- [107]: A. Loiacono, M.J. Gomez, F. R. Negreiros, J.A. Olmos-Asar, M.M. Mariscal, G.I. Lacconi, E.A. Franceschini, MoS₂ Effect on Nickel Electrochemical Activation: An Atomistic/Experimental Approach, *J. Phys. Chem. C*. 125 (2021) 18640–18652. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03067>.
- [108]: F.M. Pesci, M.S. Sokolikova, C. Grotta, P.C. Sherrell, F. Reale, K. Sharda, N. Ni, P. Palczynski, C. Mattevi, MoS₂ /WS₂ Heterojunction for Photoelectrochemical Water Oxidation, *ACS Catal.* 7 (2017) 4990–4998. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01517>.
- [109]: S. Duraisamy, A. Ganguly, P.K. Sharma, J. Benson, J. Davis, P. Papakonstantinou, One-Step Hydrothermal Synthesis of Phase-Engineered MoS₂ /MoO₃ Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 2642–2656. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c03274>.
- [110]: D. Lei, W. Shang, X. Zhang, Y. Li, S. Qiao, Y. Zhong, X. Deng, X. Shi, Q. Zhang, C. Hao, X. Song, F. Zhang, Facile Synthesis of Heterostructured MoS₂ –MoO₃ Nanosheets with Active Electrocatalytic Sites for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Nano*. 15 (2021) 20478–20488. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09007>.
- [111]: Z. Yin, X. Zhang, Y. Cai, J. Chen, J.I. Wong, Y.-Y. Tay, J. Chai, J. Wu, Z. Zeng, B. Zheng, H.Y. Yang, H. Zhang, Preparation of MoS₂ -MoO₃ Hybrid Nanomaterials for Light-Emitting Diodes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/anie.201402935>.

- [112]: F. Martinez-Rojas, M. Hssein, Z. El Jouad, F. Armijo, L. Cattin, G. Louarn, N. Stephant, M.A. del Valle, M. Addou, J.P. Soto, J.C. Bernède, Mo(S x O y) thin films deposited by electrochemistry for application in organic photovoltaic cells, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.021>.
- [113]: D. Wang, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, H. Yi, M.B. Upama, R.A. Lee Chin, G. Conibeer, C. Xu, F. Haque, L. Duan, A. Uddin, MoS₂ incorporated hybrid hole transport layer for high performance and stable perovskite solar cells, *Synth. Met.* 246 (2018) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.10.012>.
- [114]: X. Gu, W. Cui, H. Li, Z. Wu, Z. Zeng, S.T. Lee, H. Zhang, B. Sun, A solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1262–1268. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300549>.
- [115]: P. Johari, V.B. Shenoy, Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains, *ACS Nano.* 6 (2012) 5449–5456. <https://doi.org/10.1021/nm301320r>.
- [116]: M.S. Ramasamy, K.Y. Ryu, J.W. Lim, A. Bibi, H. Kwon, J. Lee, D.H. Kim, K. Kim, Solution-Processed PEDOT:PSS/MoS₂ Nanocomposites as Efficient Hole-Transporting Layers for Organic Solar Cells, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1328. <https://doi.org/10.3390/nano9091328>.
- [117]: J. Yun, Y. Noh, C.-H. Lee, S. Na, S. Lee, S.M. Jo, H. Joh, D. Kim, Exfoliated and Partially Oxidized MoS₂ Nanosheets by One-Pot Reaction for Efficient and Stable Organic Solar Cells, *Small.* 10 (2014) 2319–2324. <https://doi.org/10.1002/smll.201303648>.
- [118]: Y. Zhang, W. Yu, X. Zhai, Z. Liu, L. Su, X. Teng, G. Fu, The effect of oxygen pretreatment at hetero-interface on the photovoltaic properties of MoS₂/Si heterojunction solar cells, *J. Alloys Compd.* 803 (2019) 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.022>.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre le protocole expérimental de synthèse des couches tampons hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à partir de l'oxydation partielle de disulfure de molybdène (MoS_2). Avant de passer à la méthode adoptée pour le dépôt des couches minces, nous décrivons le processus d'exfoliation de MoS_2 en phase liquide (*Liquide phase Exfoliation*, LPE).

En outre, nous donnons une description détaillée de la technique d'évaporation sous vide utilisée pour l'élaboration des cellules solaires organiques étudiées dans ce travail (*Organic Solar Cells*, OSC), ainsi que la méthode d'élaboration des échantillons et les conditions nécessaires de dépôt des couches qui constituent la cellule.

Les différentes techniques employées pour caractériser les couches minces élaborées tout au long de ce travail, et leurs principes de fonctionnement sont détaillées en annexe.1.

II. Protocole expérimental de la synthèse de MoS_2 et de l'hybride

$\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

La réussite de la synthèse des couches minces de MoS_2 et de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dépendent en premier lieu de l'exfoliation de MoS_2 . Ensuite, nous avons travaillé sur l'oxydation partielle qui a pour but de convertir le MoS_2 en MoO_3 en utilisant l'eau oxygénée (H_2O_2) comme oxydant. Le dépôt des couches minces est réalisé par la technique de centrifugation (*centrifugation-coating*). L'ensemble des étapes du processus d'élaboration des couches hybrides est illustré dans la **figure II.1**.

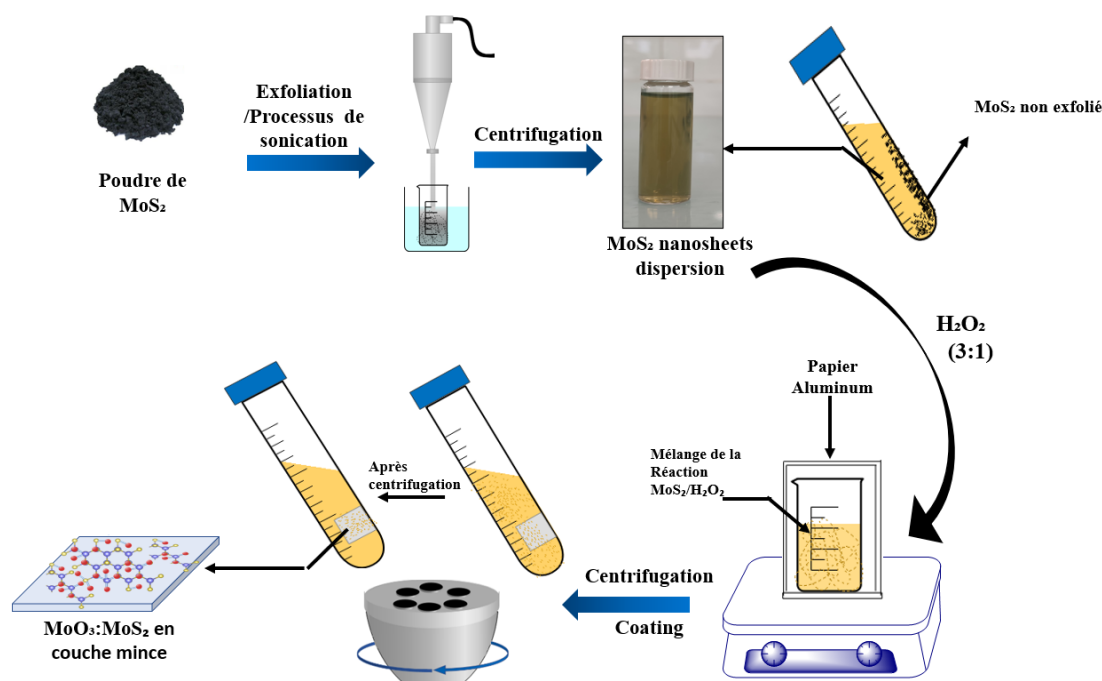


Figure II.1: Schéma du processus d'exfoliation/oxydation et de la croissance de la couche hybride par centrifugation

II.1. Exfoliation en Phase Liquide de MoS₂ (LPE)

L'exfoliation par voie liquide consiste à séparer les nano-feuillets des matériaux 2D à l'aide des ondes ultrasoniques en présence d'un solvant en cassant les liaisons de Van der Waals qui servent à lier les monocouches (Fig II.2) [1],[2].

D'après la littérature, il existe trois méthodes d'exfoliation des matériaux 2D qui pourraient être appliquées au MoS₂ ; l'exfoliation mécanique, l'exfoliation chimique (*i.e. intercalation par des ions*) et l'exfoliation en phase liquide [3]. Dans ce travail, nous avons opté pour l'exfoliation en phase liquide due à sa simplicité et son efficacité pour obtenir des monocouches à grande échelle. De plus, la synthèse à basse température de ce procédé ouvre de nouvelles voies pour l'application de ces matériaux dans le domaine de l'optoélectronique.

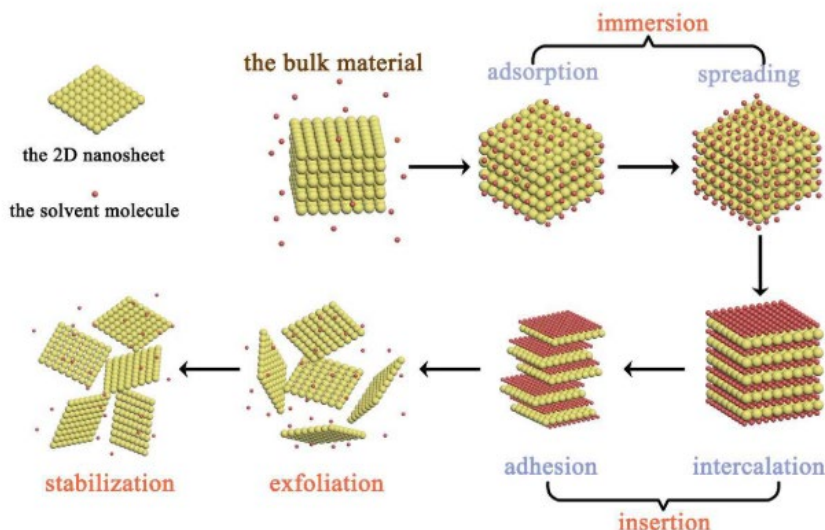


Figure II.2: Processus d'exfoliation en phase liquide [2]

En se basant sur les précédents travaux, le processus d'exfoliation en phase liquide dépend des paramètres suivants :

- Solvant,
- Force des ondes ultrasoniques,
- Durée et température de sonication,
- Vitesse de centrifugation.

Produits utilisés

Les produits de départ de la synthèse des couches de MoS₂ et de l'hybride MoO₃:MoS₂ sont utilisés sans purification supplémentaire. Il s'agit de :

- MoS₂ commercial (nano-poudre à une taille nominale de 90 nm avec une pureté de 99%). Il est fourni par la compagnie CODEX-France International (ref: 804169).
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ 30%) qui est fourni par Sigma Aldrich.
- Substrats flexibles d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) déposés sur polyéthylènetetraphthalate (PET) qui sont fournis par Sigma-Aldrich, sa résistance est de 60 Ω/sq.

Choix du solvant

Le choix du solvant dans le processus d'exfoliation en phase liquide est une étape déterminante et dépend de nombreux critères parmi lesquels : Obtenir un bon rendement d'exfoliation, une

grande stabilité de la dispersion, ainsi qu'avoir des feuillets de bonne qualité en termes de stoechiométrie, de propriétés structurales et semi-conductrices afin d'élargir le champ d'application de ces matériaux 2D.

Les travaux consacrés à développer un solvant qui remplit tous les critères mentionnés ci-dessus montrent que l'on peut trouver des solvants organiques avec un point d'ébullition élevé, par exemple le solvant NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), qui permettent l'exfoliation en phase liquide de MoS₂ [4],[5]. L'exfoliation dans des solvants organiques permet d'obtenir un grand rendement d'exfoliation, une dispersion stable de mono-feuillets et une croissance de ces derniers en couche mince. Cependant, la température d'ébullition élevée de ces solvants tels que le NMP (>200°C) implique des problèmes environnementaux et facilite l'agrégation des feuillets entre eux du fait de l'évaporation lente du solvant ce qui réduit la stabilité de la dispersion [6].

D'autre part, des surfactants peuvent être aussi utilisés pour l'exfoliation dans les solutions aqueuses. L'addition des surfactants permet de réduire l'énergie de surface du système solvant-MoS₂. Liu et al ont procédé avec succès à l'exfoliation de MoS₂ dans de l'eau pure en y ajoutant le surfactant CTAC (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium) ; les couches minces de MoS₂ obtenues ont été utilisées dans les cellules solaires organiques [7]. Néanmoins, ces solvants présentent des effets négatifs sur les propriétés de MoS₂ en couches minces ce qui limite les applications de ces dernières. De ce fait, les travaux en cours ne cessent de chercher un solvant qui soit un bon exfoliant et un stabilisant à faible coût pour permettre de l'utiliser à grande échelle [8].

En se basant sur un modèle de la théorie de solubilité de Hansen, une stratégie utilisant un solvant mixte a été développée. Un co-solvant constitué de l'eau et d'un solvant organique à bas point d'ébullition, par exemple le mélange éthanol-eau, permet une bonne exfoliation de MoS₂ pour une grande variété d'utilisation de ce dernier [5],[9],[10].

Les matériaux 2D, (tels que le MoS₂), sont considérés comme insolubles dans l'eau pure du fait de la différence entre leurs tensions de surfaces (tension de surface de l'eau est 75 mJ/m² vs 40 mJ/m² pour le MoS₂). Par contre, des travaux récents ont montré la réussite de l'exfoliation/dispersion de MoS₂ dans l'eau [6],[11],[12]. Dans de nombreuses applications telles que les batteries, les cellules solaires et les catalyseurs, l'exfoliation de MoS₂ doit être efficace et à faible coût. De fait, l'eau étant un solvant simple, à bas prix, écologique et employé à basse température sans laisser d'impuretés dans les matériaux exfoliés, ceci donne à ces

matériaux un grand domaine d'applications. Ces avantages, nous ont conduit à mettre au point une stratégie d'exfoliation en phase liquide dans de l'eau pure.

Protocole expérimental

La **figure II.3** représente une sonde à ultrason utilisée pour exfolier le MoS₂. Ce processus d'exfoliation est précédé d'une dispersion dans l'eau pure sous agitation pendant deux heures à une température de 80°C, la concentration initiale de MoS₂ est de 8 mg ml⁻¹. Puis, la dispersion est transférée dans un bécher de 25 ml et placée à l'intérieur d'un bain d'eau froide afin de régler la température dissipée par la sonde. La sonication de la dispersion est faite durant 6 heures avec une sonde ultrasonique *biblockscientific, vibra cell* (**Fig II.3**), la sonde est fixée à 20% d'amplitude avec des impulsions 6s on, 3s off et un maximum de puissance de 500 W.

Tout au long du processus de sonication, la température a été maintenue entre 40°C et 60°C. Après la sonication, une dispersion obtenue avec une couleur verte-grise est décantée sans perturbation pendant 2 heures. Ensuite, la partie supérieure de la suspension a été collectée et centrifugée pendant 30 min pour obtenir des nano-feuillets de MoS₂. Deux suspensions ont été obtenues en fonction de la vitesse de centrifugation. La concentration massique finale de MoS₂ exfolié est estimée de 1 mg.ml⁻¹, et 0.8 mg.ml⁻¹ respectivement pour une vitesse de centrifugation de 2037 rpm (600 g) et 3067 rpm (1000 g). Cette estimation a été faite en pesant la quantité de MoS₂ non exfolié.

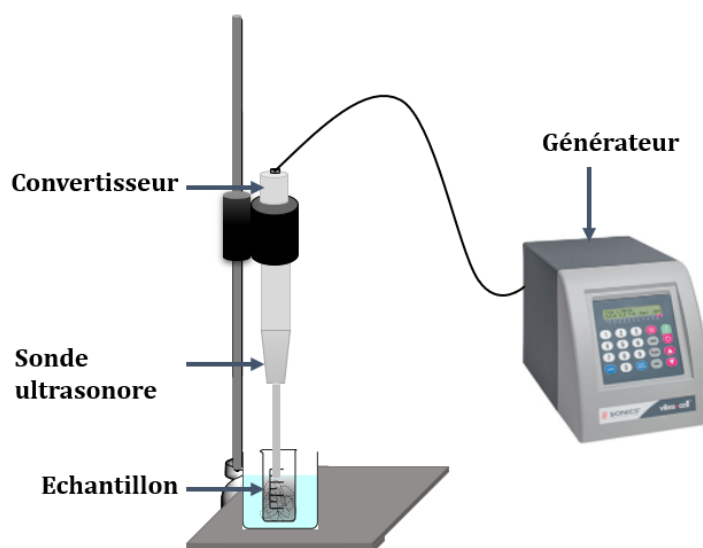


Figure II.3 : Schéma d'une sonde ultrasonique

II.2. Oxydation partielle de MoS₂ et obtention de l'hybride MoO₃:MoS₂

Tout d'abord la synthèse est réalisée en prenant une dispersion de MoS₂ comme réactif de départ, le processus d'oxydation est décrit en trois étapes (voir Fig II.4) :

- Dispersion de la nano-poudre de MoS₂
- Oxydation de MoS₂
- Dépôt/séchage

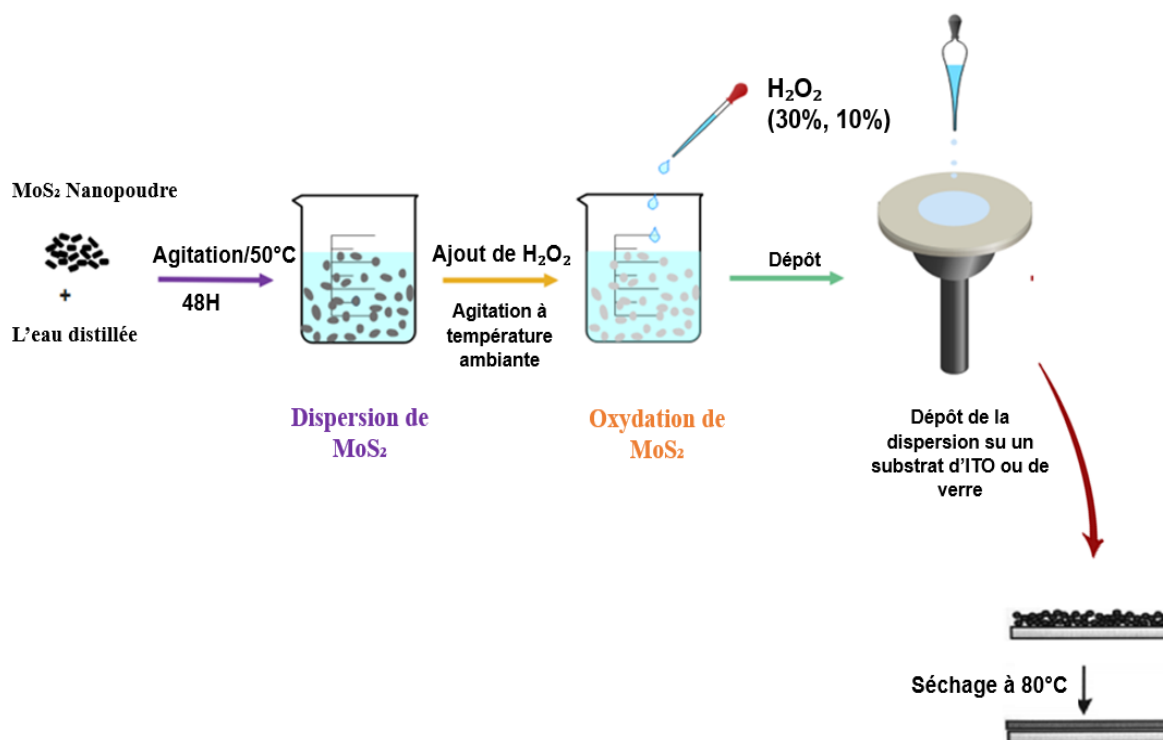


Figure II.4: Schéma du protocole de synthèse par oxydation de MoS₂

Le protocole adapté pour la synthèse est le suivant :

Dans un bécher de 25 ml, nous dispersons la nano-poudre de MoS₂ dans l'eau pure avec une concentration de $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l sous agitation magnétique durant 48 heures à une température de 50°C afin d'obtenir une dispersion. Lors de l'agitation, le bécher était recouvert d'un parafilm pour éviter tout contact avec la poussière et l'humidité. Ensuite, nous ajoutons de l'eau oxygénée (H₂O₂) sur la dispersion de MoS₂ avec un ratio volumique de (3 : 1 v/v) sous agitation à température ambiante. Durant la réaction, le bécher est recouvert avec du papier Aluminium.

Après la réaction, nous déposons goutte à goutte la dispersion résultante (2 ml) sur un substrat de verre ou d'ITO. Puis, nous procédons à un séchage des échantillons sur une plaque chauffante à 80°C pour 30 min afin de les caractériser. La concentration de H₂O₂ et le temps de la réaction sont pris comme paramètres variables pour contrôler l'évolution de la réaction et

ainsi voir leur effet sur la stœchiométrie de l'hybride synthétisé. Ces paramètres sont présentés dans le **tableau II.1**.

Afin d'arriver à des dispersions stables et homogènes, l'oxydation a été réalisée sur le MoS₂ exfolié. De ce fait, le même protocole d'oxydation de la nano-poudre est maintenu sauf que la nano-poudre de MoS₂ est remplacée par une dispersion de MoS₂ constituée de nano-feuillets obtenue après centrifugation à 600 g (RCF).

Tableau II.1: Paramètres variables pendant la synthèse

Conditions réaction	Sous obscurité						Sous lumière							
H ₂ O ₂ (%)	10		6				3					10		6
Temps de réaction (min)	15	30	15	30	45	60	15	30	45	60	15	30	15	30

II.3. Dépôt par centrifugeuse

En voie liquide, les matériaux 2D peuvent être déposés par différentes techniques nous pouvons mentionner : le Spray Pyrolyse, la méthode sol-gel spin-coating [13],[10], et le dépôt par voie électrochimique [14]. Ces techniques sont répandues pour obtenir des couches minces pour des applications dans différents domaines tels que : les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les batteries en lithium (LIB), et les diodes électroluminescente (LED).

Dans ce présent travail, la croissance de couches mince hybride a été réalisée avec une technique simple : le dépôt par centrifugation.

Le dépôt par centrifugation est basé sur la force de centrifugation appliquée sur la dispersion des nanoparticules (Fig II.5). Cette méthode est un procédé efficace et économique qui peut être appliqué à une grande variété de substrats et différentes nanoparticules [15]. Elle permet une bonne couverture du substrat, un dépôt couche par couche, ainsi qu'un bon contrôle de l'épaisseur dans le cas d'une optimisation de la vitesse de centrifugation, et du pourcentage de dilution de la dispersion. De plus, le dépôt sur différents substrats permet l'utilisation des matériaux 2D dans de future nanotechnologie flexible.

Pour le dépôt par centrifugation, nous avons adopté le protocole suivant :

- Nous collons les substrats d'ITO/PET flexibles (1cm x 2.5 cm² ou 2.5cm x 2.5cm) sur la paroi du tube avec un ruban adhésif.

- Nous introduisons les dispersions de MoS₂ exfolié et le MoS₂ obtenues après exfoliation/oxydation (hybride MoO₃:MoS₂).
- Centrifugation à une vitesse de 8000 rpm pendant 10 min
- Après obtention de couches minces, elles sont retirées à l'aide d'une pince.
- Les échantillons sont gardés dans le vide primaire sous une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

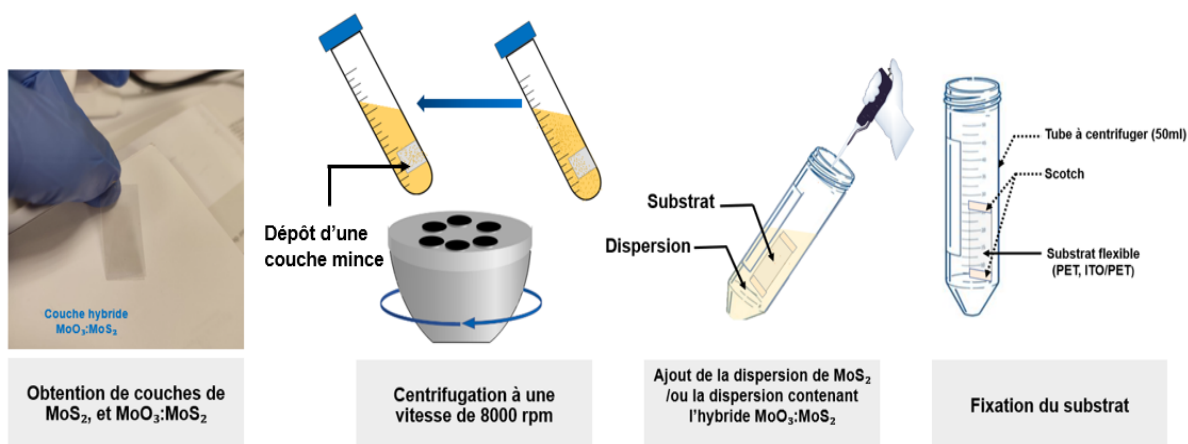


Figure II.5: Etapes d'obtention de couches minces par centrifugeuse

III. Technique d'élaboration des OPVs

III.1. Technique de dépôt thermique sous vide

Le dépôt physique en phase vapeur consiste à vaporiser ou à sublimer l'élément à déposer. Cette technique fait référence à de nombreuses méthodes de dépôt sous vide : l'évaporation thermique, ablation laser, et la pulvérisation cathodique.

La technique de dépôt thermique sous vide est la méthode utilisée pour la croissance des couches minces de nos cellules photovoltaïques organiques, une représentation schématique d'un évaporateur à vide utilisé dans ce présent travail est illustrée dans la **figure II.6**. Cette méthode de dépôt repose sur l'évaporation ou la sublimation thermique par effet Joule des matériaux organiques et/ou inorganiques, la condensation du matériau sur un substrat froid conduit à la formation d'une couche mince. L'évaporation ou la sublimation d'un matériau se fait dans une enceinte sous vide poussé (vide secondaire 10^{-4} Pa) pour éviter toutes les contaminations de la couche déposée durant la croissance. Le contrôle de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt se font à l'aide d'une microbalance à quartz.

L'évaporation thermique sous vide présente plusieurs avantages tels que : dépôt séquentiel de plusieurs couches minces, purification directe des matériaux organiques durant le dépôt. Cette

technique permet d'obtenir une bonne reproductibilité des propriétés, et une bonne maîtrise de l'épaisseur des couches obtenues. De plus, l'évaporation thermique est utilisée au niveau du laboratoire et existe aussi à l'échelle industrielle de production de cellules organiques, on prend le cas de l'entreprise Héliatek [16].

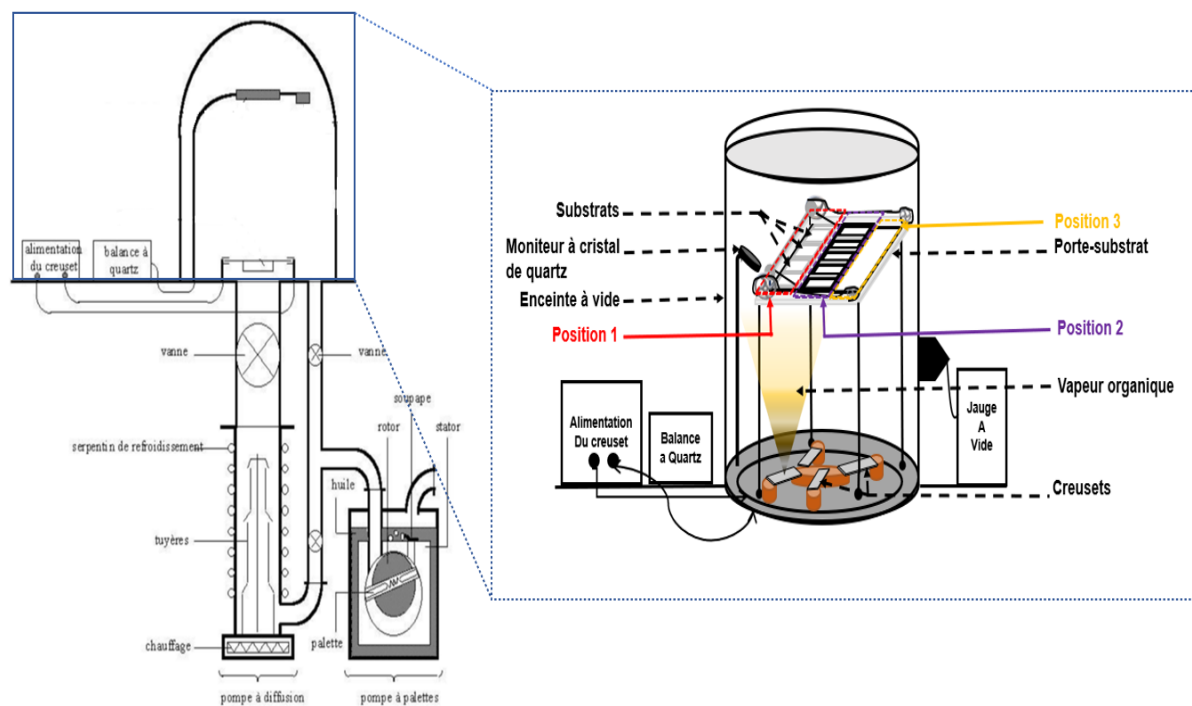


Figure II.6: Evaporateur thermique sous vide [43]

III.1.1. Conditions expérimentales et processus d'élaboration des OPVs

Les cellules réalisées lors de ce travail ont été élaborées, couche par couche, séquentiellement sans besoin d'ouvrir l'enceinte à vide entre chaque dépôt. On note que le dépôt de couches dans les deux types de structure directe ou inverse est similaires mais l'ordre des couches n'est pas le même (voir Fig II.7).

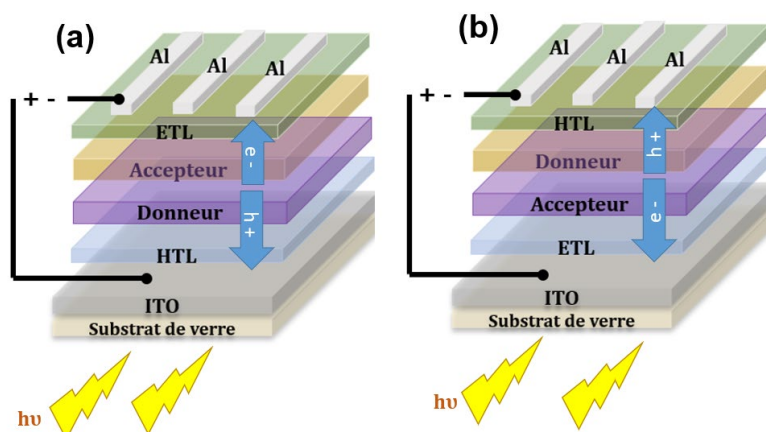


Figure II.7: Structure d'une cellule binaire classique directe (a) et inverse (b)

Le protocole expérimental d'élaboration des cellules est décrit ci-dessous

a) Matériaux utilisés

Pour la réalisation des couches actives qui constituent les cellules étudiées, nous avons utilisé des matériaux organiques soit synthétisés en laboratoire, soit commerciaux. En général, pour la couche active une large gamme de molécules organiques ont été étudiées [17]:

- **Donneur d'électrons** : CuPc (Phtalocyanine de cuivre), Pantacène, M8-1 ((E)-2-cyano-3-(5-((E)-2-(9,9-diéthyl-7-(méthyl(phényl) amino)-9H-fluoren-2-yl)vinyle) thiophène-2-yl)acrylique acide), BSTV ((E)-bis-1,2-(5,5''-Diméthyle-(2,2':3',2''-terthiophène) vinylène), AlPcCl (Aluminium phtalocyanine chloride) et le 5T (Pentathio-phène)
- **Donneur/accepteur (matériaux ambipolaires)** : SubPc (Chlorure de Sub-phtalocyanin de bore), AlPcCl, MD2 (2-((5-(4(diphénylamine)phényl) thiophène-2-yl) méthylène) et le DBP (tetraphényldibenzopéridiflanthène).
- **Accepteur d'électrons** : C₆₀ (fullerène)

Toutes les molécules organiques présentées ci-dessus sont fournis par CODEX France ou Sigma Aldrich sauf le BSTV, MD2 et le M8-1 sont synthétisées au laboratoire [17].

En ce qui concerne, les couches tampons de la cellule leur nature peut être organique ou inorganique

- Cathodiques : Tris(8-hydroxy-quinoline) d'Aluminium Alq3 ou Alq3 :KI (KI avec une pureté de 98%)

- Anodiques : On utilise le MoO_3 avec une pureté de 99.9%

Les électrodes des cellules étudiées sont :

- La cathode : une couche d'Aluminium déposée avec une épaisseur de 100 nm
- L'anode : est l'oxyde d'indium dopé-étain (ITO) déposé sur des substrats de verre. Son épaisseur est de 100 nm et sa résistance est de $15 \Omega/\text{sq}$ fournis par SOLEMS-France,

Pour les cellules inverses, on inverse les rôles des électrodes où l'anode est utilisée comme cathode c'est-à-dire l'ITO va devenir la cathode et d'Aluminium va devenir l'anode.

b) Préparation des substrats

Avant de mettre l'enceinte sous vide, la préparation des substrats se fait selon les étapes suivantes :

Gravure des substrats : Nous prenons un substrat d'ITO avec $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ en surface. Afin d'éviter un court-circuit lors de la mesure électrique, deux tiers de la surface totale sont protégés avec un ruban adhésif pour obtenir l'électrode alors que le tiers restant est décapé selon le procédé suivant : le décapage se fait en faisant réagir l'ITO avec quelques milligrammes de poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique (HCl, 10N). Avant de passer au nettoyage des substrats gravés, nous nous assurons que l'ITO est complètement décapé.

Nettoyage : Après avoir décapé l'ITO, on retire le ruban adhésif et nous procédons à un rinçage avec de l'eau distillée, puis on utilise une goutte d'acétone pour enlever les traces du ruban. Et pour bien nettoyer les substrats, nous frottons la surface du substrat avec une goutte de détergent dilué (*Micro son Ref:4890D*). Ensuite un lavage avec de l'eau distillée est nécessaire.

Séchage : Avant la mise en place des substrats nettoyés dans l'enceinte à vide, nous séchons les substrats avec de l'air à l'aide d'une soufflette manuelle pour éviter toute trace d'eau restant sur la surface, après nous les introduisons dans une étuve à une température de 80°C pour un maximum de 10 min.

c) Processus d'élaboration des OPVs

Après le nettoyage des substrats, qui est une étape très importante voire essentielle due à son effet significatif sur les propriétés des couches formées sur ces substrats, viennent les étapes du processus d'élaboration des couches minces.

Tout d'abord, nous vérifions que tous les matériaux cibles sont bien mis en place dans les creusets, ces creusets sont en métaux réfractaires (Tungstène ou molybdène). Puis, nous plaçons les substrats nettoyés dans un porte-substrats à l'intérieur de l'enceinte à vide. Le porte-substrats se positionne à une hauteur bien précise ($h = 22$ cm) au-dessus des sources des matériaux à déposer et nous pouvons contrôler manuellement la position du porte-substrats et le suivre à l'aide d'une LED qui se situe à l'extérieur de l'enceinte. La lumière de la LED dépend de la position du porte-substrats :

- Position 1 : Permet de déposer la première couche tampon, les couches organiques (couche active) et la seconde couche tampon (Fig II.6).
- Position 2 : La LED s'allume en jaune, dans cette position, il y a un cache pour obtenir trois électrodes avec une surface active de 0.1 cm^2 sur chaque échantillon (Fig II.6).
- Position 3 : La LED s'allume en vert, dans ce cas nous pouvons déposer la dernière couche d'encapsulation sur toutes les cellules sauf la partie déjà décapée des trois substrats (Fig II.6).

Ensuite nous réalisons le vide dans l'enceinte de dépôt. Le système de pompage est muni de deux pompes ; une pompe primaire avec laquelle un pré-vidage de l'enceinte est effectué jusqu'à une pression 10^{-2} mbar, puis la pompe secondaire à diffusion d'huile permet d'atteindre une pression de 10^{-6} mbar ce qui permet de procéder au dépôt des couches minces.

Le dépôt des différentes couches de nos cellules commence par le dépôt de la première couche tampons soit la couche transporteuse de trous (HTL) ou transporteuse d'électron (ETL) selon la structure de la cellule classique ou inverses, ensuite la couche active organique, la deuxième couche tampon et pour finir on dépose l'électrode supérieure. Les protocoles de dépôt des couches sont décrits ci-dessous :

- **Couche transporteuse d'électrons (électrons transport layer ETL):** Pour notre étude effectuée sur les cellules inverses nous utilisons une couche composite de deux couches Alq_3/KI et Alq_3 seule. En ce qui concerne, les cellules conventionnelles binaires et ternaires une seule couche d' Alq_3 est utilisée comme ETL. La vitesse de dépôt d' Alq_3 est de 0.02 à 0.03 nm/s, son épaisseur est de 9 nm. Pour la couche de KI, sa vitesse de dépôt est de 0.01 nm et l'épaisseur de cette couche est prise comme paramètre dans notre étude (voir Chapitre IV)
- **Couche active organique :** Pour tous les types de cellules, C_{60} (fullerène) est toujours utilisée comme couche accepteuse d'électron, sa vitesse de dépôt et son épaisseur sont

de 0.1nm/s et 40 nm respectivement. Le CuPc est utilisé comme couche donneuse d'électrons dans les cellules inverses avec une vitesse de dépôt et une épaisseur de 0.04 nm/s et 30 nm respectivement. En ce qui concerne les cellules ternaires, l'optimisation de l'épaisseur des couches organiques utilisées, soit les couches D (donneur) soit les couches DA (donneur/accepteur), est discutée dans la partie expérimentale.

- **Couche transporteuse de trous (Hole transport layer HTL)** : Nous utilisons une couche de MoO₃ déposée avec une vitesse de 0.05 nm/s et une épaisseur de 6 nm pour la cellule inverse et de 3 nm pour les cellules conventionnelles et ternaires.
- **Electrode supérieure** : Dans ce présent travail, nous utilisons des fils d'aluminium (Al) pour déposer la couche d'Al. L'Al est utilisé comme électrode cathodique pour les cellules conventionnelles et ternaires et électrode anodique pour les cellules inverses. Le creuset utilisé pour l'évaporation de l'Al est un filament de tungstène, et le dépôt se fait en chauffant lentement le creuset et puis en augmentant rapidement la tension appliquée pour éviter qu'il se fonde complètement. L'épaisseur déposée de la couche d'Al est de 100 nm.
- **Couche d'encapsulation** : Après avoir déposé toutes les couches, la dernière est une couche de sélénium amorphe (Se). Cette couche joue un rôle de protection de la cellule de l'humidité et de toute contamination de l'oxygène. Son épaisseur est de 200 nm.

La **figure II.7** représente la structure de la cellule solaire organique classique ITO/MoO₃/SubPc/C₆₀/Alq₃/Al obtenue après la réalisation de l'ensemble des étapes de dépôt des couches minces :

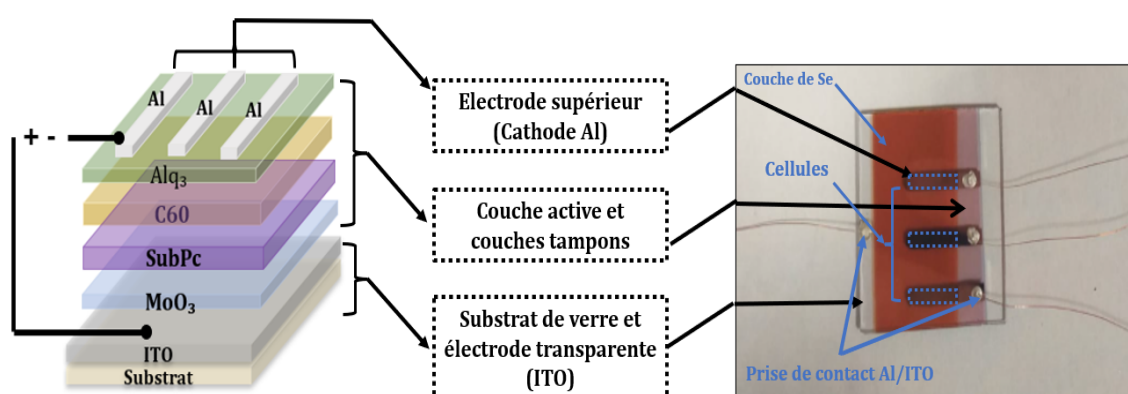


Figure II.8 : Photographie de la cellule solaire organique classique élaborée au laboratoire (image de droite) et sa représentation schématisée (image de gauche)

V. Techniques de caractérisation

V.1. Caractérisations électriques des cellules : caractéristiques J-V

Pour les mesures électriques courant-tension des cellules, nous utilisons un multimètre *Keithley 2601*. Ce multimètre est piloté par un programme LabVIEW qui permet d'enregistrer les données, ainsi obtenir toutes les caractéristiques photovoltaïques d'une cellule telles que le rendement, le Voc, JscFF, Rs, et le Rsh.

Les mesures sous éclairage sont effectuées avec un simulateur solaire *Oriel 300 W* avec une intensité lumineuse de 100 mW/cm² calibrée avec une cellule CIGS de référence ayant une surface active de 0.5 cm².

V.2. Techniques de caractérisation des couches minces

Pour permettre d'étudier les propriétés physicochimiques, et optiques des couches minces élaborées, différentes techniques ont été utilisées dans ce travail telles que :

Caractérisation optique :

- Absorption UV-Visible

Caractérisation chimique :

- Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)
- Spectroscopie photo-électronique à l'air (PESA)

Caractérisation morphologique :

- Microscopie-électronique à balayage (MEB)
- Microscopie à force atomique (AFM)

Caractérisation structurale :

- Diffraction par des rayons-X (DRX)
- Microscopie électronique en Transmission (TEM)

L'ensemble de ces techniques est détaillé dans la partie **Annexe Chapitre II** de ce travail.

VI. Conclusion

En conclusion, nous avons présenté en détail la technique d'élaboration par voie chimique de la couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à partir de l'oxydation partielle de MoS_2 . L'exfoliation de MoS_2 est faite en phase liquide et la croissance des couches est réalisée par la méthode de centrifugation.

Le dépôt des cellules par voie sèche a été effectuée via l'évaporation thermique sous vide. Elle a été réalisée selon différentes étapes en passant du nettoyage des substrats jusqu'à la prise de contact et mesures des propriétés électriques

Références bibliographiques

- [1]: Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [2]: M. Wang, X. Xu, Y. Ge, P. Dong, Surface Tension Components Ratio : An Efficient Parameter for Direct Liquid Phase Exfoliation, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16578>.
- [3]: E. Singh, K.S. Kim, G.Y. Yeom, H.S. Nalwa, Atomically Thin-Layered Molybdenum Disulfide (MoS₂) for Bulk-Heterojunction Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 3223–3245. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13582>.
- [4]: A. Gupta, Information, (n.d.), a, V. Arunachalam, S. Vasudevan, Liquid Phase Exfoliation of MoS₂ Nanosheets : the Critical Role of Trace Water Support
- [5]: J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grieveson, K. Theuvsissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* (80-.). 331 (2011) 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- [6]: H. Ma, Z. Shen, S. Ben, Understanding the exfoliation and dispersion of MoS₂ nanosheets in pure water, *J. Colloid Interface Sci.* 517 (2018) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.013>.
- [7]: W. Liu, X. Yang, Y. Zhang, M. Xu, H. Chen, Ultra-stable two-dimensional MoS₂ solution for highly efficient organic solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 32744–32748. <https://doi.org/10.1039/C4RA04116J>.
- [8]: R.J. Smith, P.J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A.O. Neill, G.S. Duesberg, J.C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A.I. Minett, V. Nicolosi, J.N. Coleman, Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions, (2011) 3944–3948. <https://doi.org/10.1002/adma.201102584>.
- [9]: K. Zhou, N. Mao, H. Wang, Y. Peng, H. Zhang, A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues **, (2011) 10839–10842. <https://doi.org/10.1002/anie.201105364>.
- [10]: Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, X. Zheng, E. Yarali, A. Seitkhan, O.M. Bakr, A. El-Labban, U. Schwingenschlögl, V. Tung, I. McCulloch, F. Laquai, T.D. Anthopoulos, 17% Efficient Organic Solar Cells Based on Liquid Exfoliated WS₂ as a Replacement for PEDOT:PSS, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1902965. <https://doi.org/10.1002/adma.201902965>.
- [11]: V. Forsberg, R. Zhang, J. Bäckström, C. Dahlström, Exfoliated MoS₂ in Water without Additives, (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154522>.
- [12]: J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho, B. Kang, H. Kwon, Y. Kim, S.O. Park, G.Y. Jung, E. Shin, W.-G. Kim, H. Lee, G.H. Ryu, M. Choi, T.H. Kim, J. Oh, S. Park, S.K. Kwak, S.W. Yoon, D. Byun, Z. Lee, C. Lee, Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8294. <https://doi.org/10.1038/ncomms9294>
- [13]: M. Rakibuddin, M.A. Shinde, H. Kim, Facile sol–gel fabrication of MoS₂ bulk, flake and quantum

dot for electrochromic device and their enhanced performance with WO₃, *Electrochim. Acta.* 349 (2020) 136403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136403>.

[14]: F. Martinez-Rojas, M. Hssein, Z. El Jouad, F. Armijo, L. Cattin, G. Louarn, N. Stephant, M.A. del Valle, M. Addou, J.P. Soto, J.C. Bernède, Mo(S x O y) thin films deposited by electrochemistry for application in organic photovoltaic cells, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.021>.

[15]: A.R. Markelonis, J.S. Wang, B. Ullrich, C.M. Wai, G.J. Brown, Nanoparticle film deposition using a simple and fast centrifuge sedimentation method, *Appl. Nanosci.* 5 (2015) 457–468. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0338-x>.

[16]: Heliatek, (2021) <https://www.heliatek.com/en/>.

[17]: H. Lamkaouane, H. Ftouhi, G. Louarn, Y. Mir, M. Morsli, M. Addou, L. Cattin, J. Christian Bernède, Investigation of the different possible energy band structure configurations for planar heterojunction organic solar cells, *Solid. State. Electron.* 191 (2022) 108254. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108254>.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et de MoS_2 en couches minces

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous adoptons une nouvelle stratégie d'élaboration des couches minces basée sur le dépôt par centrifugation de MoS_2 et l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Avant de passer à la croissance des couches minces, nous présentons les résultats de la synthèse de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ par exfoliation/oxydation partielle qui a été faite dans des conditions atmosphériques en utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydant. Le contrôle de la réaction d'oxydation et de l'exfoliation de MoS_2 sont aussi rapportés afin d'obtenir de couches homogènes avec une composition chimique bien déterminée. Ensuite, nous présentons une étude des propriétés structurelles, morphologiques et optiques de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$.

Avant de présenter les résultats de synthèse et de caractérisations obtenus dans ce travail, nous présentons quelques généralités sur les méthodes de synthèse de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ par voie humide :

Bortoti et al ont déjà réalisé MoO_3 par conversion totale de MoS_2 . La conversion de MoS_2 était totale à partir d'une synthèse par reflux de MoS_2 dans des oxydants comme le $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Les couches de MoO_3 obtenues ont été déposées par spin-coating et utilisées comme couche tampon dans des cellules inverses à hétérojonction en volume. Ce travail montre la possibilité de conversion de MoS_2 en MoO_3 dans un milieu acide [1].

Dans des applications de diodes électroluminescentes, Yin et al ont rapporté une stratégie de synthèse d'un hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à partir de l'exfoliation de MoS_2 par la méthode d'intercalation électrochimique du lithium, puis oxydation par séchage du MoS_2 exfolié lors de sa déposition en couche mince par spray [2].

Une autre technique utilisée pour la préparation d'un hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à faible température, est l'oxydation par l'acide HNO_3 . L'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ combiné avec le TiO_2 permet d'améliorer la décomposition du bleu de méthylène et par conséquent de dégrader les polluants organiques des eaux usées. Cependant, cette technique d'élaboration permet d'obtenir un hybride massif [3].

D'autres méthodes par voie humide ont été rapportées dans la bibliographie comme le traitement de MoS_2 exfolié par UV-ozone dont les propriétés électroniques sont améliorées par

l'introduction d'atomes d'oxygène. Les films traités ont été utilisés comme couche transporteuse de trous dans les cellules solaires [4]. La méthode sol-gel combinée avec la méthode hydrothermale a été aussi rapportée par Singh et al pour la synthèse de l'hybride [5].

Inspiré par ces techniques, nous avons opté pour la synthèse de MoO₃:MoS₂ par l'utilisation d'un protocole simple et facile à contrôler sous température ambiante à l'aide de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène comme mentionné ci-dessus. Le protocole de synthèse et le dépôt des couches par centrifugation sont décrits en détails dans le chapitre II.

II. Oxydation partielle de nanopoudre de MoS₂ en MoO₃

Le nanomatériau hybride MoO₃:MoS₂ a été synthétisé par oxydation partielle de nanopoudre de MoS₂ selon le protocole décrit dans le chapitre II. Nous avons utilisé l'analyse XPS pour déterminer la composition chimique des échantillons après oxydation.

Le **tableau III.1**, donne les énergies de liaison des principaux pics de spectres XPS correspondant aux molécules MoS₂, MoO₃ et MoO_xS_y selon la littérature.

Tableau III.1: Energies de liaison de MoS₂, MoO₃ et MoO_xS_y

Elements		Energies de liaison (eV)	Références
MoS ₂	Mo 3d _{5/2}	229	[1],[2]
	Mo 3d _{3/2}	233	
MoO ₃	Mo 3d _{5/2}	233	[3],[4]
	Mo 3d _{3/2}	236	
MoO _x S _y	Mo 3d _{5/2}	232	[5]
	Mo 3d _{3/2}	235	

II.1. Effet de la lumière

Avant de procéder à la synthèse de l'hybride MoO₃:MoS₂, nous avons vérifié la composition chimique de la poudre de MoS₂ initiale qui représente une référence pour la suite des analyses XPS effectuées durant la synthèse. D'après le spectre de Mo 3d (**Fig III.1**), on observe deux pics intenses à des énergies de liaison de 229.39 eV et 232.49 eV, correspondant aux états d'oxydation Mo⁴⁺ 3d_{5/2} et Mo⁴⁺ 3d_{3/2}, respectivement, ce doublet est attribué au MoS₂ [7]. En se basant sur la déconvolution des pics de Mo 3d, un autre doublet moins intense est apparu à des énergies de liaison de 232.62 eV et 235.77 eV, correspondant respectivement à Mo⁶⁺ 3d_{5/2} et Mo⁶⁺ 3d_{3/2}, ce doublet est attribué au MoO₃ (**Tableau III.1**) [1]. La présence de petite quantité

de MoO₃ est expliquée par l'oxydation de MoS₂ due à la contamination de la poudre par l'air [9].

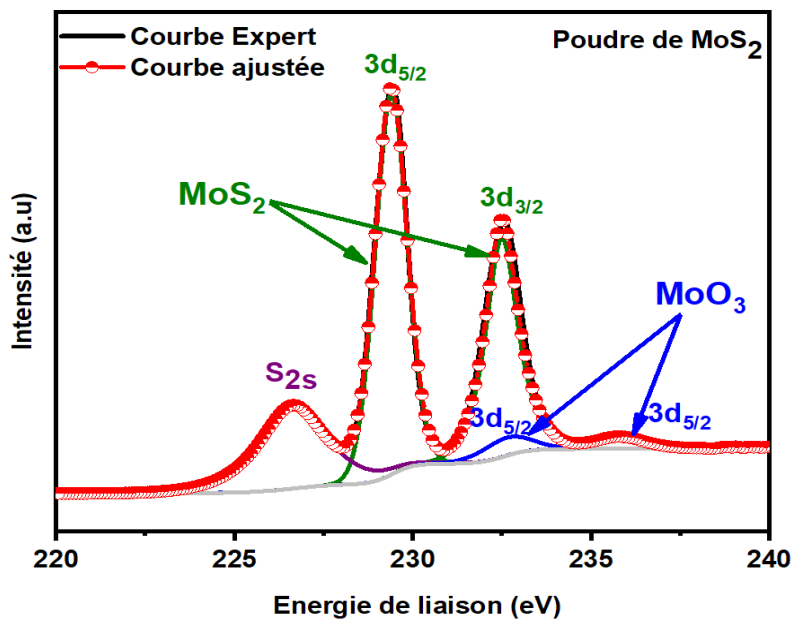


Figure III.1: Spectre de zone de Mo 3d de la poudre de MoS₂ avant oxydation

Dans un premier temps, nous avons testé l'oxydation de MoS₂ à l'ambiante, par H₂O₂ à 10 %, pour une durée de 15 à 30 minutes. L'analyse par XPS ne détecte aucun pic correspondant à MoS₂, quelle que soit la durée de la réaction, comme le montre la **figure III.2** (a et c). En effet, le spectre Mo3d correspond aux deux pics situés à 232,9 et 236,0 eV qui peuvent être attribués aux Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} de MoO₃, tandis que ceux de 231,7 et 234,8 eV correspondent à MoO_xS_y (**Tableau III.1**) [8]. On conclut, d'après ces résultats que le MoS₂ est presque complètement oxydé en MoO₃. Par conséquent, ce processus conduisant à une oxydation quasi-totale et rapide de MoO₃, ne nous permet pas d'obtenir un matériau hybride MoO₃:MoS₂. Afin de ralentir la réaction d'oxydation, nous avons reconduit le même processus à l'abri de la lumière. La **figure III.2** (a et b), met clairement en évidence la présence de MoS₂ pour une durée de réaction de 15 min, cela confirme la possibilité de ralentir la réaction d'oxydation de MoS₂ en opérant à l'obscurité.

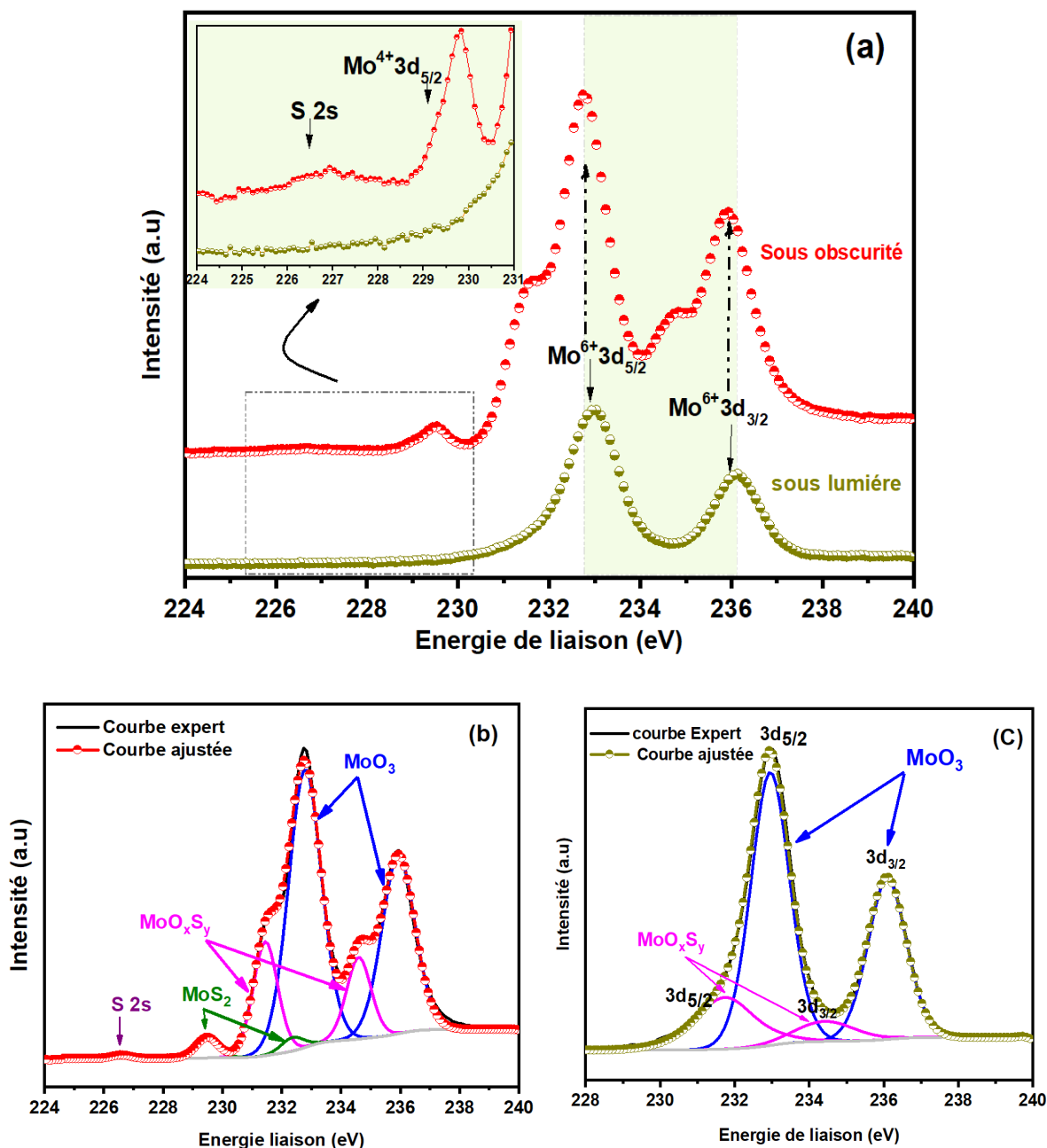


Figure III.2: (a) Spectres XPS Mo3d de MoS₂ oxydé par H₂O₂ (10%), pendant 15 min à la lumière et à l'obscurité, (b) décomposition de Mo 3d après oxydation à l'obscurité et (c) décomposition de Mo3d après oxydation à la lumière.

Afin de pouvoir contrôler davantage la vitesse d'oxydation de MoS₂, nous avons réduit la concentration de H₂O₂ de 10% à 6%.

Pour confirmer l'influence de la lumière sur la réaction d'oxydation, nous avons comparé les spectres Mo3d obtenus après 30 min avec et sans lumière. Les résultats de la déconvolution des spectres Mo3d sont résumés dans le **tableau III.2**. On constate que le pourcentage atomique de

MoS₂, après 30 min de réaction, est presque double dans l'obscurité. Ainsi, comme prévu, la vitesse d'oxydation diminue lorsque la synthèse est réalisée dans l'obscurité. Par conséquent, la composition du matériau hybride est plus facile à contrôler en travaillant dans l'obscurité. Nous avons donc décidé de procéder, pour le reste de nos réactions d'oxydation, dans l'obscurité.

Tableau III.2: Composition chimique de l'hybride après oxydation du MoS₂ par H₂O₂ (6%) pendant 30 min, en fonction de l'environnement lumineux : à la lumière ou dans l'obscurité.

Conditions expérimentales	MoS ₂ (at.%)	MoO ₃ (at.%)	MoO _x S _y (at.%)
Sous lumière	17	71	12
Sous obscurité	30	60	10

II.2. Effet du temps de réaction

En utilisant le temps de réaction comme paramètre, notre objectif est de pouvoir contrôler l'évolution de la composition chimique du produit obtenu de 100% de MoS₂ à 0%. Néanmoins, lorsque la durée de la réaction augmente au-delà de 30 min, la réaction d'oxydation tend à saturer. Ainsi, plus la durée de la réaction augmente, plus la vitesse de la réaction diminue. Et donc pour un temps de réaction de 30 min, il ne reste que 30% de MoS₂, alors que pour 45 min ou plus, la valeur mesurée reste toujours supérieure à 20-25%. Notons qu'il s'agit à priori d'une valeur moyenne car le résultat change significativement d'un point à un autre, du fait que nos échantillons ne sont pas homogènes. Si la taille de grains nominale de la nanopoudre de MoS₂ est de 90 nm, il ne s'agit que d'une valeur moyenne, et certains grains sont beaucoup plus gros atteignant une taille de quelques micromètres comme le montre la **figure III.3**.

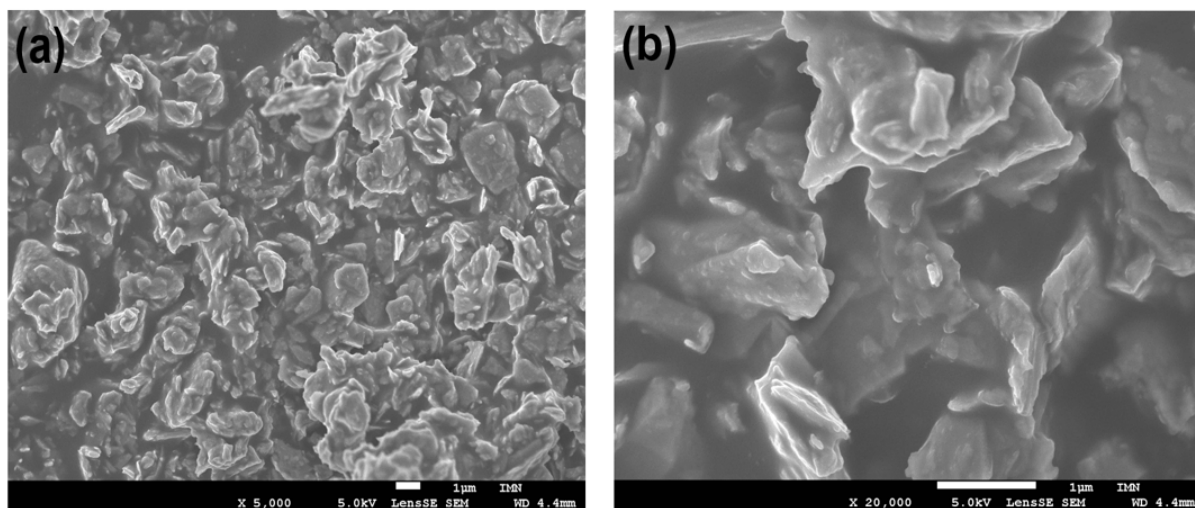


Figure III.3: Images FE-MEB du nanopoudre de MoS₂ (a) faible grandissement (b) grand grandissement.

La présence ou non de tels gros grains de MoS₂ explique l'inhomogénéité des résultats et la tendance à la saturation de la réaction d'oxydation puisqu'il est plus difficile d'atteindre le cœur des grains de plusieurs dizaines de nanomètres. L'analyse XPS étant essentiellement une analyse de surface, nous utilisons des images obtenues par les électrons rétrodiffusés au MEB pour vérifier l'homogénéité de la composition et surtout la présence de MoS₂ après la réaction d'oxydation.

Les images obtenues par les électrons secondaires et rétrodiffusés de nanopoudre de MoS₂ après oxydation par H₂O₂ à 6% pendant 45 min sont présentées **sur la figure III.4 (a et b)**. On peut remarquer qu'il y a des zones plus brillantes sur la **figure III.4b**, qui correspondent aux atomes plus lourds, donc à MoS₂ non oxydé. Les zones plus sombres doivent correspondre aux atomes les plus légers, donc aux molécules de MoS₂ oxydées. Cependant, un point essentiel peut être extrait de ces résultats : le MoS₂ ne réagit pas de manière homogène en raison de la distribution non homogène de la taille des grains de MoS₂. Partant du fait que H₂O₂ peut oxyder et simultanément exfolier le MoS₂ comme rapporté dans des travaux précédants [10], nos résultats montrent qu'il est difficile de préparer des échantillons à partir d'une oxydation directe de MoS₂ nanopoudres sans exfoliation du fait de la taille de grains élevé. Par conséquent, le processus de réaction nécessite une étape préalable de préparation de MoS₂ afin de mieux contrôler la vitesse d'oxydation et assurer une reproductibilité des résultats.

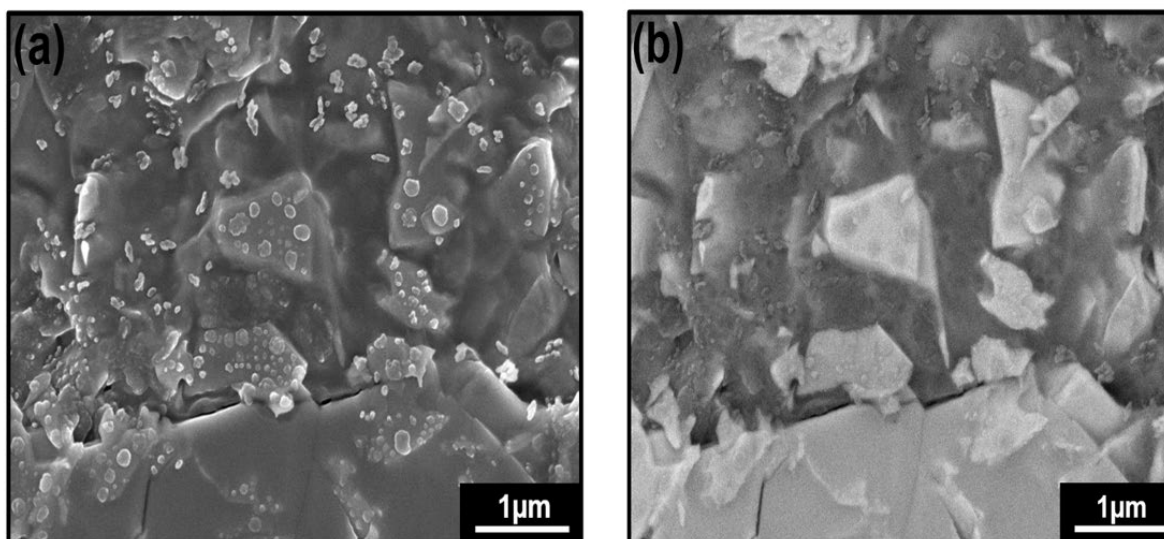


Figure III.4: Images MEB à effet de champ en mode électrons secondaires (a) et en mode rétrodiffusés (b) poudre de MoS₂ après oxydation de MoS₂ par H₂O₂ 6% pendant 45 min

Nous pouvons conclure qu'il est possible d'obtenir du MoO₃ à partir de nanopoudres de MoS₂ en utilisant H₂O₂ dilué dans l'eau, comme agent d'oxydation. Néanmoins, la vitesse d'oxydation, l'homogénéité et la reproductibilité de cette réaction dépendent fortement de :

- La lumière
- La durée de la réaction
- La concentration de H₂O₂ dans l'eau
- La taille des nanopoudres de MoS₂.

Afin d'améliorer notre protocole de synthèse, nous avons opté pour les conditions suivantes :

- Les nanopoudres de MoS₂ seront d'abord exfoliées afin d'obtenir des échantillons plus homogènes et de petites tailles
- Réaliser l'oxydation sous obscurité
- Utiliser la durée de réaction comme paramètre de contrôle de la vitesse d'oxydation.

III. Exfoliation en Phase Liquide de MoS₂

En se basant sur les résultats d'oxydation obtenus dans le cas des nanopoudres de MoS₂, nous procédons, au préalable, à l'exfoliation de MoS₂ avant de passer à la réaction d'oxydation. L'exfoliation de MoS₂ est réalisée en phase liquide dans l'eau (LPE) dont les détails sont décrits dans le chapitre. II.

III.1. Analyses par Diffraction des Rayons X

Afin de valider notre processus d'exfoliation, une analyse par DRX a été effectuée sur des échantillons avant et après exfoliation pour identifier la phase cristalline de MoS₂ exfoliée. Notons qu'après exfoliation, la suspension obtenue est déposée sur un substrat de verre pour l'analyse par DRX. Par comparaison avec le diffractogramme de la nanopoudre de MoS₂ commercial (Fig III.4 courbe bleue), le MoS₂ exfolié (Fig III.5 courbe rose) montre un pic plus intense à $2\theta \sim 14^\circ$ correspond au plan (0 0 2) de MoS₂ suggérant que la structure hexagonale de MoS₂ est conservée après exfoliation [11]. L'élargissement du pic (002) et la disparition du reste des pics après exfoliation par rapport à la nanopoudre de MoS₂ indique une exfoliation efficace de MoS₂ [12],[4].

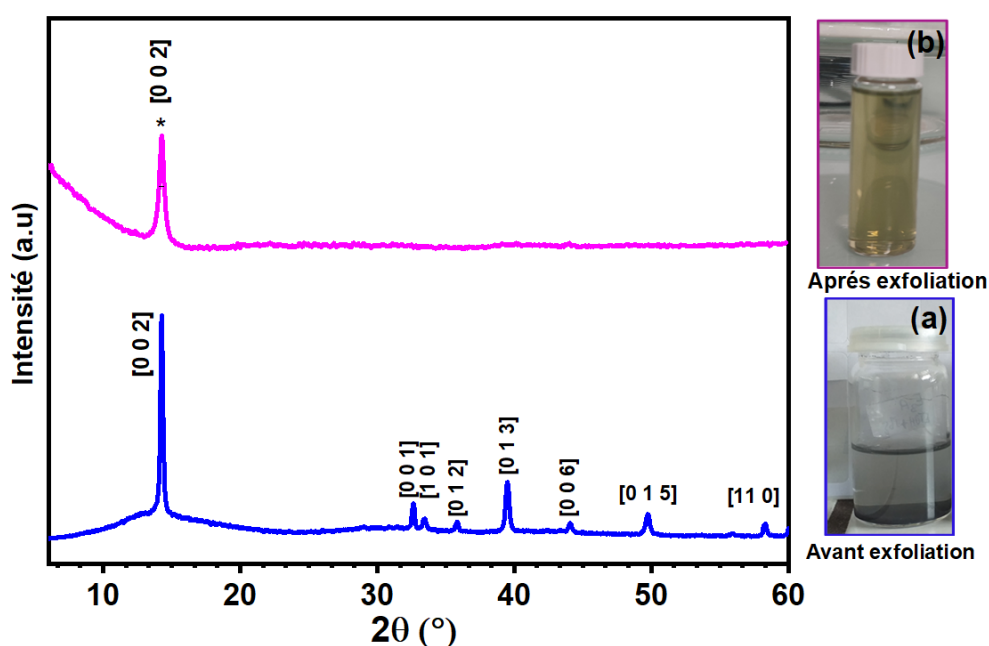


Figure III.5: Diffraction des rayons X de (courbe bleu) de la nanopoudre commerciale de MoS₂ et (courbe rose) de MoS₂ exfolié, les figures (a) et (b) visualisent les dispersions avant et après exfoliation, respectivement.

III.2. Caractérisation morphologique par MEB

Les propriétés morphologiques de MoS₂ exfolié sont examinées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images présentées dans la figure III.3 et 6 montrent que la taille des feuillets de MoS₂ est inférieure à celle des nanopoudres avec une longueur moyenne de feuillets de 217 nm (Fig III.6b) distribution de la longueur des feuillets par Image J. Les images montrent aussi une fragmentation des feuillets lors du processus d'exfoliation de MoS₂. De plus, nous

observons une répartition homogène des nanoparticules après exfoliation, Ceci est un facteur déterminant pour la préparation des couches hybrides MoO₃:MoS₂.

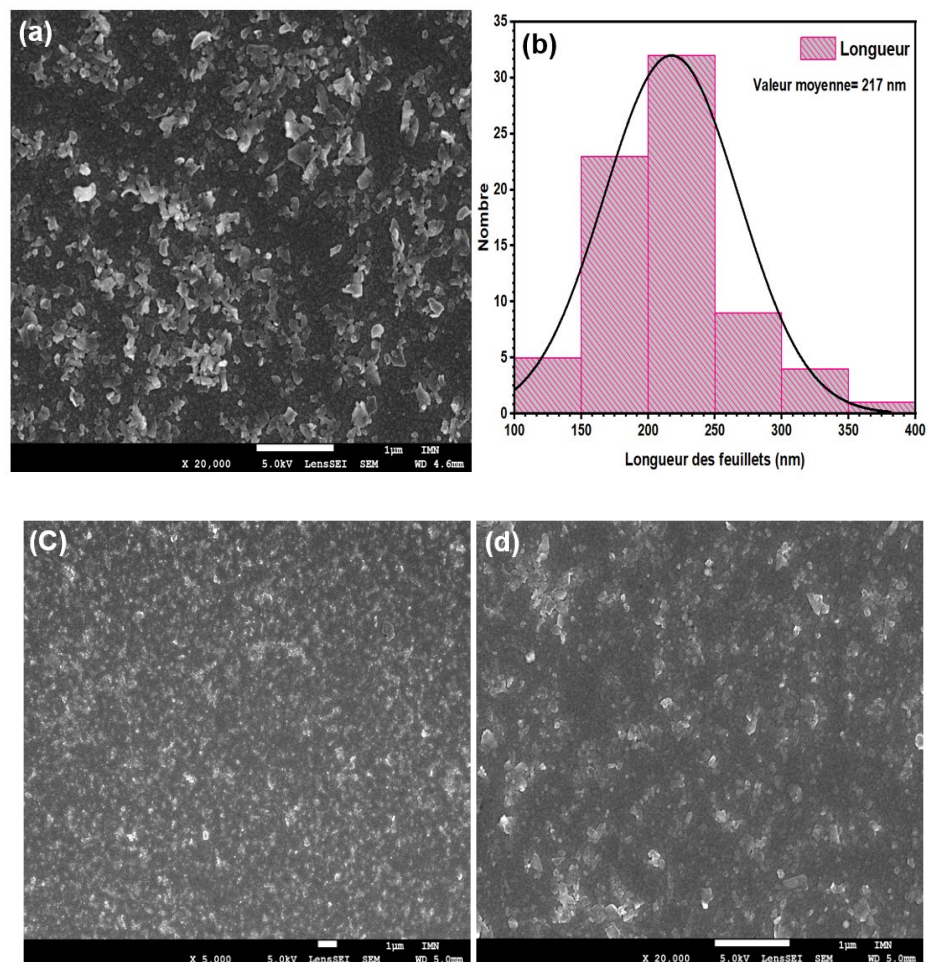


Figure III.6: Images FE-MEB de MoS₂ exfolié déposé sur ITO/PET avec une vitesse de 8000 rpm (a) et après filtration (c, d (grand grandissement)) (b) distribution de la taille des feuillets.

IV. Oxydation partielle de MoS₂ exfolié

Après l'exfoliation, les nanoparticules sont beaucoup plus petites et plus homogènes que celles de la nanopoudre, donc, pour éviter une oxydation trop rapide, nous utilisons H₂O₂ dilué à 3% seulement. La réaction d'oxydation de MoS₂ et le protocole de synthèse de la couche mince hybride MoO₃:MoS₂ sont décrite dans le chapitre II.

IV.1. Résultats de l'analyse chimique XPS

A l'aide des analyses par XPS, nous examinons la reproductibilité des résultats. Pour ce faire, nous choisissons un temps de réaction de 10 min. Comme le montre le pourcentage atomique de MoS₂ dans le **tableau III.3**, les résultats obtenus après exfoliation sont bien plus reproductibles que ceux obtenus avec la nanopoudre de MoS₂. La variation des concentrations relatives en MoO₃ et MoO_xS_y est due au fait que les énergies des doublets correspondants sont

très proches, ce qui induit une certaine marge d'incertitude lors de la déconvolution du signal correspondant.

Tableau III.3: Le pourcentage atomique des éléments présents dans la couche mince MoO₃:MoS₂ après 10 min de réaction dans l'obscurité, la concentration en H₂O₂ étant de 3%.

Echantillons	MoS ₂	MoO ₃	MoO _x S _y
N°1	18	62	20
N°2	17	56	27
N°3	16	66	17

IV.2. Résultats de la cartographie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'homogénéité des couches MoS₂ et de l'hybride MoO₃:MoS₂ élaborées est vérifiée par la visualisation de la surface des échantillons à l'aide de la cartographie élémentaire EDX de Mo, S et de l'oxygène. D'après la **Figure III.7**, les images montrent que la surface du substrat utilisée (ITO/PET) est entièrement recouverte et que le Mo et S sont distribués de façon homogène pour les deux couches. Même si les atomes d'oxygène présents dans le substrat rendent difficile l'analyse de la cartographie de cet élément, cependant on peut distinguer une corrélation entre les atomes de Mo, de S et de l'oxygène pour la couche hybride MoO₃:MoS₂. De plus, une visualisation d'une coupe transversale de l'hybride déposé sur des substrats verre/ITO (**Fig III.8**) montre une croissance homogène

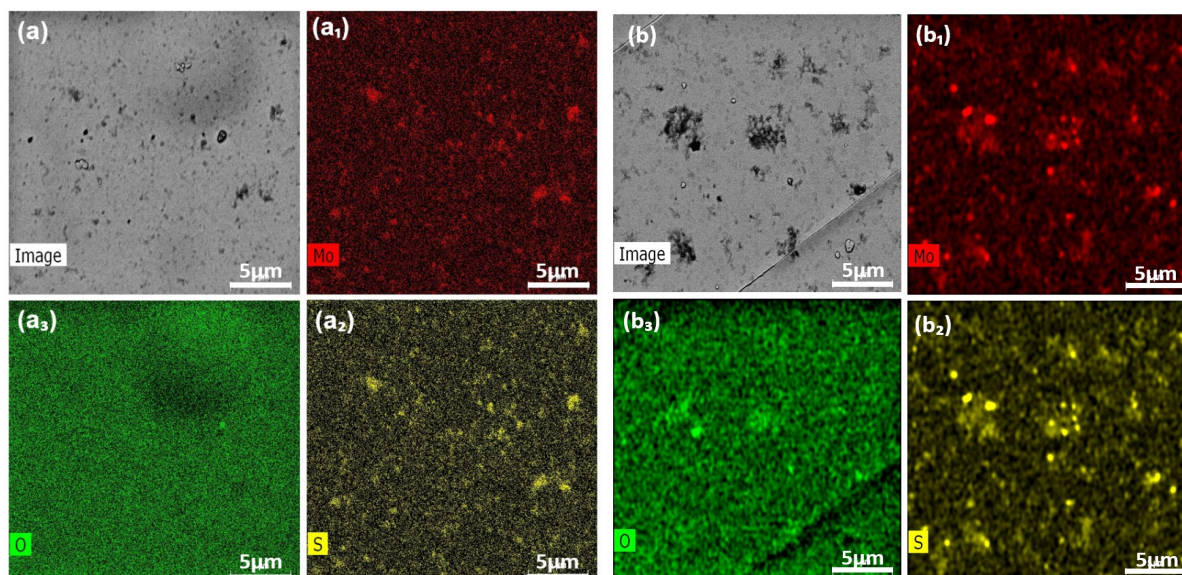


Figure III.7: MEB-EDX image en mode électrons secondaires et cartographie élémentaire de Mo (Rouge), S (Jaune), and O (Vert) pour (a, a₁, a₂ et a₃) MoS₂ avant oxydation (b, b₁, b₂, et b₃) MoS₂ après oxydation (MoO₃:MoS₂)

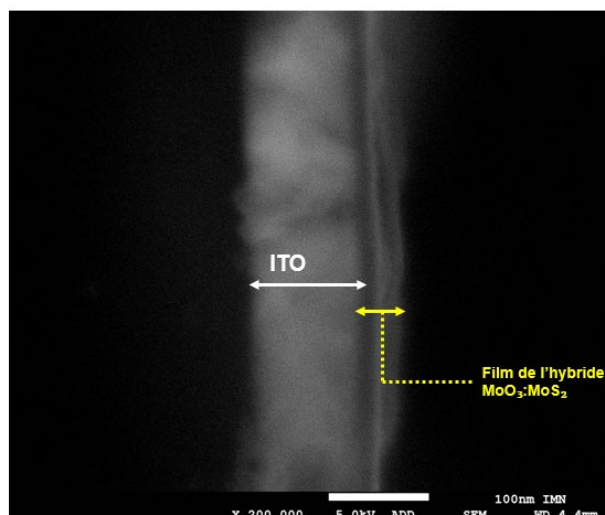


Figure III.8: Visualisation d'une coupe transversale d'une couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$.

IV.3. Etude de l'évolution de la réaction en fonction du temps

Afin de contrôler la composition chimique de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, nous avons suivi l'évolution de la synthèse en fonction de la durée de la réaction.

Le **tableau III.4** donne les pourcentages atomiques de chaque constituant de la couche hybride en fonction de la durée de la réaction. Les valeurs obtenues en fonction de temps, confirment la possibilité de suivre le pourcentage atomique de MoS_2 présent dans l'hybride après oxydation en utilisant une concentration de 3% de H_2O_2 , on passe de 25% après 5 min à 2.5% après 45 min.

Tableau III.4: Evolution du pourcentage atomique des éléments chimiques de la couche hybride en fonction du temps de réaction (H_2O_2 , 3% sous obscurité)

Temps de réaction (min)	MoS_2	MoO_3	MoO_xS_y
5	25	56	19
10	17	60	23
15	5	52	43
30	4	66	30
45	2.5	75	23

A partir de la **figure III.9** et le **tableau III.4**, 60 % de MoO_3 sont produits après 10 min d'oxydation, et 66 % après 30 min, donnant un ratio atomique de $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ de 3,5 et 16, respectivement, donc, le ratio $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ augmente avec le temps de réaction ce qui suggère

qu'il y a une dépendance entre le pourcentage atomique et le temps de la réaction. Le pourcentage atomique de MoS₂ diminue et celui du MoO₃ augmente avec l'augmentation de la durée de la réaction. Le pourcentage atomique de l'alliage MoO_xS_y aussi augmente avec la durée de la réaction jusqu'à une saturation à 15 min de réaction avec un pourcentage atomique maximum de 43%, puis il commence à diminuer avec le temps. En parallèle la quantité de MoO₃ continue à augmenter. Cela indique qu'une fois le seuil atteint, la quantité de MoO_xS_y formée peut se dissocier, en MoO₃ en libérant un sous-produit qui contient le soufre, probablement des ions de sulfates SO₄²⁻. Au regard de ces résultats, la durée de la réaction d'oxydation s'avère un paramètre déterminant dans la composition de la couche hybride. Ce résultat est particulièrement intéressant pour des applications optoélectroniques et notamment dans les cellules photovoltaïques organiques où les performances de MoO₃:MoS₂ comme couche tampon anodique dépendent essentiellement de sa composition en MoO₃ et MoS₂. En effet, les derniers travaux réalisés par notre équipe montrent que la présence d'un pourcentage élevé de MoO₃ d'environ 65 % dans la couche tampon est bénéfique pour améliorer les performances de la cellule OPV lorsque l'hybride MoO₃:MoS₂ est utilisé comme couche tampon anodique [13].

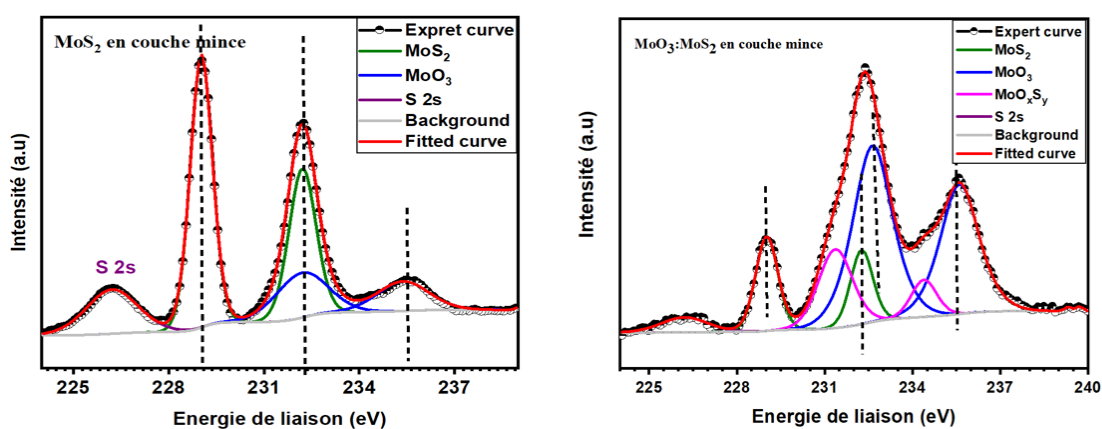


Figure III.9: Spectres d'XPS de Mo3d (a) MoS₂ en couche mince et (b) l'hybride MoO₃:MoS₂ en couche mince après 10 min de réaction

IV.4. Mécanisme de la réaction d'oxydation

L'ensemble des résultats montre que la réaction d'oxydation induit la formation de MoO₃, mais il y a aussi la formation du composé MoO_xS_y. Pour comprendre davantage le processus de réaction, nous examinons les spectres d'XPS de tous les composants de la couche hybride.

D'après les spectres XPS de Mo 3d, le mécanisme d'oxydation se déroule par la substitution des atomes de soufre par des atomes d'oxygène lorsque le MoS₂ réagit avec les radicaux

d'hydroxyle (OH). Les Mo passent ainsi d'une oxydation de +IV (Mo^{4+}) dans le MoS_2 à une oxydation supérieure de +VI (Mo^{6+}) attribuée au MoO_3 [14],[15]. Donc, la conversion de MoS_2 en MoO_3 se fait selon la réaction suivante :



Après la déconvolution des pics Mo 3d, on remarque la présence d'un produit intermédiaire dans la couche hybride qui correspond à l'état d'oxydation Mo^{5+} , comme déjà rapporté par S. Shin et al [16],[17]. Cet état intermédiaire correspond à l'alliage oxysulfure de molybdène MoO_xS_y dû à une substitution incomplète du soufre par l'oxygène. Pour discuter le processus de réaction, les spectres S 2p et O1s du film mince hybride sont présentés sur la **figure III.10**. Nous pouvons remarquer sur le spectre de zone de S 2p, la présence d'un doublet spin-orbite à une énergie de liaison 161 eV et 163 eV correspondant à l'état d'oxydation S^{2-} ce qui confirme également la présence de MoS_2 dans le film hybride [8]. De plus, nous détectons dans la couche de MoS_2 avant oxydation, un pic supplémentaire de faible intensité à une énergie de liaison plus élevée, autour de 169 eV [8],[17]. Ce pic est attribué principalement aux sulfates (SO_4^{2-}) en raison de contamination par l'air de la poudre initiale de MoS_2 , cela est déjà mentionné dans un travail précédent [9]. Ce pic devient dominant à peu près à la même énergie de liaison dans la couche hybride avec l'apparition de l'état d'oxydation Mo^{5+} attribué à l'alliage MoO_xS_y . Cette découverte a également été rapportée dans les publications de S. Ho Song et al, où la présence de MoO_xS_y s'accompagne de l'apparition d'un pic de soufre à une énergie de liaison plus élevée, proche de 169 eV [8]. En se basant sur les spectres Mo 3d et S 2p, la présence de MoO_xS_y est liée à l'association du soufre et du molybdène avec l'oxygène, ce qui signifie que l'environnement d'oxygène dans la couche hybride est composé de Mo et de soufre. Ainsi que la présence de liaisons Mo-O-S observé après la déconvolution du pic donnant le nouvel alliage plutôt que des liaisons O-Mo-S. Un schéma de l'alliage produit au cours du processus est illustré dans la **figure III.12c**. Pour plus de détails, la déconvolution des pics O 1s présentée dans la **figure.III.10 (a. c)** montre la présence de trois types de liaisons pour le MoS_2 oxydé et non oxydé, les deux principales liaisons sont détectées aux énergies de liaison 530 eV, et 532 eV, correspondant à Mo-oxyde (Mo-O), et Métal-peroxo, respectivement. Le métal-peroxo peut être attribué aux liaisons S-O [16]. Le rapport de surface du pic d'oxygène indique que la quantité de liaisons S-O augmente après oxydation de MoS_2 et que le pic S2p à une énergie de liaison plus élevée devient dominant, ce qui confirme la présence d'une petite quantité d'oxyde de soufre libre accompagné du nouveau nanocomposite MoO_xS_y .

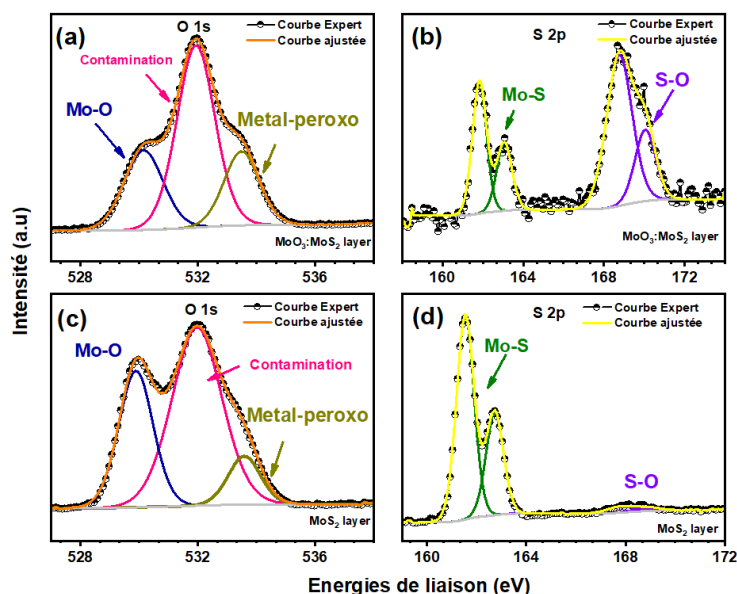


Figure III.10: Spectres de zones de S2p et O1s de (a, b) MoO₃:MoS₂ en couche mince à 10 min de réaction (c, d) MoS₂ en couche

V. Etude des propriétés structurales, optiques et morphologiques de l'hybride

V.1. Résultats des analyses DRX et MET

Tout d'abord, les échantillons sont analysés par DRX pour déterminer la cristallinité de la couche hybride MoO₃:MoS₂. Les diffractogrammes sur la **Figure III.11** des deux couches MoS₂ et MoO₃:MoS₂ présentent un pic faible à 14° correspondant à une structure hexagonale (0 0 2) avec des pics issus du substrat ITO/PET. Cela confirme la structure cristalline du MoS₂ présent dans la couche hybride. L'absence de pics attribués aux MoO₃ ou MoO_xS_y peut être due à la structure amorphe de ces composés.

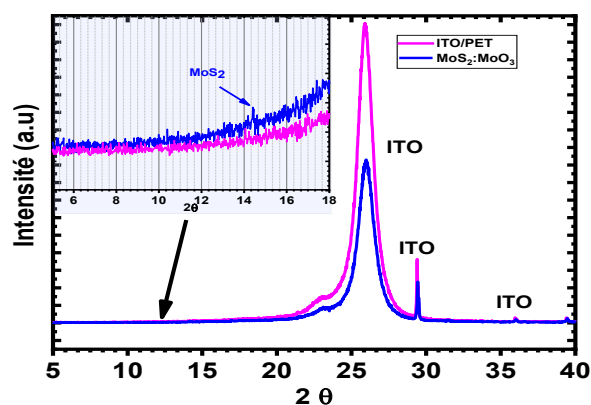


Figure III.11: Diffractogramme de la couche hybride MoO₃:MoS₂

Pour plus de détails, les images MET haute résolution de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ obtenu après 30 min d'oxydation de MoS_2 (Fig III.12) montrent une structure cristalline très ordonnée avec quelques zones désordonnées. En utilisant les modèles FFT (indexés par le logiciel JEMES) et FFT inverse des zones sélectionnées (Fig III.12c-f), nous pouvons confirmer que le contraste de couleur légèrement sombre sous MET (cadre jaune) est attribué à la structure cristalline de MoO_3 avec un espacement de réseau de 0,27 nm, ce qui correspond au plan [1-11]. D'autres zones révèlent la présence d'une structure hexagonale de MoS_2 (cadre orange) avec un paramètre de réseau de 0,31 nm [18],[19]. D'après les FFT (Fig III.12g), les zones désordonnées peuvent être due à la présence d'une phase amorphe qui peut être attribuée correspondre à l'alliage MoO_xS_y comme déjà révélé par les mesures XPS.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que l'oxydation conduit à la formation de nanofeuillets constitués d'une hétérostructure contenant les MoO_3 , MoS_2 et MoO_xS_y .

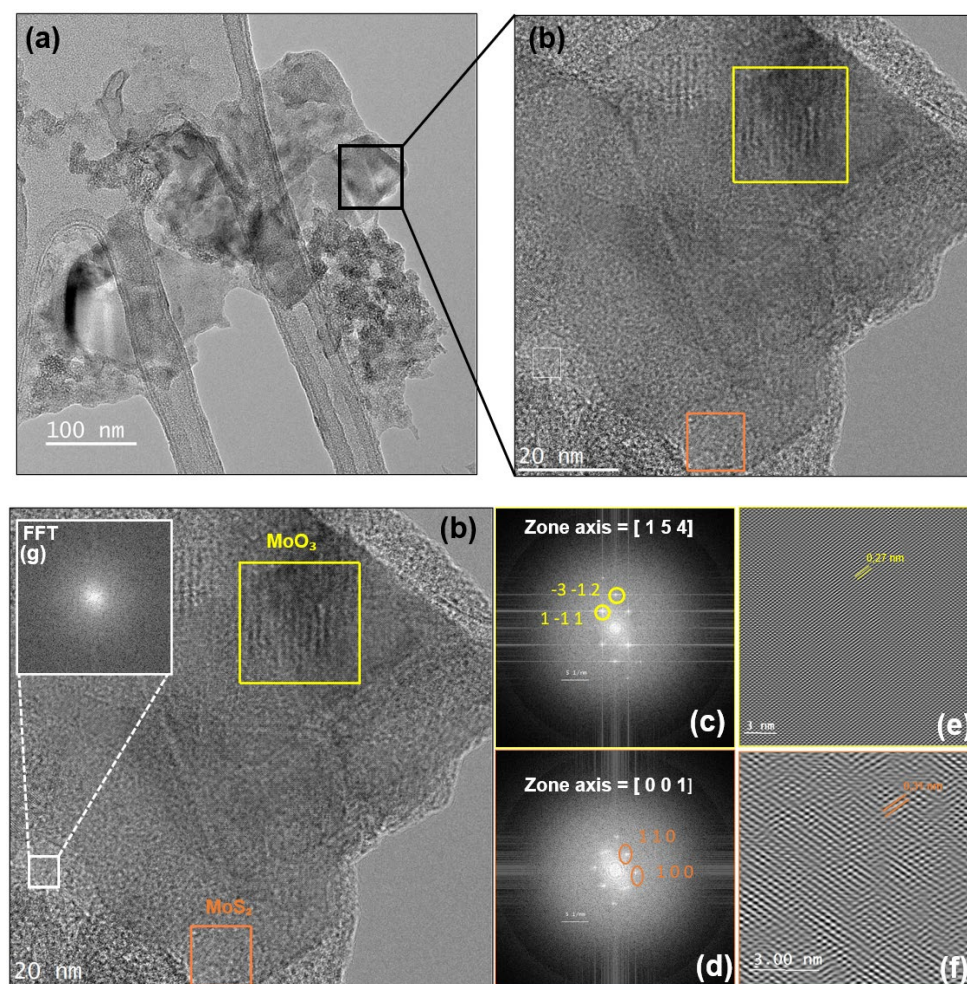


Figure III.12: MET haute résolution de (a,b) nanofeuillets de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, endroits sélectionnés jaune et orange et leurs FFT c, d et FFT-inverses e, f, respectivement.

En se basant sur les résultats du MET et XPS, le processus de synthèse de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ produit lors de l'oxydation des MoS_2 exfolié a été illustré dans la **figure III.13**.

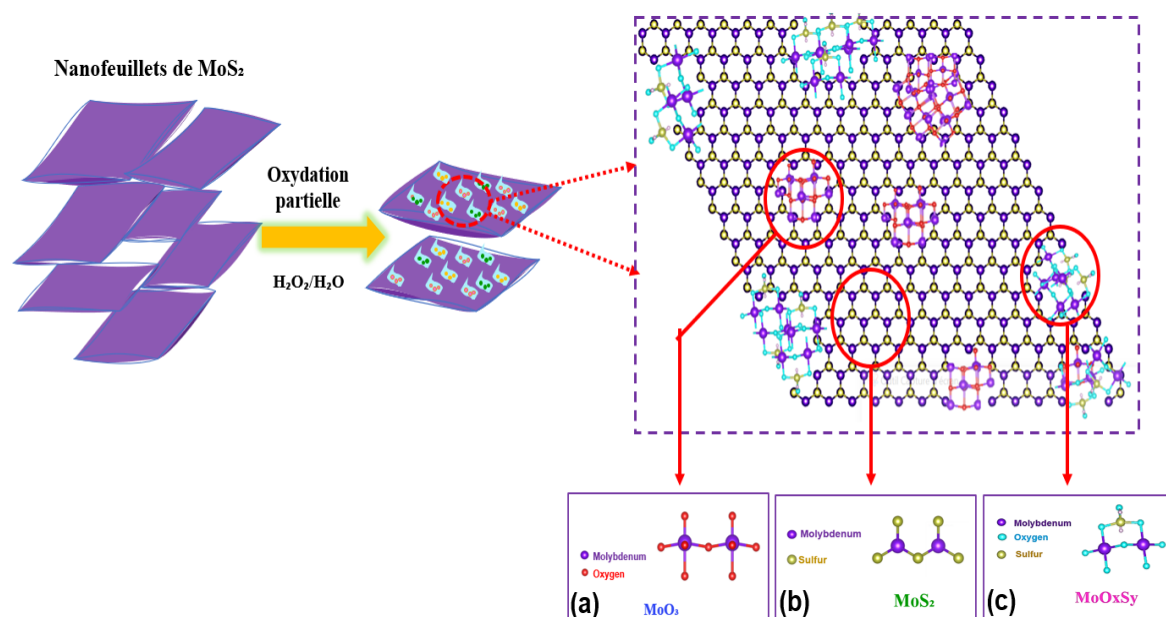


Figure III.13: Schéma simplifié du procédé de synthèse de l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

V.2. Résultats de l'absorption optique de MoS_2 avant et après oxydation

Les spectres d'absorbance du MoS_2 exfolié et de l'hybride après une oxydation de 10 min et 30 min sont présentés sur la **figure III.14**. Comme attendu, les spectres d'absorption de MoS_2 présentent 4 pics qui sont attribués aux transitions excitoniques A, B, C et D (**Tableau III.5**) [20]. La bande interdite estimée est de 1,77 eV pour le MoS_2 exfolié. Cette valeur est proche de celle estimée pour le MoS_2 monocouche (1.8 eV) dans la littérature [102]. Ce qui explique l'efficacité de ce processus d'exfoliation dans ce travail. Par ailleurs, les transitions excitoniques A et B restent invariables, ce qui signifie que le MoS_2 non oxydé demeure très cristallin avec une bonne absorption dans le visible. En outre, dans le proche infrarouge le composé hybride montre deux bandes d'absorption à 959 nm et à 1150 nm, correspondant aux énergies 1,29 eV et 1,07 eV (**Fig III.14**). Ces pics d'absorption situés en dessous de la bande interdite optique peuvent être attribués à un déficit d'oxygène ou à des lacunes d'ions de soufre dues à la présence de MoO_{3-x} et MoO_xS_y comme également constaté par XPS. Cependant, les pics d'absorption s'affaiblissent lorsque la durée de la réaction augmente en raison de la diminution de la densité des lacunes d'oxygène [21].

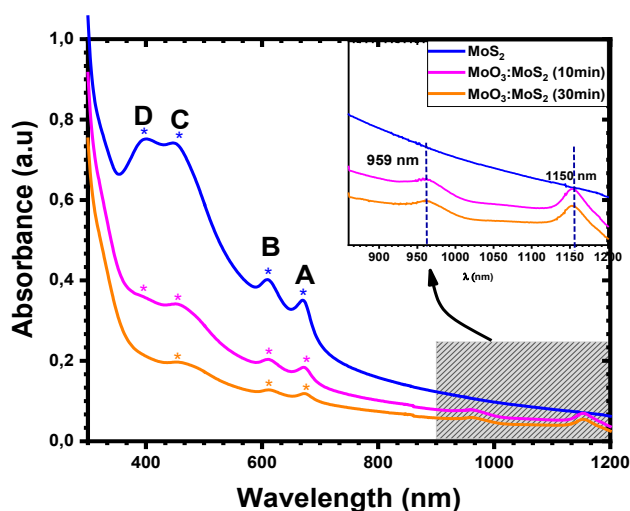


Figure III.14: Spectre d'absorbance de MoS₂ exfolié (courbe bleue) et de la dispersion de MoO₃:MoS₂ en fonction de la durée de la réaction 10 min (courbe rose), 30 min (courbe orange)

Tableau III. 5: Positions des pics excitoniques

Transition excitonique (nm)	MoS ₂	MoO ₃ :MoS ₂	
	Exfolié	10 min	30 min
A	670	673	673
B	607	610	610
C	448	454	454
D	398	398	----

Les mesures de la bande interdite, à $1,77 \text{ eV} \pm 0,02$ pour le MoS₂ et le MoS₂ oxydé à partir des spectres d'absorption, sont incertaines. Cependant, la présence de défauts sous la bande interdite due à la présence de MoO_{3-x} et MoO_xS_y peut améliorer l'extraction des trous lorsque l'hybride est appliquée comme HTL dans les cellules solaires [22]. Dans la littérature, la bande interdite du MoS₂ peut varier après son oxydation en fonction du pourcentage atomique de MoO_xS_y ; il a été constaté que la bande interdite s'étendait dans le domaine visible lorsque la quantité de MoO_xS_y augmentait. Quand le MoO_xS_y atteint 50 at.% il induit une augmentation de la bande interdite de 0.25 eV prouvant que la modulation de la bande interdite est possible en contrôlant la quantité de MoO_xS_y. Ainsi, cela montre que la présence du composite MoO_xS_y peut être efficace pour atteindre une large bande interdite [8].

V.3. Analyse par AFM : Application de l'hybride MoO₃:MoS₂

Pour obtenir une idée sur l'application des couches minces de MoS₂ et de l'hybride MoO₃:MoS₂, nous avons examiné la surface des échantillons par microscopie à force atomique (AFM).

D'après les images AFM de la surface des couches élaborées par centrifugation (Fig III.14), on observe clairement que la surface de MoS₂ déposé sur l'ITO présente des grains distribués sur toute la surface de la couche ce qui donne une rugosité très élevée de 18 nm par rapport à celle obtenue avec une surface d'ITO seulement. En revanche, la surface apparait homogène ce qui est confirmé par le profil de la rugosité et la distribution de la taille des feuillettes visualisées par MEB.

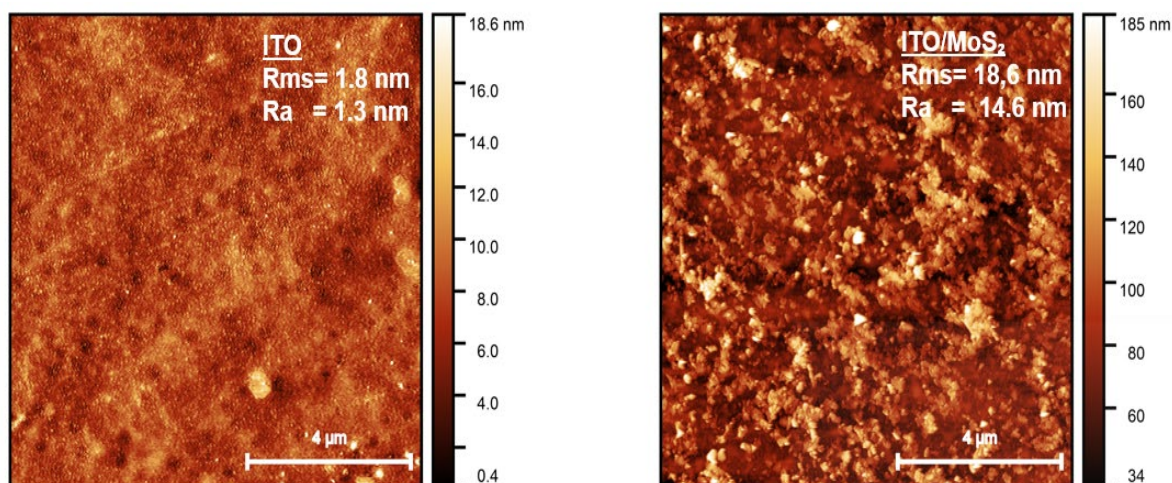


Figure III.15: Images AFM 2D obtenues pour l'ITO et la couche MoS₂ sur une surface de 10 x 10 µm²

Après l'oxydation de MoS₂, l'analyse par AFM montre que la rugosité de la surface est diminuée de 3 nm par rapport à celle de la couche de MoS₂, mais elle reste toujours élevée en comparaison avec la rugosité de l'ITO (Fig III.15 et 16). De plus, selon les topographies 2D et 3D présentées sur la figure III.15, on observe des zones sombres sur les surfaces de la couche hybride. Celles-ci correspondent à des pores comme montré dans le profil (Fig III.15) ayant une profondeur de vallée de profil maximale de 27 nm et une hauteur maximale du profil de 46 nm, ce qui est proche de la valeur de l'épaisseur mesurée par MEB (Fig III.8). Malgré la surface poreuse du film hybride MoO₃:MoS₂, sa croissance reste homogène selon la coupe transversale obtenue par MEB (Fig III.8).

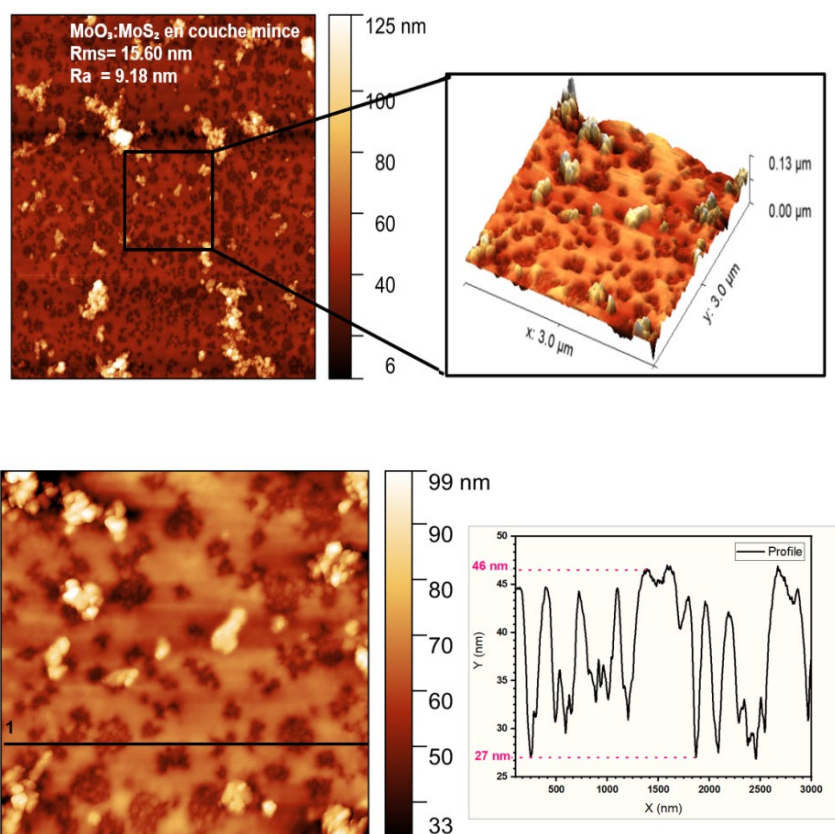


Figure III.16: Images AFM 2D (10 x 10 μm^2), 3D et 2D (3 x 3 μm^2) et le profil de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

Ces résultats montrent que malgré la rugosité élevée des échantillons, la surface reste homogène pour les deux couches comme le prouve les analyses MEB. Cela confirme le potentiel de dépôt par centrifugation des suspensions aqueuses. Cette technique reste très originale pour le dépôt des suspensions en couche mince, et a été déjà utilisée à grande échelle pour l'élaboration de pérovskite en couche mince [23]. Les caractéristiques morphologiques des couches obtenues par AFM montrent la possibilité de les utiliser dans les batteries en lithium [24],[14].

D'autre part, la rugosité et l'épaisseur élevées des couches obtenues limite leur application dans les cellules solaires organiques. Nous savons que pour des applications comme couches tampons, l'épaisseur reste un paramètre critique pour assurer un bon contact entre l'électrode et la couche active. En général, l'épaisseur des couches tampons ne doit pas dépasser 10 nm. La morphologie de la surface est également un paramètre déterminant, on prend le cas de la rugosité de la surface qui doit être faible avec un taux de couverture élevé des substrats d'ITO afin d'éviter les fuites de courants à l'interface ITO/couche active [25]. Tout cela, nous indique la nécessité d'améliorer les propriétés morphologiques des deux couches MoS_2 et l'hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Pour cela, nous revenons tout d'abord au processus d'exfoliation/ centrifugation

dont les paramètres, comme la durée d'exfoliation, la force ultrasonique et la vitesse de centrifugation, nécessitent une optimisation pour obtenir des dispersions homogènes des monofeuillets de MoS₂ afin d'éviter les gros agrégats. De plus, l'optimisation de ces paramètres facilitera le contrôle de l'épaisseur. Cette dernière peut être également optimisée par le contrôle de la vitesse de dépôt, le temps et le facteur de dilution de la dispersion à déposer pour améliorer le dépôt que ce soit par centrifugeuse ou par une autre méthode. Notons que, le dépôt par spin coating a été testé pour nos échantillons. Malheureusement, cette technique ne nous a pas permis d'obtenir un taux de couverture de substrats élevé en comparaison avec le dépôt par centrifugation qui nous a donné une couverture entière du substrat d'ITO.

VI. Conclusion

En conclusion, nous avons rapporté une voie de synthèse facile pour préparer une couche hybride MoO₃:MoS₂ via l'exfoliation et l'oxydation partielle de MoS₂ à température ambiante. Avant l'étude des propriétés de la couche hybride, la première partie a été consacrée à l'oxydation partielle de la nanopoudre de MoS₂ où nous avons constaté que la réaction peut être contrôlée efficacement dans l'obscurité. L'homogénéité de la taille des grains est nécessaire pour obtenir une reproductibilité élevée des résultats. Pour surmonter les résultats non homogènes, la deuxième partie a été dédiée à l'exfoliation en phase liquide pour contrôler l'homogénéité de la taille des grains, et donc les propriétés morphologiques, optiques et structurales du MoS₂ et de la couche hybride MoO₃:MoS₂.

Dans le présent travail, une méthode originale d'exfoliation en phase liquide (LPE) a été réalisée dans de l'eau pure comme solvant, l'utilisation de l'eau est bénéfique non seulement pour des applications industrielles et commerciales rentables, mais facilite également la synthèse de l'hybride via l'oxydation du MoS₂. Un mécanisme de croissance possible de la couche mince MoS₂, MoO₃:MoS₂ a été obtenu en utilisant la méthode de dépôt par centrifugation.

Les analyses par XPS ont révélé la présence des trois composés MoO₃, MoS₂ et le MoO_xS_y, cette hétérostructure a également été confirmée par les analyses de la microscopie électronique en transmission à haute résolution MET-HR. D'après l'étude de l'évolution de la réaction, nous avons constaté que le pourcentage atomique de chaque composant dépend de la durée de la réaction. Le pourcentage atomique de MoO₃ peut dépasser 60% et la présence de l'alliage MoO_xS_y dans la couche hybride justifie la possibilité d'utiliser cet hybride pour de nombreuses

applications potentielles, en particulier les cellules solaires, les batteries en lithium et la catalyse.

Pour finir, la morphologie de la surface étudiée par AFM a montré que les surfaces sont rugueuses voire poreuses pour la couche hybride et l'épaisseur obtenue est supérieure à 40 nm ce qui ne permet pas de les appliquer directement comme couche tampon et une optimisation approfondie des paramètres de synthèse tels que les paramètres d'exfoliation et de dépôt par centrifugation sont nécessaires. D'autre part, l'hybride obtenu pourrait être appliqué dans les batteries en lithium comme séparateur dans les batteries en lithium.

Références bibliographies

- [1]: A.A. Bortoti, A. de F. Gavanski, Y.R. Velazquez, A. Galli, E.G. de Castro, Facile and low cost oxidative conversion of MoS₂ in α -MoO₃ : Synthesis, characterization and application, *J. Solid State Chem.* 252 (2017) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.006>.
- [2]: Z. Yin, X. Zhang, Y. Cai, J. Chen, J.I. Wong, Y.-Y. Tay, J. Chai, J. Wu, Z. Zeng, B. Zheng, H.Y. Yang, H. Zhang, Preparation of MoS₂-MoO₃ Hybrid Nanomaterials for Light-Emitting Diodes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/anie.201402935>.
- [3]: M.-J. Hwang, S.W. Han, T.-B. Nguyen, S.C. Hong, K.-S. Ryu, Preparation of MoO₃/MoS₂/TiO₂ Composites for Catalytic Degradation of Methylene Blue, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 5884–5891. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6302>.
- [4]: X. Yang, W. Fu, W. Liu, J. Hong, Y. Cai, C. Jin, M. Xu, H. Wang, D. Yang, H. Chen, Engineering crystalline structures of two-dimensional MoS₂ sheets for high-performance organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 7727–7733. <https://doi.org/10.1039/C4TA01336K>.
- [5] : S. Singh, A. Guleria, N. Singh, S. Sharma, Highly responsive room-temperature ammonia sensing properties of MoS₂/MoO₃ nano-composite, *Mater. Today Proc.* (2021) 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.574>
- [6] : J. Yun, Y. Noh, C.-H. Lee, S. Na, S. Lee, S.M. Jo, H. Joh, D. Kim, Exfoliated and Partially Oxidized MoS₂ Nanosheets by One-Pot Reaction for Efficient and Stable Organic Solar Cells, *Small.* 10 (2014) 2319–2324. <https://doi.org/10.1002/sml.201303648>
- [7]: Y. Zhang, W. Yu, X. Zhai, Z. Liu, L. Su, X. Teng, G. Fu, The effect of oxygen pretreatment at hetero-interface on the photovoltaic properties of MoS₂/Si heterojunction solar cells, *J. Alloys Compd.* 803 (2019) 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.022>.
- [8] : S.H. Song, B.H. Kim, D.-H. Choe, J. Kim, D.C. Kim, D.J. Lee, J.M. Kim, K.J. Chang, S. Jeon, Bandgap Widening of Phase Quilted, 2D MoS₂ by Oxidative Intercalation, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3152–3158. <https://doi.org/10.1002/adma.201500649>.
- [9] : P. Afanasiev, C. Lorentz, Oxidation of Nanodispersed MoS₂ in Ambient Air: The Products and the Mechanistic Steps, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 7486–7494. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01682>.
- [10] : L. Dong, S. Lin, L. Yang, J. Zhang, C. Yang, D. Yang, H. Lu, Spontaneous exfoliation and tailoring of MoS₂ in mixed solvents, *Chem. Commun.* 50 (2014) 15936–15939. <https://doi.org/10.1039/C4CC07238C>.
- [11] : H. Ma, Z. Shen, S. Ben, Understanding the exfoliation and dispersion of MoS₂ nanosheets in pure water, *J. Colloid Interface Sci.* 517 (2018) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.013>.
- [12]: S. Walia, S. Balendhran, Y. Wang, R. Ab Kadir, A. Sabirin Zoolfakar, P. Atkin, J. Zhen Ou, S. Sriram, K. Kalantar-zadeh, M. Bhaskaran, Characterization of metal contacts for two-dimensional MoS₂ nanoflakes, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 232105. <https://doi.org/10.1063/1.4840317>.
- [13]: H. Ftouhi, H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, M. Addou, L. Cattin, S.K. Srivastava, A. Amara, U. Badji, M. Annaba, M. Guilloux-viry, Low temperature synthesis of MoS₂ and MoO₃ : MoS₂ hybrid thin films via the use of an original hybrid sulfidation technique, *Surfaces and Interfaces.* (n.d.).

- [14]: D. Lei, W. Shang, X. Zhang, Y. Li, S. Qiao, Y. Zhong, X. Deng, X. Shi, Q. Zhang, C. Hao, X. Song, F. Zhang, Facile Synthesis of Heterostructured MoS₂–MoO₃ Nanosheets with Active Electrocatalytic Sites for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Nano*. 15 (2021) 20478–20488. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09007>.
- [15]: D. Mandal, P. Routh, A.K. Nandi, Quantum-Dot-Mediated Controlled Synthesis of Dual Oxides of Molybdenum from MoS₂ : Quantification of Supercapacitor Efficacy, *Chem. - An Asian J.* 13 (2018) 3871–3884. <https://doi.org/10.1002/asia.201801173>.
- [16]: N. Iqbal, I. Khan, A. Ali, A. Qurashi, A sustainable molybdenum oxysulphide-cobalt phosphate photocatalyst for effectual solar-driven water splitting, *J. Adv. Res.* 36 (2022) 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2021.08.006>.
- [17]: S. Shin, Z. Jin, S.-Y. Ham, S. Lee, D.-S. Shin, Y.-S. Min, Effect of oxygen incorporation in amorphous molybdenum sulfide on electrochemical hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.188>.
- [18]: L. Muscuso, S. Cravanzola, F. Cesano, D. Scarano, A. Zecchina, Optical, Vibrational, and Structural Properties of MoS₂ Nanoparticles Obtained by Exfoliation and Fragmentation via Ultrasound Cavitation in Isopropyl Alcohol, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 3791–3801. <https://doi.org/10.1021/jp511973k>.
- [19]: Y. Shi, H. Li, J.I. Wong, X. Zhang, Y. Wang, H. Song, H.Y. Yang, MoS₂ Surface Structure Tailoring via Carbonaceous Promoter, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10378. <https://doi.org/10.1038/srep10378>.
- [20]: J.N. Coleman, M. Lotya, A. O’Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* (80-.). 331 (2011) 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- [21]: A.L. Fernandes Cauduro, Z.E. Fabrim, M. Ahmadpour, P.F.P. Fichtner, S. Hassing, H.-G. Rubahn, M. Madsen, Tuning the optoelectronic properties of amorphous MoO_x films by reactive sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 202101. <https://doi.org/10.1063/1.4921367>.
- [22]: F. Martinez-Rojas, M. Hssein, Z. El Jouad, F. Armijo, L. Cattin, G. Louarn, N. Stephant, M.A. del Valle, M. Addou, J.P. Soto, J.C. Bernède, Mo(S_xO_y) thin films deposited by electrochemistry for application in organic photovoltaic cells, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.021>.
- [23]: C.G. Lu, X.F. Hu, S.H. Xu, H.G. Liu, J.K. Xu, Y.P. Cui, C.L. Wang, A simple multiple centrifugation method for large-area homogeneous perovskite CsPbBr₃ films with optical lasing, *RSC Adv.* 10 (2020) 25480–25486. <https://doi.org/10.1039/d0ra04259e>.
- [24]: E.M. Shembel, R.D. Apostolova, V.P. Tsyachnyi, I. V. Kirsanova, Thin-layer electrolytic molybdenum oxydisulfides for cathodes of lithium batteries, *Russ. J. Electrochem.* 41 (2005) 1305–1315. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0219-4>.
- [25]: Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, X. Zheng, E. Yarali, A. Seitzkhan, O.M. Bakr, A. El-Labban, U. Schwingenschlögl, V. Tung, I. McCulloch, F. Laquai, T.D. Anthopoulos, 17% Efficient Organic Solar Cells Based on Liquid Exfoliated WS₂ as a Replacement for PEDOT:PSS, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1902965. <https://doi.org/10.1002/adma.201902965>.

Chapitre IV: Amélioration des cellules PHJ-inverses à l'aide de l'introduction de la couche hybride bloqueuse des excitons

KI/Alq₃

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la couche tampon hybride KI/Alq₃ sur les performances de la cellule PHJ-inverse à base du C₆₀/CuPc en tant que couche active. La structure de la cellule est ITO/EBL/C₆₀/CuPc/MoO₃/Al (Fig IV. 1).

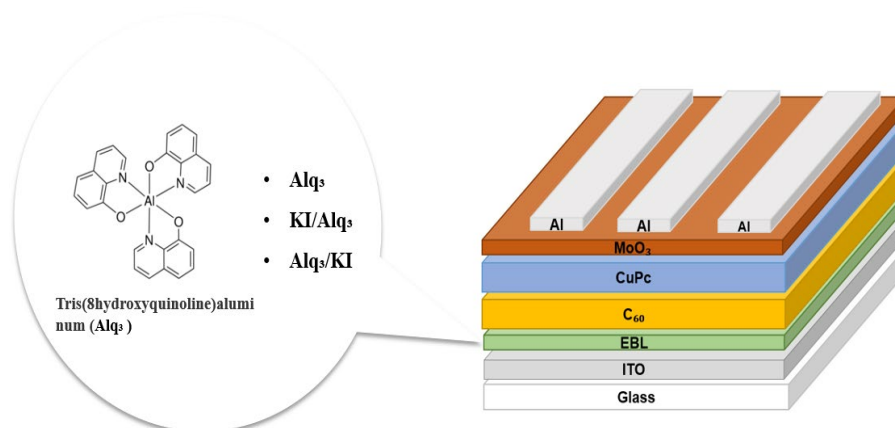


Figure IV. 1 : Structure de la cellule PHJ-inverse étudiée

L'utilisation de la combinaison KI/Alq₃ a pour objectif d'améliorer les performances de la cellule en améliorant l'extraction d'électrons du C₆₀ (accepteur d'électron) et par conséquent l'alignement des niveaux d'énergies entre la LUMO de l'accepteur et le travail d'extraction de la cathode en utilisant l'iodure de potassium (KI), tandis que l'Alq₃ conserve ses propriétés en tant que couche bloqueuse d'excitons efficace. La motivation concernant le choix d'utiliser un hybride comme couche bloqueuse d'excitons est présentée dans le chapitre. I section IV « couche tampon cathodique ».

Le choix de l'iodure de potassium KI est motivé par les bons résultats obtenus dans notre laboratoire lors de l'utilisation du Potassium (K) comme dopant introduit dans la couche EBL dans une cellule inverse à base de SubPc comme donneur [1]. D'autre part, le KI est plus facile à gérer que le K pur qui a une plus grande sensibilité à l'oxydation. Le KI est souvent utilisé comme additif dans les cellules solaires à pérovskite. L'utilisation d'une petite quantité de KI

peut améliorer la cristallinité et réduire les défauts de la pérovskite ce qui améliore les performances de la cellule [2]. Toujours dans les cellules à pérovskite, Tang et al ont démontré que l'introduction de KI peut modifier l'alignement de la structure de bande, et réduire la barrière de collection des électrons [3].

Au cours de notre étude, nous montrons l'amélioration des performances de la cellule inverse suite à l'introduction de KI à l'interface ITO/Alq₃, grâce au fait que le K diffuse dans la couche d'Alq₃. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux obtenus dans le cas de l'insertion de KI à l'interface Alq₃/C₆₀ aussi bien qu'avec ceux des cellules n'utilisant qu'une couche tampon simple d'Alq₃.

II. Etude de l'effet de l'épaisseur de KI

Après l'optimisation de la cellule de référence dont la structure ITO/ EBL/C60 (40 nm) /CuPc (30 nm) / MoO₃ (6 nm) /Al en utilisant Alq₃ seul comme EBL, plusieurs cellules ont été réalisées pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche mince d'iodure de potassium (KI) sur les performances des cellules avec les couches tampons KI/Alq₃ et Alq₃/KI.

II.1. Caractéristiques courant-tension (I-V)

La **figure IV.2** représente les courbes courant-tension (J-V) des cellules élaborées avec et sans iodure de potassium. Les paramètres photovoltaïques, le rendement de la cellule (η), la tension en circuit ouvert (Voc), la densité de courant (Jsc), la résistance série (Rs) et la résistance shunt (Rsh) sont résumés dans le **tableau IV. 1**.

II.1.1. Couche tampon KI/Alq₃

D'après les résultats présentés dans la **Figure IV.2** et le **Tableau IV.1**, nous constatons que les performances des cellules s'améliorent de manière significative lorsqu'une couche de KI est introduite à l'interface ITO/Alq₃. Le meilleur rendement de la cellule de 2,2% est obtenu en utilisant KI/Alq₃ comme couche bloqueuse d'excitons (EBL) où l'épaisseur de KI n'est que de 1 nm. La Voc = 0,54 V et Jsc = 8,03 mA/cm², sont significativement améliorés par rapport à la cellule de référence qui a une Voc = 0,40 V, et un Jsc= 6,73 mA/cm². Le rendement de la cellule référence étant de 1,40%, et celle de la cellule avec KI/Alq₃ comme EBL est de 2,2%, ceci correspond à une amélioration de 36%.

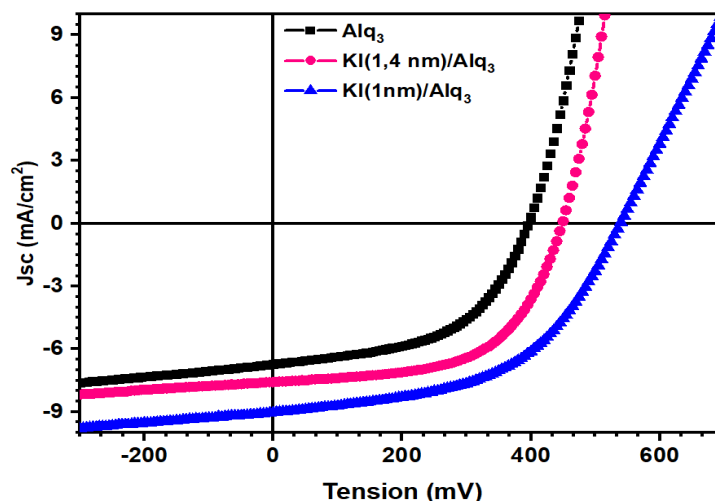


Figure IV.2: Caractéristique I-V de la cellule PHJ-inverse avec la couche EBL hybride KI/Alq₃

Tableau IV.1: Paramètres photovoltaïques obtenus pour des cellules OPV-PHJs inverses avec différents EBL

EBL	Epaisseur de KI (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
Alq ₃	0	0.40	6.73	52.5	1.40	3	350
KI/Alq ₃	1	0.54	8.03	51	2.2	14	380
	1.4	0.45	7.58	58	1.97	2.2	520
Alq ₃ /KI	0.2	0.40	6.7	55	1.48	3.70	1000
	1.6	0.42	6.13	50	1.41	4.5	340

Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de KI à 1.4 nm, nous obtenons aussi de bons résultats. Nous pouvons voir clairement une forte augmentation du Facteur de Forme (FF) à 58% due à la diminution de la résistance série (2.2 Ω), qui est inversement proportionnelle à la pente J (V) au point Voc. La diminution de la résistance série peut être attribuée à l'absence des pièges aux interfaces électrodes/ matériau organique. Cependant, le Voc est réduit ce qui induit une diminution du rendement de 2.2% avec 1nm de KI à 1.97% avec 1.4 nm de KI

II.1.2. Couche tampon Alq₃/ KI

La couche KI est également introduite à l'interface Alq₃/C₆₀, les résultats I-V et la variation des paramètres photovoltaïques avec l'épaisseur sont présentés dans la **figure IV.3** et le **tableau IV.1** respectivement.

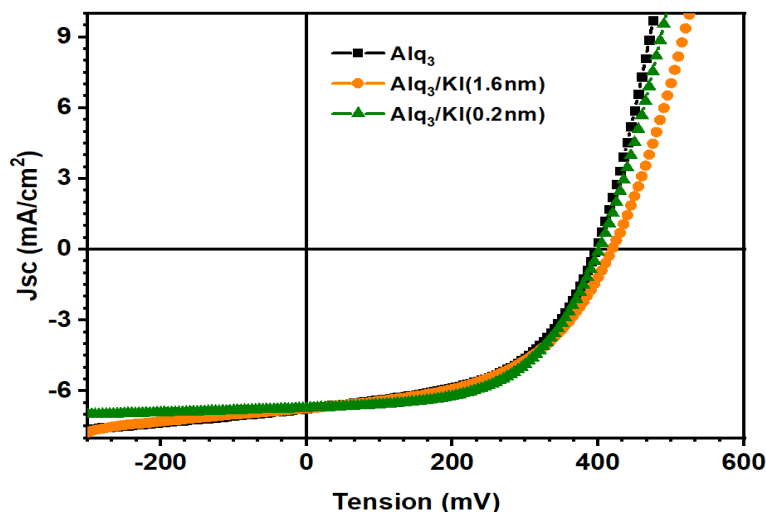


Figure IV.3: Caractéristique I-V de la cellule PHJ-inverse avec la couche hybride Alq₃/KI

En général, lorsque le KI est inséré entre l'Alq₃ et la couche active (C₆₀), les résultats obtenus pour les deux cellules en utilisant KI avec une épaisseur de 1.6 nm ou 0.2 nm ont des rendements de 1.41% et 1.48%, respectivement. Ce qui reste similaire à la cellule de référence. Cela indique que le KI introduit à l'interface Alq₃/C₆₀ n'affecte pas de manière significative le rendement de la cellule inverse.

III. Etude du rendement quantique externe (EQE)

La cellule avec KI/Alq₃ comme EBL donne une valeur de Jsc plus élevée que celle sans KI. Pour comprendre l'origine de l'amélioration de Jsc, nous avons mesuré le rendement quantique externe (EQE). La mesure de l'EQE est extrêmement importante pour l'évaluation de la cellule. Cette mesure est complémentaire de celle du rendement de conversion de puissance. L'EQE est défini comme le rapport du nombre d'électrons collectés par la cellule photovoltaïque au nombre de photons incidents [4].

D'après les spectres EQE présentés dans la **Figure IV.4a**, les deux cellules présentent deux domaines de photo-réponses dans la région du visible : une photo-réponse située entre 500 nm et 800 nm, et une autre située en dessous de 500 nm. Comme on le sait, le spectre EQE dépend largement de l'absorption de la couche photoactive. Ainsi, par comparaison avec les spectres d'absorption illustrés dans la **figure IV.4b**, nous pouvons attribuer la première photo-réponse à la contribution de CuPc, tandis que la seconde correspond à la contribution de CuPc et C₆₀, montrant que les deux couches contribuent à la génération de photocourant. De plus, le signal EQE de la cellule inverse avec l'hybride EBL KI(1nm) /Alq₃ est augmenté sur l'ensemble des longueurs d'onde dans le visible par rapport à la cellule sans couche mince de KI. De même,

l'absorption totale mesurée de la couche active est légèrement augmentée dans la région de longueur d'onde de 550 nm à 850 nm lorsque la couche mince de KI est introduite (Fig IV. 12), ceci est cohérent avec l'amélioration de l'EQE. Nous pouvons conclure que l'augmentation de l'EQE corrobore l'amélioration de J_{sc} de la cellule avec KI/Alq₃ comme EBL.

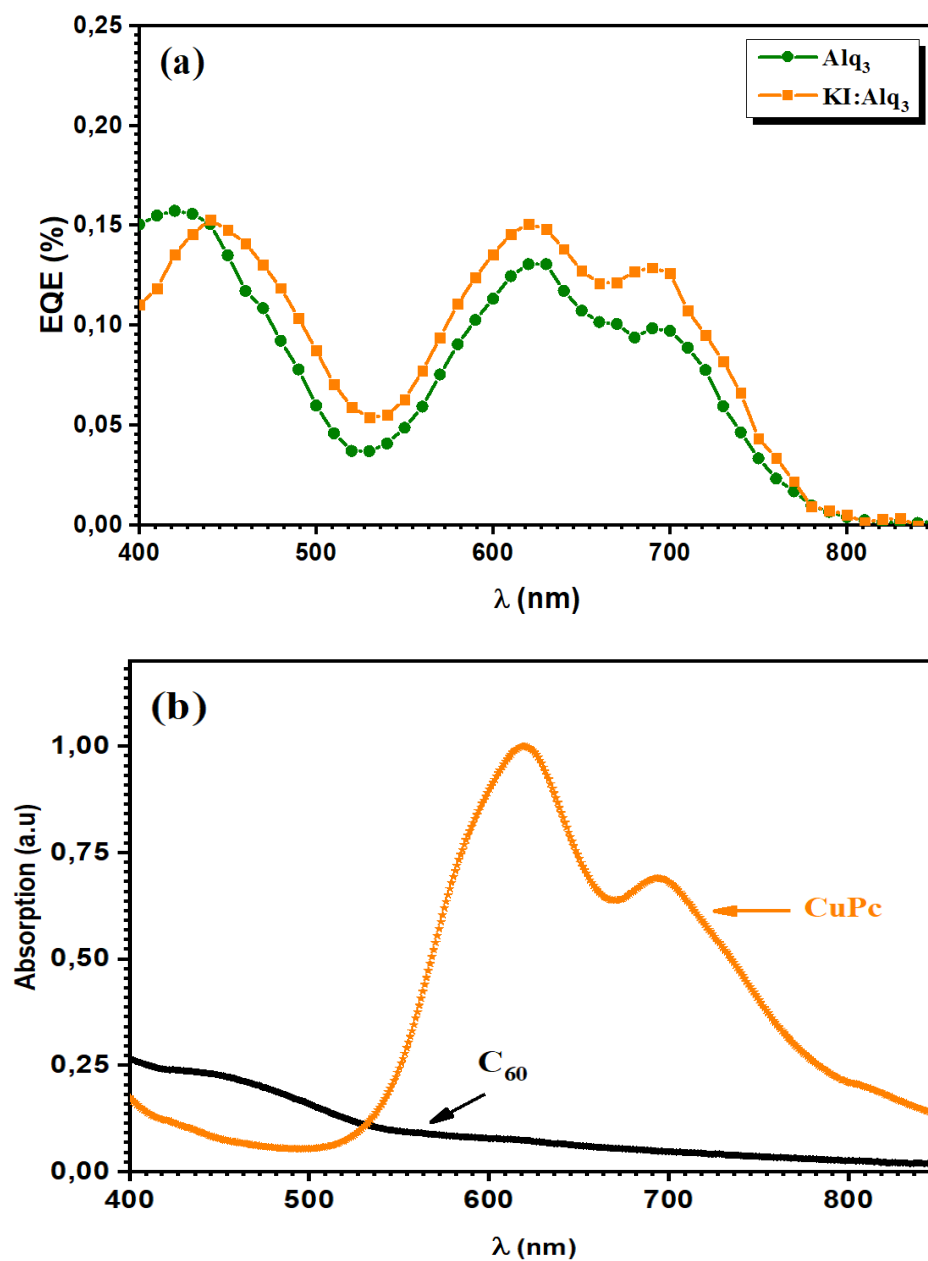


Figure IV.4: (a) Spectres d'EQE de la cellule PHJ-inverse avec KI/Alq₃, et Alq₃ seul comme couche tampon cathodique (b) spectre d'absorption de C₆₀ et CuPc

IV. Résultats de la caractérisation par AFM et XPS

Afin de comprendre l'amélioration observée dans le cas de la cellule utilisant KI (1 nm) /Alq₃ comme EBL, nous effectuons une caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM), ainsi qu'une analyse chimique de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [5].

IV.1. Caractérisation morphologique par AFM

La morphologie de la surface des EBLs utilisés est examinée à l'aide des mesures AFM. Les **figures IV.5 a et b** représentent les images topographiques bidimensionnelles d'AFM. D'après ces images, la surface de la couche d'Alq₃ déposée sur ITO/KI est lisse et plus homogène par rapport à la surface de la couche Alq₃ déposée sur l'ITO seulement. La rugosité (rms) de la surface de l'Alq₃ a légèrement diminué, de 1,44 nm à 0,757 nm, lorsqu'une couche de KI de 1 nm est introduite. La rugosité (Rms) et la rugosité moyenne (Ra) sont indiquées dans **le tableau IV.2**. Une surface lisse peut être considérée comme ayant un effet bénéfique pour minimiser les recombinaisons de charges aux interfaces ITO/C₆₀ [6].

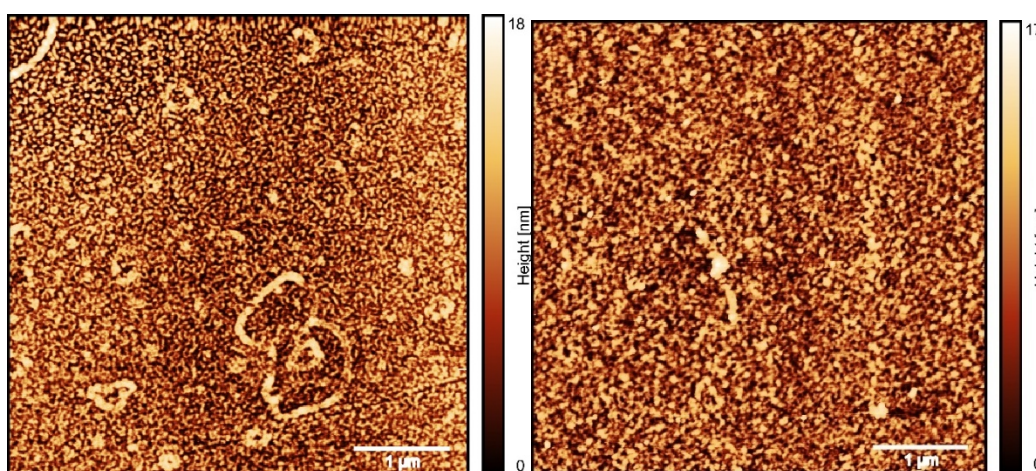


Figure IV.5: Images 2D de l'AFM (5µm x 5µm) (a) ITO/Alq₃ et (b) ITO/KI/Alq₃

Tableau IV.2 : Rms et Ra de la surface ITO/EBLs où EBLs= Alq₃ ou KI/Alq₃

EBLs	Surface (5µm x 5µm)		Surface (10µm x 10µm)	
	RMS (nm)	Ra (nm)	RMS (nm)	Ra (nm)
Alq ₃	1.694	1.379	1.44	1.144
KI/Alq ₃	0.764	0.556	0.757	0.562

IV.2. Résultats de l'analyse XPS

L'analyse XPS est réalisée pour étudier l'effet du KI sur la couche mince Alq₃. La **figure IV.6** montre le spectre large de la couche KI (1 nm) /Alq₃ (9 nm) déposée sur l'ITO. A partir de ce spectre, nous constatons qu'aucun signal ne peut être attribué à l'iode (figure insérée sur la **Fig IV. 6**) ce qui montre qu'il y a une décomposition de KI pendant le processus de dépôt. La **figure IV.7** représente les spectres de zones du carbone où le signal de doublet K2p est apparu à des énergies de liaison de 295,4 eV et 292,6 eV. Plus intéressant, le signal de N 1s est situé à une énergie de liaison de 399.3 eV comme on peut le remarquer sur la **figure IV.8a**. En présence de K, ce signal est décalé de 0.3 eV [7],[8], après un ajustement Gaussien-Lorentzien un autre pic (A) est observé à une faible énergie de liaison de 397,9 eV (**Fig IV.8b**). Comme déjà rapporté par Lee et al, le pic N1s est attribué à l'atome N dans la liaison C=N-C du cycle pyridyle et le pic détecté à faible énergie de liaison, ici on le nomme pic (A), est attribué à l'environnement perturbé autour des atomes de N du cycle pyridyle dans la molécule Alq₃, perturbation qui est générée par les atomes de K, de sorte que l'angle de la liaison C=N-C se modifie [7]. D'après cette analyse, nous pouvons confirmer que le K diffuse dans l'Alq₃, ce qui crée une interaction chimique entre les molécules de K et Alq₃.

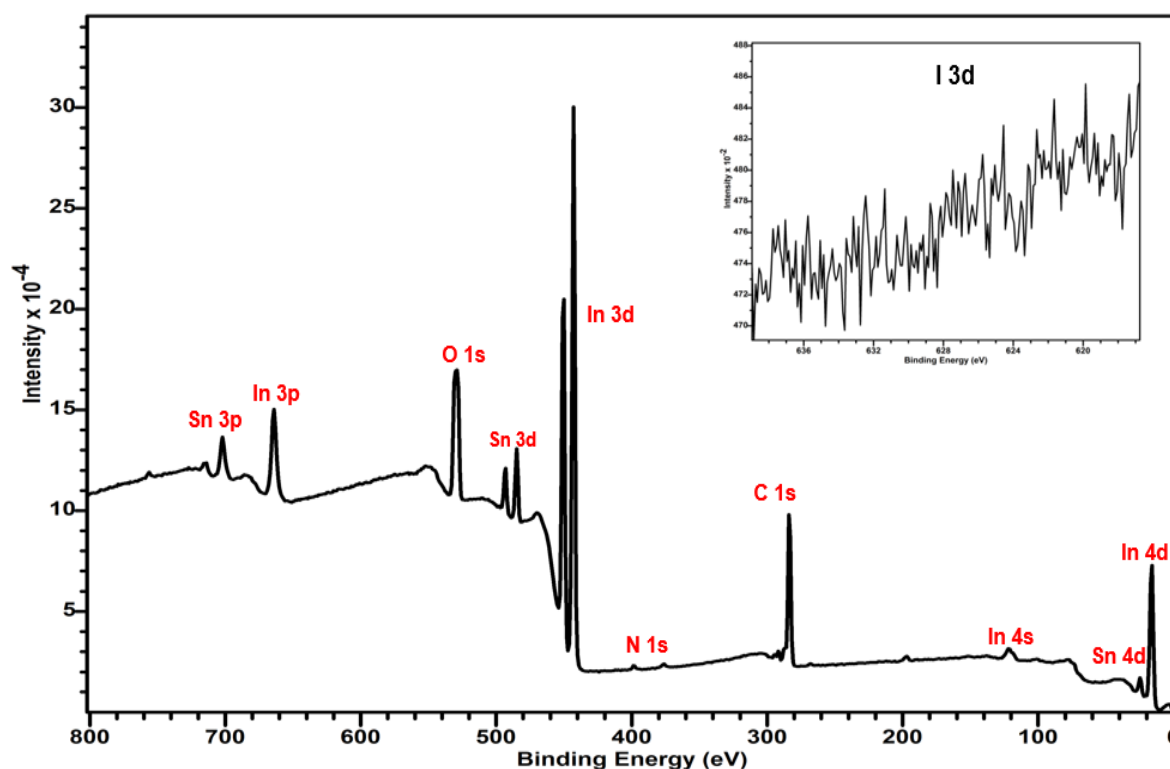


Figure IV.6: Spectre large de l'échantillon ITO/KI : Alq₃

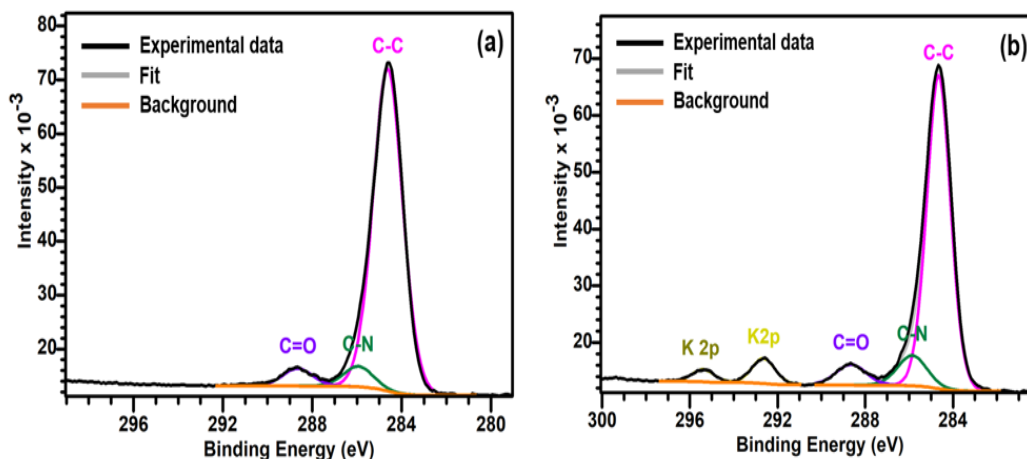


Figure IV.7: Spectres XPS de carbone C 1s pour les deux échantillons (a) ITO/Alq₃ et (b) ITO/KI :Alq₃

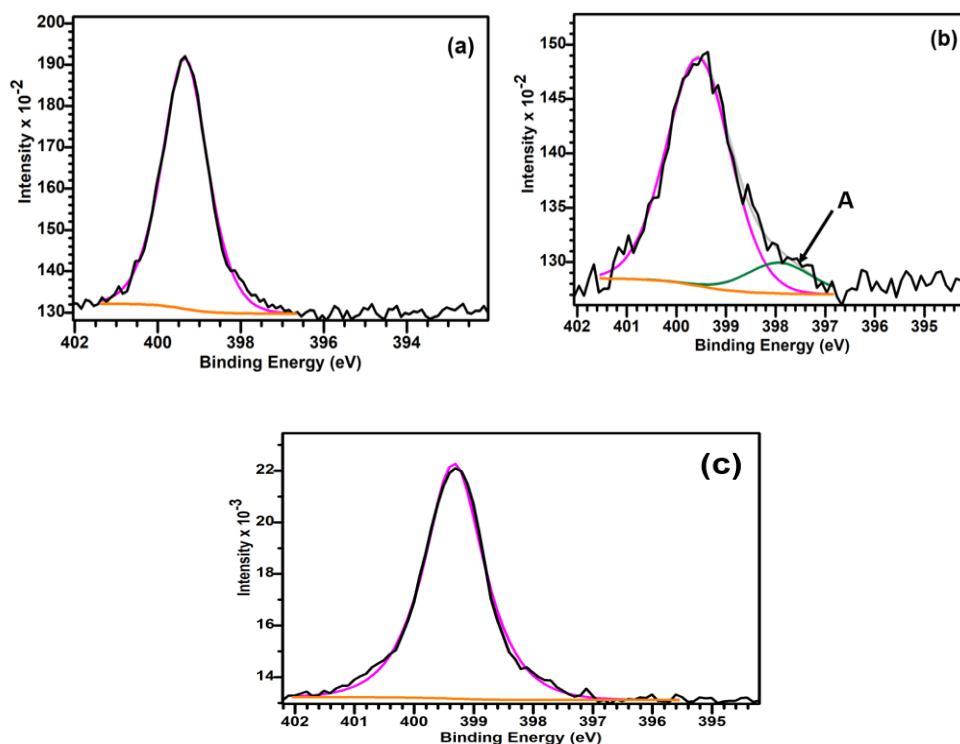


Figure IV.8: Spectres XPS de N 1s des échantillons déposés sur ITO (a) Alq₃, (b) KI :Alq₃ et (c) Alq₃ :KI

Dans le cas de la séquence Alq₃/KI, comme illustré dans la **figure IV.8c**, il n'y a pas cette contribution (pic A) de faible énergie de liaison, ce qui explique qu'il n'y a pas d'amélioration des performances de la cellule OPV. Il a déjà été montré que l'isomérisation de la molécule Alq₃ ne change pas et conserve la même orientation lors du dopage avec K. Cependant, il y a une modification de la distribution électronique [9]. Aussi comme déjà rapporté par Cattin et al [10], en utilisant K/Alq₃ comme couche tampon cathodique, la diffusion de K dans l'Alq₃ décale la bande de valence de l'Alq₃ de 1,82 eV à 2,70 eV sous le niveau de Fermi. Cela réduit donc

la barrière d'injection des électrons et améliore, par conséquent, la valeur de la Voc [1]. Un effet similaire a été démontré en utilisant $\text{Alq}_3:\text{K}_2\text{CO}_3$ et $\text{Alq}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ comme couche tampon cathodique dans une diode électroluminescente [8],[11]. Il s'est avéré que la barrière d'injection a été réduite, en raison des déplacements du niveau de Fermi de l' Alq_3 vers l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). Ce déplacement résulte de l'augmentation de la concentration des anions générés par le produit de la réaction chimique entre K_2CO_3 et Alq_3 [8]. Dans notre cas, le KI est décomposé pendant la sublimation, et seul K interagit avec les molécules Alq_3 . Cette interaction entre le K et l' Alq_3 peut être responsable de la diminution de la barrière d'injection des électrons entre la LUMO du matériau accepteur et le niveau de Fermi de la cathode (ITO). Cela est confirmé par les mesures de travaux d'extractions par la technique de spectroscopie de rendements de photoélectrons à l'air (PESA) de la couche Alq_3 seul et de celle de l'hybride KI : Alq_3 déposées sur l'ITO. Nous avons trouvé un travail d'extraction pour Alq_3 $W_{f-\text{Alq}_3} = 2.72$ eV, cette valeur est diminuée à 2.42 eV lorsque le KI est introduit à l'interface ITO/ Alq_3 . Cette légère diminution du travail d'extraction entraîne un alignement de bande à l'interface ITO/ C_{60} , et donc une amélioration du contact entre l'ITO et l'accepteur (C_{60}), ce qui peut expliquer les bonnes performances obtenues par les cellules avec KI : Alq_3 comme EBL.

Un schéma simplifié des niveaux d'énergies avant et après introduction de K est illustré dans la figure IV.9.

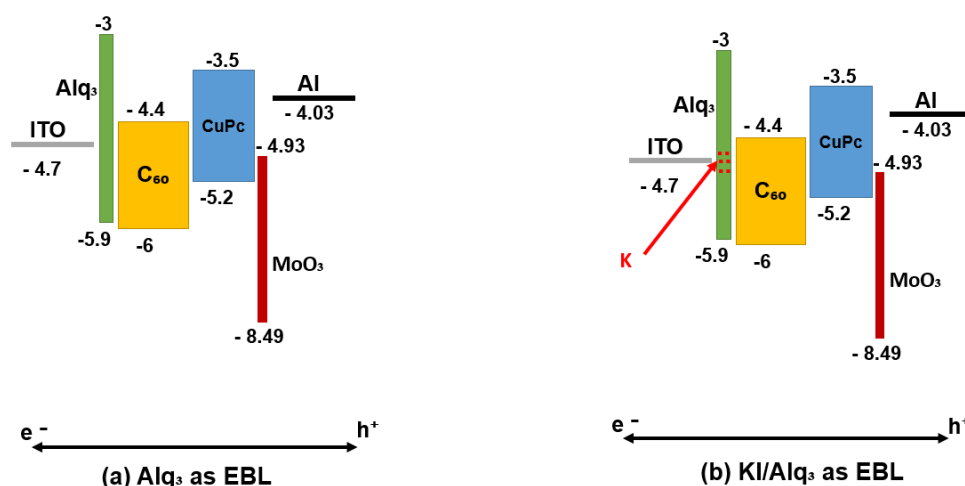


Figure IV.9 : Diagramme des niveaux d'énergies de la cellule inverse avec Alq_3 seul et après introduction de K comme EBLs

IV. Effet de KI/Alq₃ sur la couche active C₆₀/CuPc

La valeur de Voc de la cellule est diminuée lorsque l'épaisseur de KI est portée à 1.4 nm, ce qui induit une réduction du rendement à 1.97 %. Cependant, le facteur de forme est amélioré par rapport à celui d'une cellule utilisant KI (1 nm) / Alq₃ comme EBL, indiquant une réduction des recombinaisons interfaciales [12]. Suite à cet effet, nous avons vérifié les propriétés interfaciales de C₆₀/CuPc, la structure et la densité optique de la couche active pour mieux comprendre l'effet de l'EBL hybride sur l'ensemble du dispositif.

IV.1. Etude morphologiques par MEB

La **figure IV.10** représente une visualisation par MEB de la surface des deux échantillons ITO/EBL/C₆₀/CuPc où l'EBL est le KI (1 nm) /Alq₃ ou Alq₃ seul. Sans couche mince de KI, la surface de la couche CuPc montre une morphologie continue et régulière composée de grains allongés ou de bâtonnets formés à la surface du film [13],[14]. Une transition dans la morphologie des grains est observée lorsqu'une couche mince de KI est introduite aux interfaces ITO/Alq₃. Les grains se transforment d'une forme de tiges en grains sphériques à la surface du film de CuPc. Ces grains sphériques ont un diamètre d'environ 200 nm. La croissance de ces grains aléatoires augmente les joints de grains, ce qui donne lieu à des défauts à la surface du film. Ainsi, ils ont tendance à augmenter le courant de fuite justifiant la légère diminution du facteur de remplissage de 52,5% à 51% respectivement pour la cellule sans et avec KI.

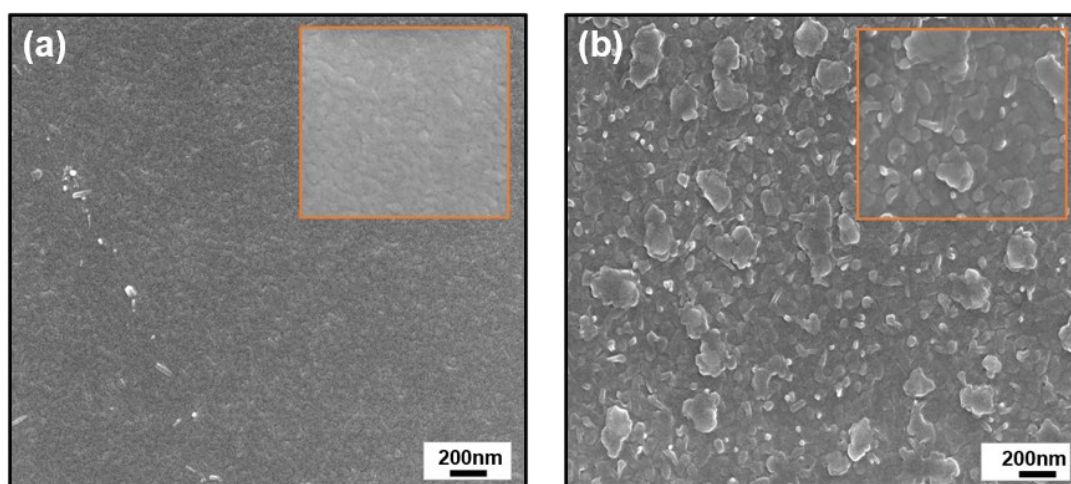


Figure IV.10: Images MEB (a) ITO/Alq₃/C₆₀/CuPc et (b) ITO/KI/Alq₃/C₆₀/CuPc

IV.2. Etude structurale par DRX

Nous avons également étudié la structure des deux échantillons à l'aide de la diffraction des rayons X (Fig IV. 11). Les diffractogrammes DRX présentent des pics attribués à la couche mince de l'ITO. Il n'y a aucun pic de diffraction attribué au C₆₀ ce qui signifie que le C₆₀ maintient sa structure en phase amorphe, même après l'insertion de la couche mince de KI [15]. Le pic situé à $2\theta = 6.85^\circ$ est attribué à la phase cristalline α -CuPc correspondant au plan (200) indiquant que les molécules de CuPc sont perpendiculaires au substrat [16],[14],[17],[18]. L'intensité maximale de α -CuPc est significativement augmentée en présence de couche mince de KI ce qui peut être attribué à l'amélioration de la cristallinité de CuPc.

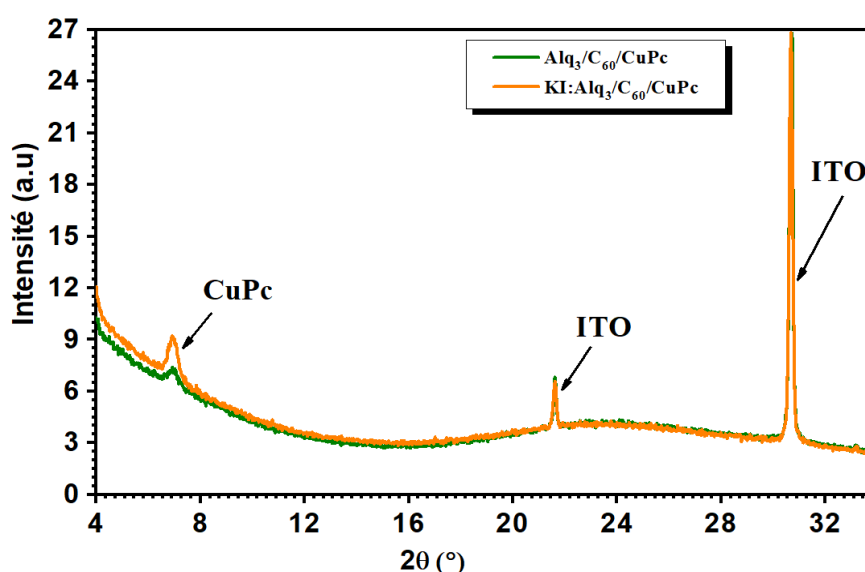


Figure IV.11: Diffractogrammes de l'échantillon ITO/Alq₃/C₆₀/CuPc et ITO/KI : Alq₃/C₆₀/CuPc

IV.3. Propriétés optiques : résultats d'absorption UV-visible

Les spectres UV-visible illustrés dans la Figure IV.12 présentent deux pics d'absorption à 623 nm et 695 nm dans la région du visible. Ils correspondent à l'absorption de la bande Q (transition π - π^*) de la couche mince de CuPc [14]. L'absorption du CuPc est légèrement augmentée dans le domaine du visible lors de l'introduction de la couche mince de KI, ce qui est un avantage pour la génération de porteurs de charges dans la cellule.

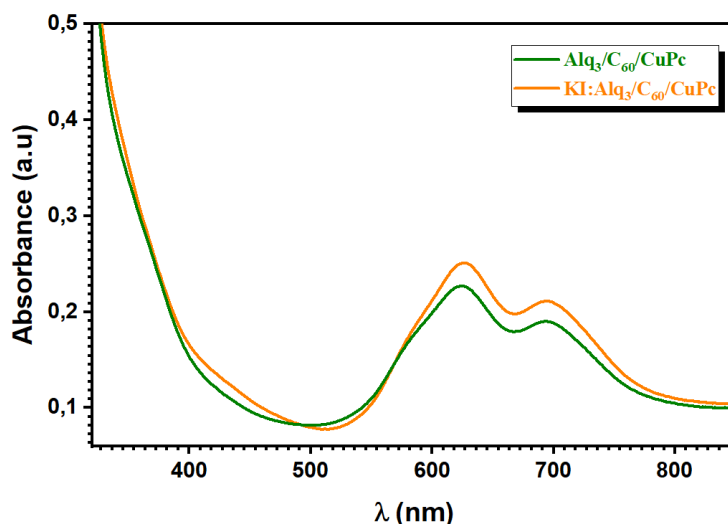


Figure IV.12: Spectres d'absorption de l'ITO/Alq₃/C₆₀/CuPc et ITO/KI : Alq₃/C₆₀/CuPc

V. Effet de KI : Alq₃ sur le C₆₀

Les changements dans les propriétés structurales et optiques du film mince CuPc avec la présence de KI dépendent principalement de la sous-couche et ses propriétés microstructurales. A ce propos, nous étudions également l'effet de la couche mince de KI sur le C₆₀.

V.1. Résultats du MEB

Nous avons vérifié la morphologie de la surface C₆₀ avec et sans couche mince de KI par des analyses MEB. D'après les images MEB obtenues de la couche mince de C₆₀ déposée sur ITO/Alq₃ et ITO/KI/Alq₃ (Fig IV. 13), nous pouvons observer que toute la surface du film sans couche mince de KI est recouverte de grains sphériques, et lorsque le KI est introduit, les grains deviennent moins denses à la surface du film (Fig. 13b). Pour plus de détails sur la morphologie de la surface C₆₀, les échantillons ont été examinés aussi à l'aide de l'AFM.

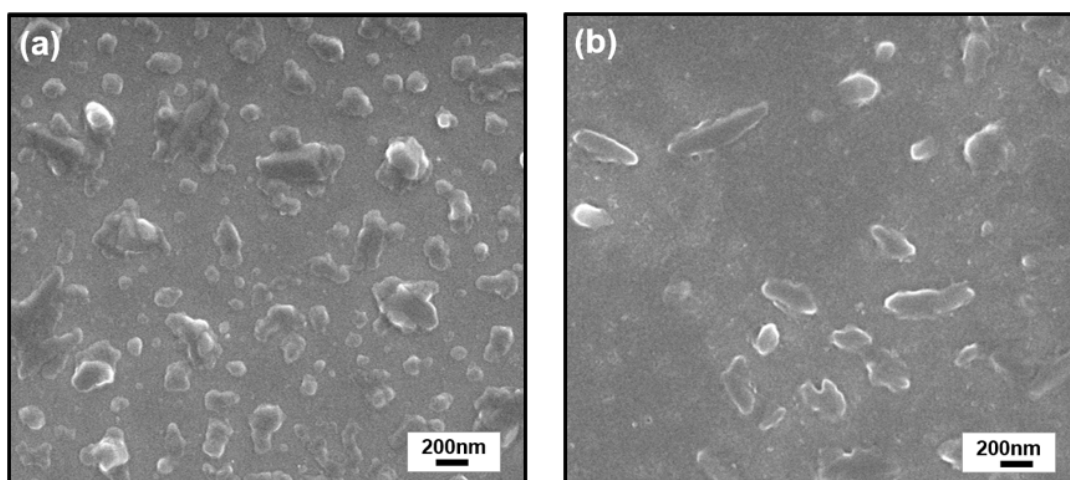


Figure IV.13: Images MEB de (a) ITO/Alq₃/C₆₀ et (b) ITO/KI : Alq₃/C₆₀

V.2. Résultats de l'étude AFM

La **figure IV.14** représente des topographies 3D de C₆₀ déposé sur ITO/Alq₃ et ITO/KI/Alq₃ et leurs profils correspondants. Nous pouvons remarquer une surface poreuse avec 12 nm comme profondeur maximale pour l'échantillon sans couche mince de KI, tandis que la valeur maximale de profondeur a diminué à 11 nm et avec une réduction de porosité de la surface, ce qui implique une surface plus plate en présence de KI. Cette dernière entraîne une légère diminution de la rugosité de 2,944 à 2,149 nm. Cette petite diminution de rugosité se traduit par un bon contact à l'interface Donneur d'électrons/Accepteur d'électrons induisant une réduction du courant de fuite. Une telle réduction du courant de fuite est avantageuse pour l'amélioration de la tension Voc de la cellule [5],[19]. Par contre, la diminution de la rugosité peut diminuer les zones d'interfaces Donneur d'électrons /Accepteur d'électrons, cela peut entraîner une diminution de l'efficacité de la séparation des charges.

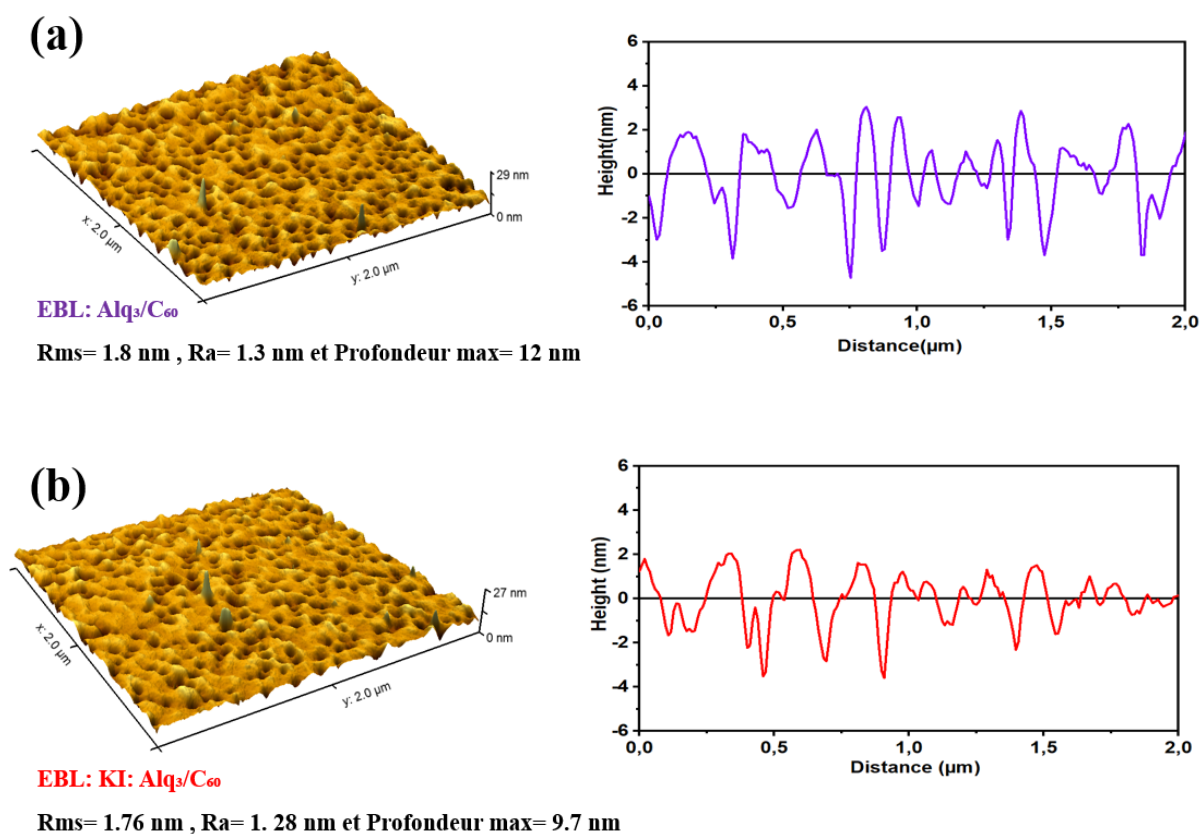


Figure IV.14: Images 3D et les profils AFM de (a) ITO/Alq₃/C₆₀ et (b) ITO/KI :Alq₃/C₆₀

VI. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet d'une couche hybride tampon cathodique et son effet sur les performances des PHJ-OPV inversées. Cette couche EBL hybride est composée d'iodure de potassium (KI) et d'une couche mince d'Alq₃. En utilisant l'analyse XPS, nous constatons que KI se décompose pendant le processus de dépôt et seul le potassium (K) diffuse dans le film mince Alq₃. Le potassium introduit entre les couches minces de l'ITO et de l'Alq₃ a tendance à améliorer le rendement de la cellule. Cela reflète que l'hybride EBL KI/Alq₃ peut réduire efficacement la barrière de collection des électrons à l'interface de la couche active organique (C₆₀) et de la cathode (ITO). Nous avons constaté que l'introduction de K améliore le caractère lisse de la surface de l'Alq₃, qui a un effet avantageux sur la morphologie de la couche photoactive. Comme montré, lors de l'insertion de l'EBL hybride, la cristallinité du CuPc et ses propriétés optiques sont améliorées. L'effet de KI/Alq₃ sur l'ensemble du dispositif dépend principalement de l'épaisseur de KI inséré. Les meilleures performances sont obtenues pour une couche mince de 1 nm de KI déposée à l'interface l'ITO/Alq₃, donnant le rendement le plus élevé de 2,2 %, soit 36 % de plus que la cellule avec Alq₃ seul comme EBL. Ce résultat montre que KI/Alq₃ est une EBL très efficace dans les cellules à base de CuPc/C₆₀ comme couche active. Malgré l'efficacité de cette couche d'interface hybride KI/Alq₃, le rendement de la cellule à base de CuPc/C₆₀ reste relativement faible que ce soit en structure planaire binaire inverse ou conventionnelle par rapport aux autres cellules utilisant de nouvelles molécules donneuses. Ceci est dû à la limite de l'absorption de la couche de CuPc qui limite l'efficacité de génération et séparation des charges. A ce propos, nous proposons dans la suite de ce travail une étude sur l'insertion d'une couche ternaire afin d'améliorer les performances de la couche active et surmonter la limite de certaines molécules donneuses d'électrons comme le CuPc.

Références bibliographiques

- [1]: L. Cattin, G. Louarn, L. Arzel, N. Stephant, M. Morsli, J.C. Bernède, Power Conversion Efficiency Improvement of Planar Organic Photovoltaic Cells Using an Original Hybrid Electron-Transporting Layer, *ACS Omega*. 6 (2021) 6614–6622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05259>.
- [2]: H.-T. Wu, Y. Cheng, C. Leu, S. Wu, C.-F. Shih, Improving Two-Step Prepared CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells by Co-Doping Potassium Halide and Water in PbI₂ Layer, *Nanomaterials*. 9 (2019) 666. <https://doi.org/10.3390/nano9050666>.
- [3]: Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M.M. Maitani, R. Jono, T.N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite, *Sci. Reports* 2017 71. 7 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12436-x>.
- [4]: Z. Li, X. Zhao, X. Lu, Z. Gao, B. Mi, W. Huang, Organic thin-film solar cells: Devices and materials, *Sci. China Chem*. 55 (2012) 553–578. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4400-1>.
- [5] : K. Wang, X. Song, X. Guo, Y. Wang, X. Lai, F. Meng, M. Du, D. Fan, R. Zhang, G. Li, A.K.K. Kyaw, J. Wang, W. Huang, D. Baran, Efficient as-cast thick film small-molecule organic solar cell with less fluorination on the donor, *Mater. Chem. Front.* 4 (2020) 206–212. <https://doi.org/10.1039/C9QM00605B>.
- [6] : J. Yun, Y. Noh, C.-H. Lee, S. Na, S. Lee, S.M. Jo, H. Joh, D. Kim, Exfoliated and Partially Oxidized MoS₂ Nanosheets by One-Pot Reaction for Efficient and Stable Organic Solar Cells, *Small*. 10 (2014) 2319–2324. <https://doi.org/10.1002/sml.201303648>
- [7]: H.-H. Lee, J. Hwang, T.-W. Pi, Bond cutting in K-doped tris(8-hydroxyquinoline) aluminium, *J. Synchrotron Radiat.* 15 (2008) 519–524. <https://doi.org/10.1107/S0909049508020013>
- [8] : P.-C. Kao, C.-C. Chang, S.-Y. Lin, Role of K₂CO₃ as an n-type dopant in enhancing the electron injection and transport of organic light-emitting devices, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.066>.
- [9] : Y. Sakurai, T. Yokoyama, Y. Hosoi, H. Ishii, Y. Ouchi, G. Salvan, A. Kobitski, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, K. Seki, Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of the possible isomerization upon K-doping, *Synth. Met.* 154 (2005) 161–164. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.041>
- [10] : L. Cattin, G. Louarn, L. Arzel, N. Stephant, M. Morsli, J.C. Bernède, Power Conversion Efficiency Improvement of Planar Organic Photovoltaic Cells Using an Original Hybrid Electron-Transporting Layer, *ACS Omega*. 6 (2021) 6614–6622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05259>.
- [11] : P.-C. Kao, J.-H. Lin, J.-Y. Wang, C.-H. Yang, S.-H. Chen, Improved electron injection into Alq₃ based OLEDs using a thin lithium carbonate buffer layer, *Synth. Met.* 160 (2010) 1749–1753. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.06.012>.
- [12]: Z. El Jouad, L. Barkat, N. Stephant, L. Cattin, N. Hamzaoui, A. Khelil, M. Ghamnia, M. Addou, M. Morsli, S. Béchu, C. Cabanetos, M. Richard-Plouet, P. Blanchard, J.C. Bernède, Ca/Alq₃ hybrid cathode buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a planar heterojunction, *J. Phys. Chem. Solids*. 98 (2016) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.06.014>.

- [13]: Y.-S. Hsiao, W.-T. Whang, S.-C. Suen, J.-Y. Shiu, C.-P. Chen, Morphological control of CuPc and its application in organic solar cells, *Nanotechnology*. 19 (2008) 415603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/41/415603>.
- [14]: L. Barkat, M. Hssein, Z. El Jouad, L. Cattin, G. Louarn, N. Stephant, A. Khelil, M. Ghamnia, M. Addou, M. Morsli, J.C. Bernède, Efficient hole-transporting layer MoO₃:CuI deposited by co-evaporation in organic photovoltaic cells, *Phys. Status Solidi*. 214 (2017) 1600433. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600433>.
- [15]: M. Rusu, S. Wiesner, T. Mete, H. Blei, N. Meyer, M. Heuken, M.C. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, Organic donor, acceptor and buffer layers of small molecules prepared by OVPD technique for photovoltaics, *Renew. Energy*. 33 (2008) 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.021>.
- [16]: P. Sullivan, T.S. Jones, A.J. Ferguson, S. Heutz, Structural templating as a route to improved photovoltaic performance in copper phthalocyanine/fullerene (C60) heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 2005–2008. <https://doi.org/10.1063/1.2821229>.
- [17]: X.Z. Zhu, C.H. Gao, M.F. Xu, W. Gu, X.B. Shi, Y.L. Lei, Z.K. Wang, L.S. Liao, Enhancement of device efficiency in CuPc/C60 based organic photovoltaic cells by inserting an InCl₃ layer, *Synth. Met.* 162 (2012) 2212–2215. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.021>.
- [18]: Y. Kinoshita, T. Hasobe, H. Murata, Control of open-circuit voltage in organic photovoltaic cells by inserting an ultrathin metal-phthalocyanine layer, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 083518. <https://doi.org/10.1063/1.2775085>.
- [19]: T.J.Z. Stock, T. Ogundimu, J.-M. Baribeau, Z.-H. Lu, J. Nogami, CuPc:C 60 nanocomposite: A pathway to control organic microstructure and phase transformation, *Phys. Status Solidi*. 252 (2015) 545–552. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451354>.

Chapitre V: Etude des performances des cellules photovoltaïques organiques binaires et leur amélioration via l'utilisation des structures en configuration ternaire

I. Introduction

D'après le chapitre précédent, la couche tampon hybride KI/Alq₃ a été appliquée avec succès dans les cellules binaires inverses à base de CuPc/C₆₀. Cependant, le rendement des cellules à base de couple CuPc/C₆₀ reste très faible et ne dépasse pas 2% pour les deux structures inverse et classique. Cela est dû principalement au spectre d'absorption étroit de la couche organique CuPc entraînant une faible collection de photons, et par conséquent une génération de charge limitée. De plus, selon les valeurs des niveaux d'énergies HOMO et LUMO du CuPc et C₆₀, respectivement, la tension Voc théorique est limitée à une valeur maximum théorique de 0.8V (Fig V.1), ce qui limite les performances des cellules binaires à base de CuPc/C₆₀ comme couche active. Pour surmonter ces limites et afin d'améliorer le rendement de la cellule binaire, nous étudions dans ce chapitre les cellules en configuration ternaire à deux matériaux accepteur et donneur avec une troisième couche appelée couche centrale (DA) introduite entre les couches D et A. L'introduction d'une troisième couche permet non seulement d'élargir le spectre d'absorption de la couche active, mais aussi de minimiser les pertes de charges et faciliter leur transport par effet cascade d'énergie si ces niveaux d'énergie se situent entre ceux du donneur et de l'accepteur.

Afin d'obtenir des cellules ternaires performantes, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO doivent être progressivement décalés sous forme d'hétérojonctions en cascade (Figures illustrée dans le Chapitre I section II.2 et section II.4.5), de manière à ce que la couche centrale DA permette la dissociation des excitons côté donneur et côté accepteur. De plus, pour être efficace, les mobilités des porteurs des deux types, électrons et trous doivent être suffisamment élevées pour obtenir un courant acceptable. D'autre part, il est maintenant bien admis que la valeur maximale de la tension en circuit ouvert, Voc, suit la différence d'énergie entre le LUMO de A (Accepteur) et l'HOMO de D (Donneur) (voir Fig I.8 Chapitre I). Par conséquent, afin d'éviter toute diminution de Voc, dans le cas de cellule OPV ternaire, il peut être souhaitable d'utiliser un DA avec le même HOMO (ou LUMO) que D (ou A).

Après absorption de la lumière et génération d'un exciton, deux mécanismes peuvent avoir lieu, à savoir le transfert de charge ou le transfert d'énergie. D'une part, après diffusion de l'exciton

vers une interface D/A, la dissociation de celui-ci va induire la génération de porteurs de charge qui diffuseront vers les électrodes. Dans les cellules OPV ternaires, pour que ce mécanisme soit efficace, il est souhaitable que l'exciton se dissocie aux interfaces D/DA et DA/A. Parallèlement, le transfert d'énergie doit être efficace en plus du transfert de charges. En général, dans les matériaux organiques, ce transfert est dû au transfert d'énergie par résonance de Förster (FRET), issu de l'interaction Coulombienne entre les matériaux organiques [1]. Ce mécanisme FRET est à l'origine de la dissociation des excitons en deux étapes : d'abord la diffusion des excitons par FRET de D vers DA, puis la dissociation à l'interface DA/A. Le FRET, pour être efficace, nécessite un recouvrement entre le spectre d'émission de D et le spectre d'absorption de DA [2],[1]. Cette deuxième voie de migration, qui s'ajoute au transfert de charge classique, permet d'espérer de meilleurs rendements pour les cellules OPV ternaires par rapport aux cellules OPV binaires correspondantes [3],[4].

Dans ce chapitre, nous allons étudier tout d'abord les cellules ternaires à base de CuPc/SubPc/C₆₀ et CuPc/DBP/C₆₀. Ensuite nous suivrons l'étude de plusieurs conceptions d'OPV ternaires dont les configurations de structure de bande sont différentes afin d'optimiser la collecte de la lumière, et par conséquent d'améliorer les performances de ce type de cellule. Pour cela, de nombreuses molécules ont été utilisées dont les propriétés spécifiques permettent d'explorer l'effet de la structure des bandes d'énergie, de la mobilité des porteurs de charge et de la morphologie.

II. Étude de la cellule ternaire CuPc/SubPc/C₆₀

Tout d'abord, nous allons rapporter les résultats obtenus avec la cellule OPV ternaire constituée par du CuPc pour la couche D, du SubPc comme couche DA et le C₆₀ comme couche A (Fig.V.1). Ces matériaux sont souvent choisis comme couches actives dans les cellules PHJ-OPV. Il est important de souligner que l'objectif d'élaboration des cellules OPV ternaires étant de surpasser les rendements actuels mesurés sur les cellules OPV binaires. Nous allons comparer les résultats obtenus avec les couples CuPc/C₆₀, SubPc/C₆₀ et CuPc/SubPc avec ceux obtenus par des cellules OPV ternaires de type CuPc/SubPc/ C₆₀.

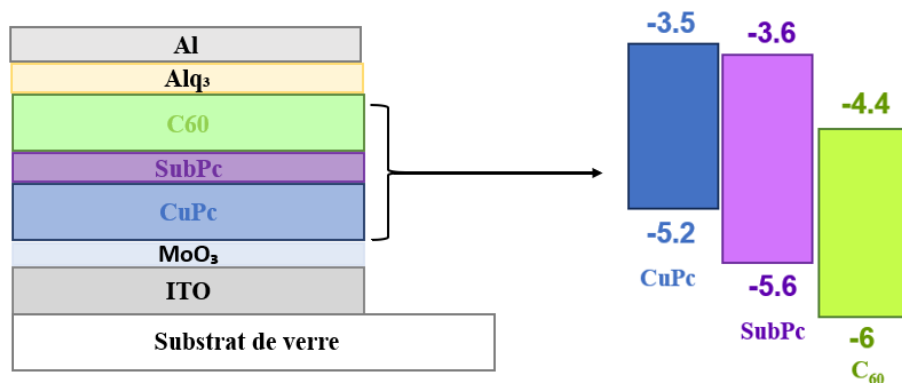


Figure V.1: Structure de bande d'énergie de la cellule ternaire à base de CuPc/SubPc/C₆₀

II.1. Caractéristiques courant-tension (J-V)

Les résultats obtenus, après optimisation de l'épaisseur, sont présentés sur la **figure V.2** et résumés dans le **tableau V.1**.

L'optimisation des performances des cellules OPV en fonction de l'épaisseur des différentes couches est présentée dans le **tableau.1** (Annexe I).

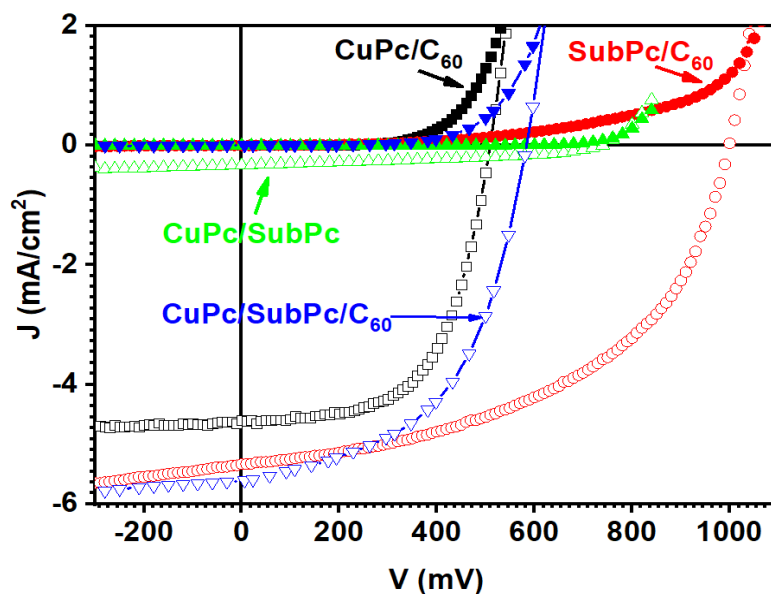


Figure V.2: Caractéristiques courant-tension (J-V) de cellules OPVs binaire et ternaire : ITO/MoO₃/couche active/Alq₃/Al. La couche active est soit CuPc/C₆₀ (■), SubPc/C₆₀ (●), CuPc/SubPc (▲) et CuPc/SubPc/C₆₀ (▼), (les symboles pleins correspondent à des conditions de mesure sous obscurité tandis que les symboles vides correspondent à des conditions d'illumination AM 1,5).

Tableau V.1: Paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire CuPc/SubPc/C60 en comparaison avec les B-OPVs à base de CuPc/C60, SubPc/C60 et CuPc/SubPc après optimisation des épaisseurs

La couche active (épaisseur en nm)	Voc (V)	Jsc (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
CuPc (30) /C ₆₀ (40)	0.50	4.68	60	1.42
SubPc (20) /C ₆₀ (40)	1.00	5.33	50	2.63
CuPc (30) /SubPc (15)	0.74	0.33	41	0.09
CuPc (30) /SubPc (15) ^a	0.75	0.48	33	0.12
CuPc (30) /SubPc (15) /C ₆₀ (40)	0.58	5.54	55	1.77

^{a)} HTL= MoO₃/CuI au lieu de MoO₃ seul

Le rendement optimal de la cellule OPV ternaire, CuPc/SubPc/C₆₀ est de 1,77 %, ce qui est supérieur à celui de la cellule binaire à base de CuPc/C₆₀, mais inférieur à celui de SubPc/C₆₀. D'une part, le courant de court-circuit, Jsc, de la cellule ternaire dépasse celui de toutes les cellules OPV binaires de la famille étudiée, ce qui était attendu puisque l'insertion de SubPc entre CuPc et C₆₀ élargit le domaine d'absorption de l'OPV. Malheureusement, d'autre part, comme prédit par la valeur maximale théorique de la tension en circuit ouvert, la Voc de la cellule OPV ternaire est bien inférieure à celle du couple SubPc/C₆₀. L'amélioration du rendement des OPVs en passant de 2 à 3 couches dans la couche organique active de la cellule dépend également de l'efficacité des interfaces D/DA et DA/A. La **Figure V.2** et le **Tableau V.1** montrent que la cellule OPV binaire basée sur CuPc/SubPc sous-performante, avec un très petit Jsc et un faible facteur de remplissage (FF).

II.2. Étude de l'EQE de l'OPV ternaire CuPc/SubPc/C₆₀, et des OPVs binaires CuPc/C₆₀ et SubPc/C₆₀

Afin de vérifier l'impact de l'interface CuPc/SubPc nous avons procédé à la mesure du rendement quantique externe ou EQE.

Tout d'abord, il faut noter que nous n'avons pas pu mesurer le spectre EQE des OPVs à base de couple CuPc/SubPc, le photo-courant étant très faible. Dans la **Figure V.3**, les spectres d'EQE dans le cas de CuPc/C₆₀ et SubPc/C₆₀ reproduisent clairement les spectres d'absorption de CuPc et SubPc, respectivement, avec une petite contribution de C₆₀. Au contraire, la forme du spectre EQE de la couche active CuPc/SubPc/C₆₀ est bien différente de l'absorption lumineuse de ces trois couches superposées. En fait, la forme du spectre EQE est similaire à celle de SubPc/C₆₀. Cela signifie que la principale contribution au photocourant dans la cellule ternaire est due au couple SubPc/C₆₀, avec une très faible contribution de CuPc entre 650 nm et

750 nm. On peut conclure depuis l'étude électrique que la contribution du CuPc au photocourant est très faible, ce qui explique que le rendement de l'OPV ternaire est inférieur à celui de l'OPV binaire basée sur le couple SubPc/C₆₀.

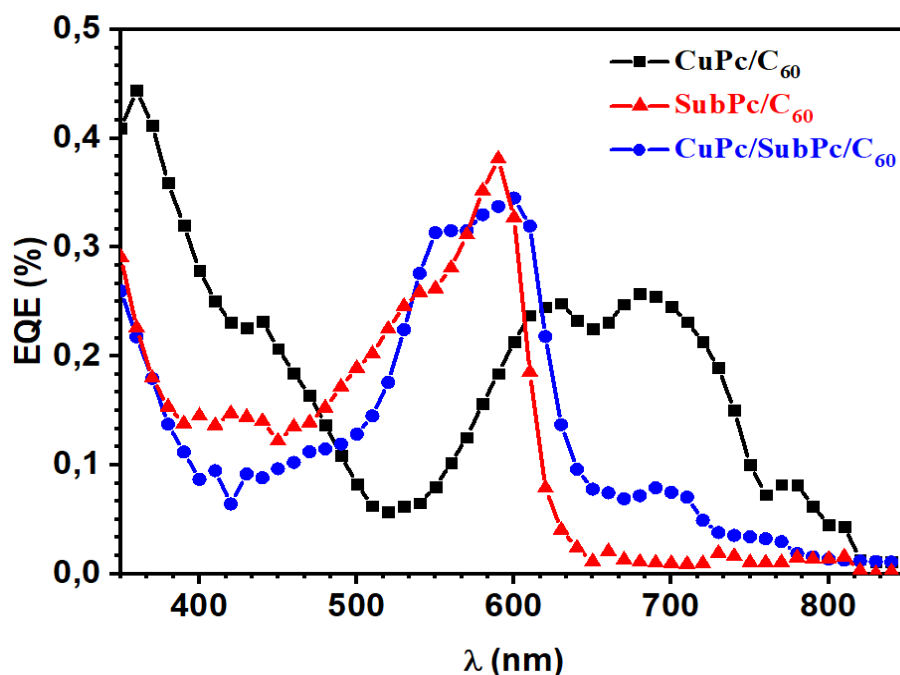


Figure V.3: Rendement quantique externe (EQE) des cellules OPVs : CuPc/C₆₀, SubPc/C₆₀ et le CuPc/SubPc/C₆₀

II.3. Impact de l'interface CuPc/SubPc

II.3.1. Effet de l'orientation des molécules : Réalisation de la cellule avec HTL : MoO₃/CuI

Il est connu que les films de CuPc se cristallisent lors du dépôt par sublimation sous vide. Souvent, les molécules de CuPc sont perpendiculaires au plan du substrat. Néanmoins, lorsque des substrats spécifiques, tels que CuI sont utilisés, les molécules adoptent une position parallèle au substrat [5]. Si généralement, les couches de molécules organiques sont amorphes, il est possible que la surface cristallisée des couches de CuPc perturbe l'interface CuPc/couche organique selon l'orientation des molécules de CuPc. De plus, il est important de noter que le niveau d'énergie des molécules dépend fortement de l'orientation moléculaire. Par exemple, dans le cas de CuPc, il a été montré que la valeur du niveau HOMO dépend de cette orientation [6]. En valeur absolue, elle est de 4,75 eV pour le CuPc dont les molécules sont perpendiculaires au plan du substrat et de 5,15 eV lorsque les molécules sont parallèles au substrat. Ainsi, étant donné que lorsqu'elles sont déposées sur une couche de MoO₃, les molécules de CuPc sont perpendiculaires au plan du substrat alors qu'ils sont parallèles lorsqu'elles sont déposées sur le CuI. Nous avons étudié les propriétés des OPVs : ITO/MoO₃/CuI/CuPc/SubPc/Alq₃/Al.

Malheureusement, comme le montre le **tableau V.1**, les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le MoO₃ seul comme couche HTL. Cela signifie donc que la mauvaise performance de l'interface CuPc/SubPc n'est pas liée à l'orientation des molécules de CuPc.

II.3.2. Etude de l'OPV binaire CuPc/SubPc en structure inverse

Nous avons vérifié une autre hypothèse. La bande interdite de SubPc est nettement plus large que celle de CuPc. Ainsi, puisque dans la configuration classique, la lumière traverse d'abord la couche de CuPc, cela peut pénaliser la collecte de la lumière par le SubPc. Nous avons donc vérifié ce possible problème en testant des cellules OPV inverses. Dans ces cellules « inverses », l'ITO est utilisé comme cathode, ce qui correspond actuellement aux cellules OPV de structure ITO/Alq₃/SubPc/CuPc/MoO₃/Al, de sorte que la lumière traverse SubPc avant CuPc, c'est-à-dire le matériau à grande bande interdite avant celui à bande interdite étroite. Malheureusement, les résultats obtenus sont moins bons que ceux obtenus avec les cellules classiques (**Tableau V.2**). Ce résultat est néanmoins en bon accord avec le spectre EQE de la cellule OPV ternaire ce qui illustre que la contribution principale au photocourant est due au SubPc, ce qui signifie aussi que son interaction avec la lumière n'a pas été pénalisée par la présence de la couche de CuPc.

Tableau V.2: Paramètres photovoltaïques de la cellule à base de CuPc/SubPc inverse

Cellule SubPc/CuPc (épaisseur en nm)	Voc (V)	Jsc (A/ cm ²)	FF (%)	η (%)
SubPc (15) / CuPc (25)	0,44	0,13	21,5	0,012
SubPc (15) / CuPc (30)	0,45	0,14	24	0,016
SubPc (12,5) / CuPc (35)	0,44	0,13	23	0,013
SubPc (12,5) / CuPc (25)	0,45	0,14	24	0,015

II.3.3. Etude des propriétés électroniques et morphologiques

Afin d'expliquer l'inefficacité de l'interface CuPc/SubPc, nous avons dû étudier les propriétés spécifiques de ces matériaux qui peuvent être impliquées dans leurs échanges électroniques : mobilité des porteurs de charges, rugosité de surface, absorption de la lumière, photoluminescence. Comme il sera intéressant de connaître ces propriétés pour les autres molécules utilisées au cours de ce travail, nous avons procédé à une étude expérimentale systématique de celles-ci pour toutes les molécules concernées et nous avons établi un tableau bilan des propriétés des différents matériaux utilisés. Ainsi, dans le **tableau V.3**, la mobilité des

électrons et des trous des différentes molécules est reportée. Les valeurs indiquées ont été mesurées à l'aide de la technique du courant limité par la charge d'espace (SCLC). Cette technique permet de mesurer la mobilité des trous ou des électrons à partir de l'utilisation de structures spécifiques permettant seul le transport de trous ou d'électrons. Pour la mobilité des trous les structures sont appelées « hole only » tandis que pour la mobilité des électrons sont appelées « electron only ».

Pour les mesures de la mobilité des trous des couches D (SubPc, AlPcCl, 5T, BSTV et M8-1), les dispositifs à porteurs de trous uniquement étaient les suivants : ITO/MoO₃ (3 nm) /D (120 nm) /MoO₃ (7 nm) /Al. Dans les structures ternaires, la couche intercalée doit être ambipolaire pour permettre aux porteurs des deux signes de se diffuser. Par conséquent, nous avons également étudié les dispositifs à électrons uniquement, qui étaient les suivants : ITO/LiF (1 nm) /DA (SubPc, AlPcCl, DBP ou MD2) /LiF (1 nm) /Al. Les couches LiF facilitent la collecte des électrons tout en s'opposant au passage des trous. Les films organiques testés présentaient une épaisseur de 80 nm au moins car le film doit être suffisamment épais pour éviter que les phénomènes d'interfaces ne dominent ceux du volume. La valeur de mobilité mesurée ne doit pas dépendre de l'épaisseur de la couche. Ainsi, afin de vérifier la validité de notre mesure, nous utilisons deux épaisseurs différentes. Les résultats obtenus étaient cohérents entre eux et, en ce qui concerne les matériaux étudiés dans d'autres laboratoires, les valeurs de mobilité calculées étaient en bon accord avec celles déjà publiées ([tableau V.3](#)).

Tableau V.3: Paramètres des couches organiques utilisées.

Molécules	μ_e ($\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_h ($\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	RMS (nm) ^{b)}	Absorption Optique (nm)	PL ^{c)} Région d'émission (nm)
Pentacène	-	$7,5 \cdot 10^{-3}$	4-7	500-700	660-700 ; 730-950
CuPc	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ ^{a)}	3	550-800 ; 300-400	1075-1175
M8-1	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	3,5	530-580 ; 300-530	525-750
BSTV	-	$9,5 \cdot 10^{-6}$	1,55	350-500	500-650
5T	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	18	350-600	475-625
AlPcCl	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	6	800-600 ; 400-300	660-720 ; (770)
DBP	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-	500-650 ; 300-450	-
SubPc	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-	500-650 ; 430-300	-
MD2	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-	500-300	-

^{a)} Déposé sur CuI, la mobilité des trous de CuPc est de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$

^{b)} Valeurs mesurées pour la couche organique D.

^{c)} À partir des spectres de luminescence illustrés en Annexe V. 2 ou extraits de la bibliographie : 5T [7], Pentacène [8], AlPcCl [9], and CuPc [10].

Les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature, par exemple $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la mobilité des trous de DBP à comparer à $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ reportée dans la publication [11] et $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le Pentacène, ce qui est, comme attendu, la mobilité la plus élevée mesurée (Tableau V.3) [7]. A propos de CuPc, si de meilleurs résultats ont été publiés $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ [12],[8], la valeur mesurée dans ce travail, $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ se situe dans la gamme de CuPc purifié selon Rhonda F. Salzman et al[4].

De plus, il est connu que dans les cellules PHJ-OPV, la rugosité de la couche organique inférieure, lorsqu'elle est trop élevée, peut induire des courants de fuite qui entraînent une diminution de Voc et FF. Aussi, nous avons reporté la rugosité moyenne (RMS) dans le **tableau V.3**. De la même manière, nous avons vu que pour être efficace le mécanisme de FRET a besoin d'un chevauchement entre la photoluminescence de la couche D (PL) et l'absorption optique de la couche DA. De fait, les domaines de PL de la couche D et les domaines d'absorption de la couche DA sont rapportés dans le **tableau V.3**.

Concernant le couple CuPc/SubPc, le **tableau V.3** montre que la valeur de μ_h de CuPc est parmi les plus élevées du tableau, tandis que la valeur de μ_e de SubPc est suffisamment élevée pour l'utiliser comme matériau ambipolaire. De plus, la rugosité RMS de CuPc est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour la plupart des couches D. Néanmoins, il n'y a pas de recouvrement entre le spectre PL de CuPc et l'absorption de SubPc, ce qui rend ce transfert d'énergie (FRET) improbable, pouvant être un début d'explication des mauvais résultats obtenus.

III. Discussion des résultats : Etude comparative entre CuPc/SubPc/C₆₀ et CuPc/DBP/C₆₀

Afin de rechercher plus attentivement l'origine du problème, nous avons remplacé le SubPc par DBP. Comme le montre la **figure V.4 et 1**, les schémas de bandes sont presque similaires. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau V.4**.

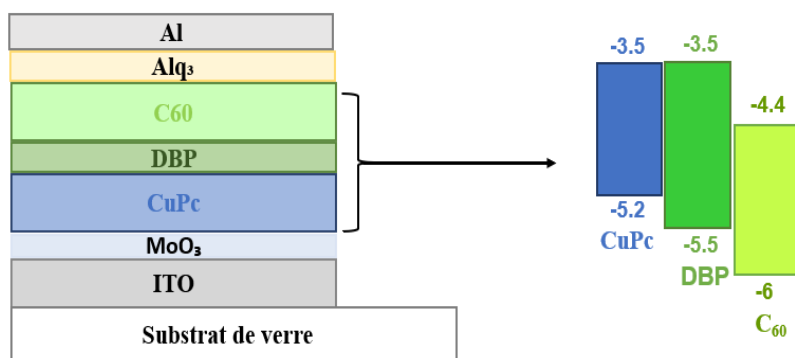


Figure V.4: Structure de bande d'énergie de la cellule ternaire à base de CuPc/DBP/C₆₀

Les résultats J-V obtenus à partir de la cellule ternaire CuPc/DBP/C₆₀, ainsi que les cellules binaires CuPc/C₆₀, DBP/C₆₀ et CuPc/DBP sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.4 : Paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire CuPc/DBP/C₆₀

Couche active (épaisseur-nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
DBP (20) /C ₆₀ (40)	0,76	3,01	38	0,88
CuPc (30) /C ₆₀ (40)	0,50	4,68	60	1,42
CuPc (30) /DBP (15)	0,24	1,02	25	0,06
CuPc (30) /DBP (10) /C ₆₀ (40)	0,30	1,59	40	0,20

On constate que les résultats sont moins favorables que ceux obtenus avec SubPc. Néanmoins, la mobilité électronique de DBP, $\mu_e = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tableau V.3), si elle n'est pas très élevée, n'est pas si mauvaise et ne peut justifier les très mauvaises performances des OPVs basées sur le couple CuPc /DBP. Cependant, on peut voir dans le tableau V.3 que, là encore, il n'y a pas de recouvrement entre le spectre de PL de CuPc et l'absorption optique de DBP.

Face à ces résultats, nous proposons des hypothèses d'interprétation. Concernant les cellules PHJ-OPVs ternaires avec CuPc comme donneur, il apparaît donc que, quelle que soit la couche ambipolaire, SubPc ou DBP, il n'y a pas de recouvrement entre le spectre de PL de CuPc et le domaine d'absorption optique de la couche DA. À propos du spectre de PL de CuPc, Chuan-Hui Cheng et al ont mesuré une petite électrophosphorescence dans le proche infrarouge à $1,1 \mu\text{m}$ [10]. Même si le signal de PL est faible, d'autres études confirment que la plage d'émission de CuPc est autour de $1,1 \mu\text{m}$ [13], [14]. On peut conclure qu'il n'y a pas de chevauchement entre le spectre de PL de CuPc et l'absorbance de SubPc ou DBP, ce qui exclut la possibilité d'un transfert d'énergie (FRET) du CuPc vers la couche ambipolaire centrale. Cette absence peut expliquer les résultats décevants obtenus avec les cellules PHJ-OPV ternaires CuPc/SubPc/C₆₀ et CuPc/DBP/C₆₀. De même, alors qu'il y avait un transfert d'énergie efficace (FRET) de P3HT vers le C₆₀ via le TPD, il a été montré que ce mécanisme n'était pas présent dans le système CuPc/TPD/C₆₀. Ceci a été attribué au fait que le FRET est fonction du rendement quantique de photoluminescence du D et du taux de chevauchement entre le spectre d'absorption de la couche A et le spectre d'émission de la couche D [15].

D'autre part, il faut noter que les molécules de CuPc sont planes et leurs films sont cristallisés, tandis que celles de SubPc, dont la structure est illustrée dans le chapitre I section III, et celle de DBP, dont la structure est présentée dans la figure V.5, ne sont pas planes et leurs films sont amorphes. De telles différences de structures peuvent conduire à un certain désordre à l'interface et par conséquent à de mauvaises propriétés d'interface. En effet, il est connu depuis longtemps que le PTCBI, tout comme le C₆₀, permet d'obtenir des cellules OPV efficaces à base du couple CuPc/PTCBI [16] et il s'avère que les molécules de PTCBI sont planes. En fait, les molécules de pérylène telles que PTCBI, PTCDA, PTCDI-C₇H₁₅ sont planes, comme indiqué dans la figure V.6.

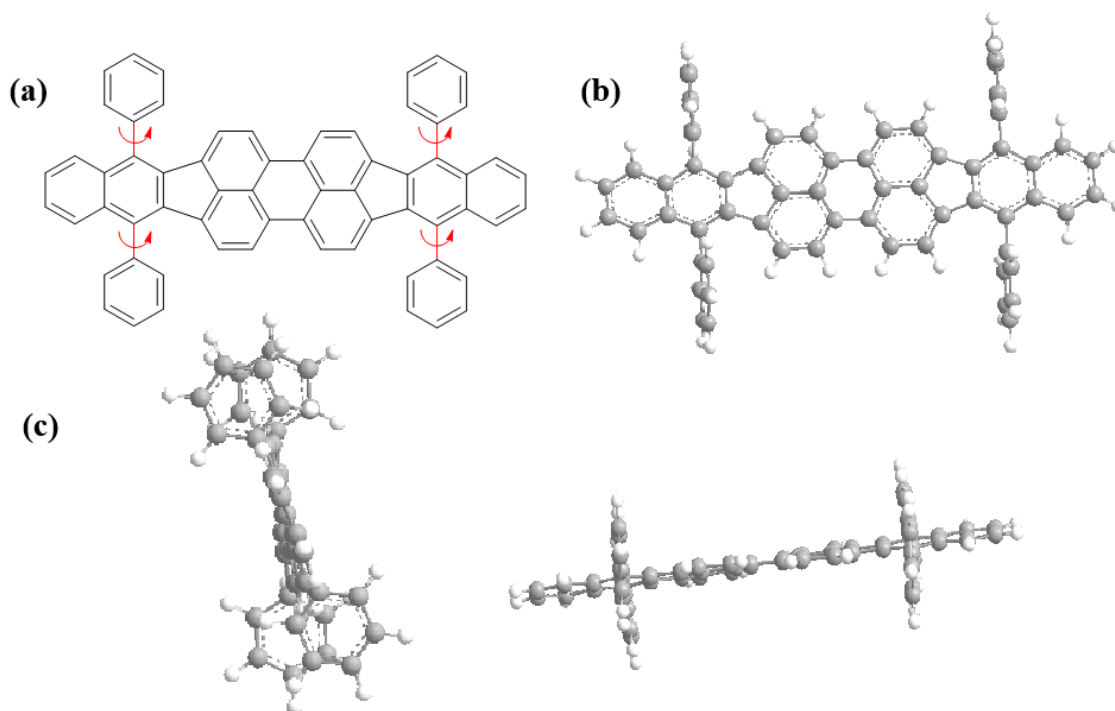


Figure V.5: Structure moléculaire du DBP (a) et vues de la géométrie optimisée (b et c) par la chimie moléculaire et la minimisation de l'énergie des champs de force MMFF94 (de Chem3D). la structure DBP, en raison de l'encombrement stérique, un angle de torsion de 86° est observé entre la "plateforme" conjuguée centrale de DBP et les quatre cycles phényles latéraux. De plus, la "plateforme" centrale n'est pas entièrement plane et est légèrement vrillée avec un petit écart par rapport à la planéité comme le montre la vue de profil.

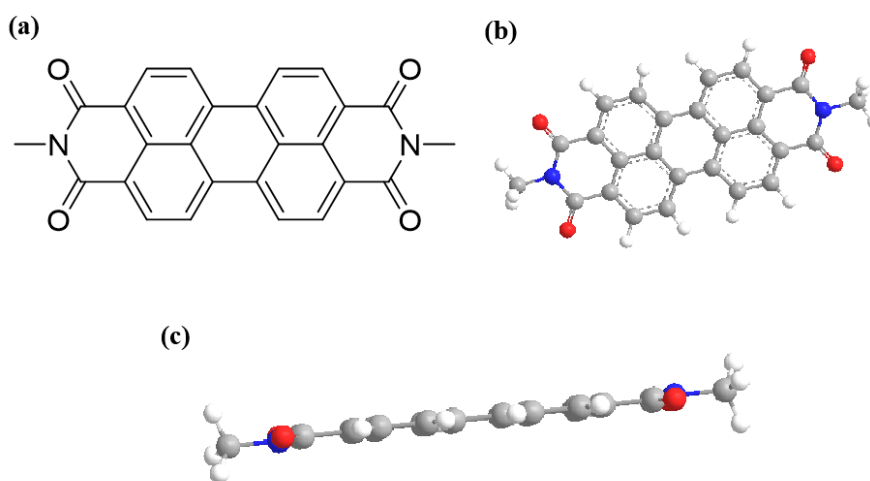


Figure V.6: Structure moléculaire du pérylène (a) et vues de la géométrie optimisée (b, c) par la chimie moléculaire et la minimisation de l'énergie des champs de force MMFF94 (de Chem3D).

Pour explorer cette hypothèse, nous avons élaboré des cellules OPV binaires basées sur le couple CuPc /pérylène. D'après le **tableau V.5** et **figure V.7**, on constate que tous les couples élaborés, CuPc/PTCBI, CuPc/PTCDI-C₇H₁₅ et CuPc/PTCDA donnent des résultats bien

meilleurs que ceux obtenus avec les couples CuPc/SubPc ou CuPc/DBP, même dans le cas du PTCDA malgré sa faible mobilité des porteurs de charges. Ces résultats renforcent notre hypothèse quant à l'influence possible de la structure moléculaire sur les performances de cellules, via l'interface donneur/accepteur.

Tableau V.5: Paramètres photovoltaïques des cellules binaires ITO/MoO₃ (3nm) /CuPc (30nm) /perylène (20 nm) /Alq₃ (9 nm) /Al, avec le perylène = PTCBI, PTCDA and PTCDI-C₇H₁₅.

Couche active	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	η (%)	LUMO perylene [eV]
CuPc/PTCBI	0,52	4,70	45	1,10	4,5
CuPc/PTCDI-C ₇ H ₁₅	0,57	2,57	48	0,70	4,3
CuPc/PTCDA	0,46	1,25	25	0,46	4,6

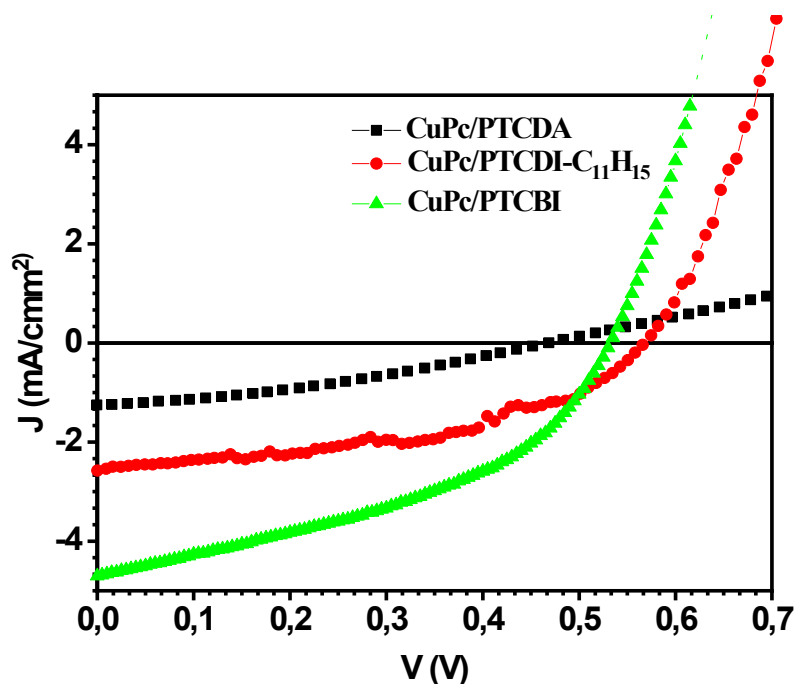


Figure V.7 : Caractéristiques J-V of cellule binaire ITO/MoO₃/CuPc/Perylène/Alq₃/Al, le perylène étant soit PTCDA (■), PTCDI-C₁₁H₁₅ (●) et PTCBI (▲).

Afin d'obtenir plus d'informations sur l'effet de l'interface CuPc/A (C₆₀ ou SubPc) sur les performances des cellules PHJ-OPV, nous avons procédé à une analyse plus approfondie des caractéristiques J–V des cellules OPV binaires basées sur CuPc/C₆₀ et CuPc/SubPc. La variation de la densité de photocourant, J_{ph} , avec la tension effective, V_{eff} ;

$$J_{ph} = J_L - J_D \quad \text{Eq 8}$$

$$V_{eff} = V_0 - V_a \quad \text{Eq 9}$$

Où J_L est la densité de courant sous lumière AM 1,5, J_D est la densité de courant dans l'obscurité et V_0 correspond à la tension lorsque J_{ph} est égal à zéro, tandis que V_a est la tension appliquée. On peut voir sur la **Figure V.8** que, si, comme prévu par [17], un état de saturation est atteint à environ 1 V dans le cas de la cellule OPV avec CuPc/ C_{60} comme couche active, il n'y a pas de tendance visible à la saturation dans le cas de la cellule avec CuPc/SubPc. L'absence de saturation dans ce dernier cas indique qu'il y a une forte perte de recombinaison à l'interface CuPc/SubPc ce qui confirme les mauvaises propriétés de cette interface.

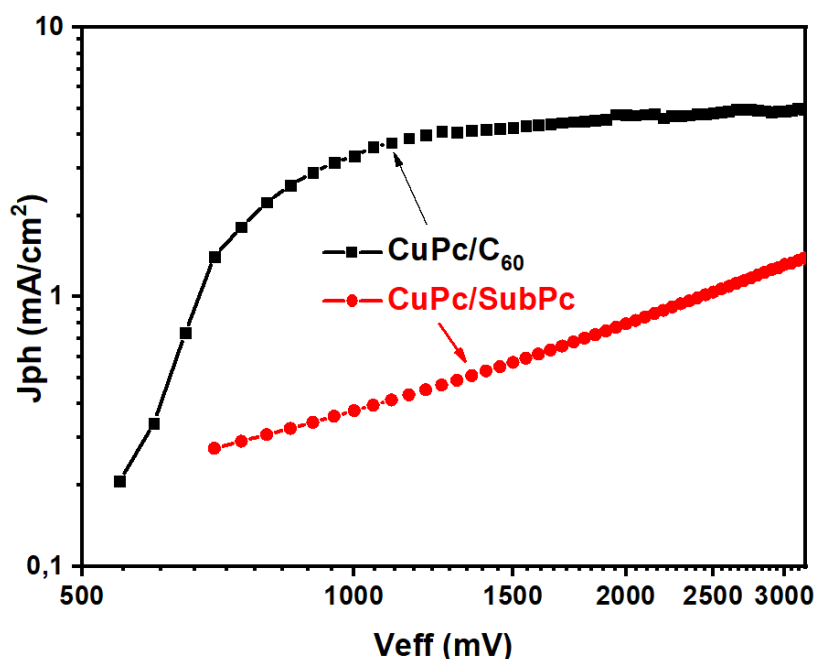


Figure V. 8: Caractéristiques J_{ph} - V_{eff} de cellule OPV de différentes couches actives (■) CuPc/ C_{60} et (●) CuPc/SubPc.

Par conséquent, l'absence d'énergie de transfert (FRET) et les mauvaises propriétés d'interface dues, éventuellement, à une mauvaise compatibilité géométrique, expliquent les performances limitées des cellules PHJ-OPV utilisant CuPc comme donneur lorsqu'ils sont couplés avec SubPc ou DBP.

IV. Cellules ternaires : Effet de la configuration des structures de bandes d'énergie

Suite à l'étude des cellules ternaires à base de CuPc/SubPc/C₆₀ et CuPc/DBP/C₆₀ dont le D et DA ont le même niveau LUMO, nous poursuivons l'étude de l'effet des configurations de structure de bande d'énergie sur les performances des cellules PHJ-OPV. Pour cela, des OPVs en configuration ternaires ont été conçues avec différentes combinaisons possibles d'alignement de la structure des bandes d'énergie. Toutes ces configurations sont illustrées dans la **figure V.9**.

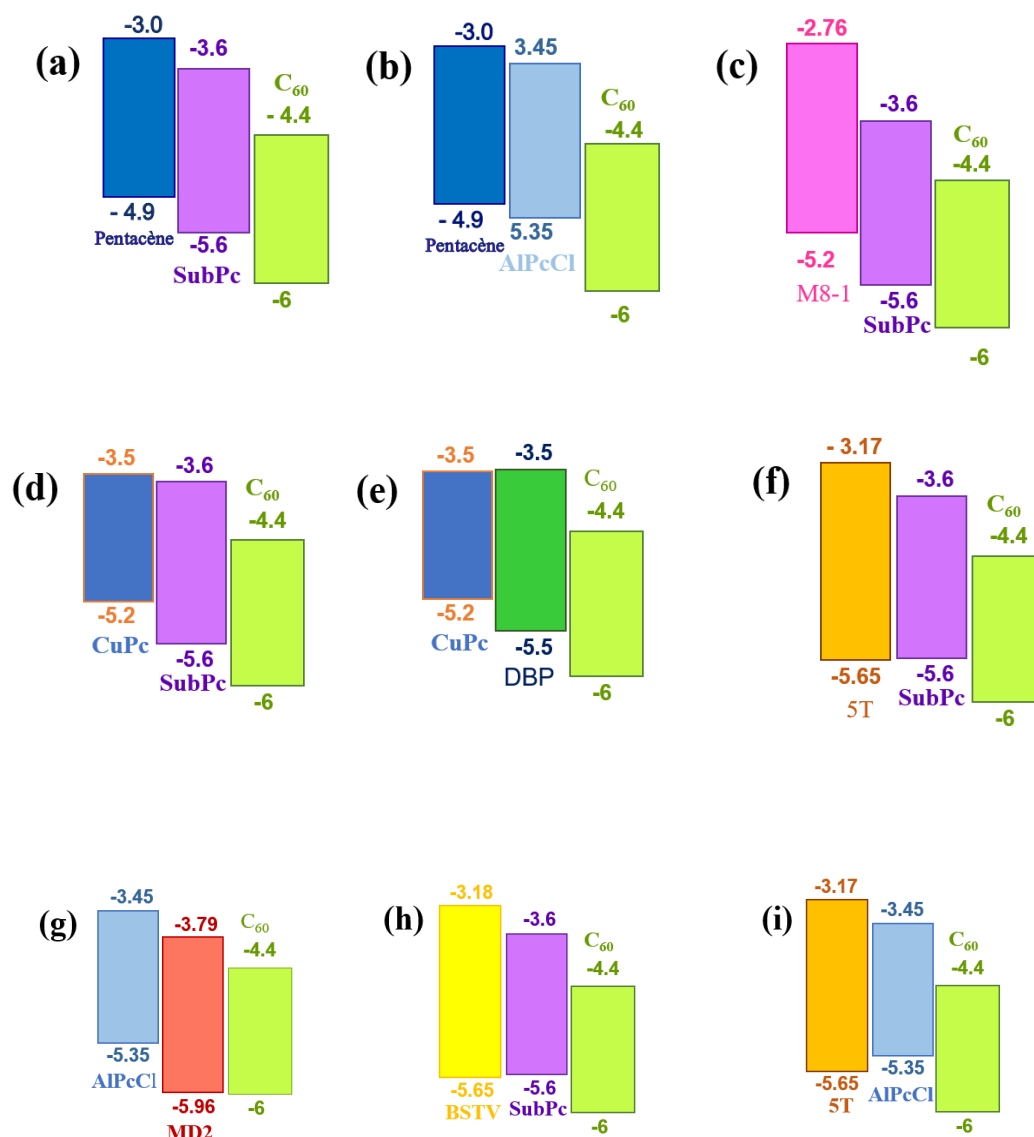


Figure V.9: Alignements des niveaux d'énergie pour les différentes configurations de cellules OPV ternaires étudiées.

Ces configurations sont présentées dans un ordre précis, d'abord les structures en cascade d'énergie « idéales » classiques (Fig V.9a-c), puis les structures ayant deux composantes de même LUMO (Fig V. 9d, e,) puis celles ayant deux mêmes HOMOs (Fig V.9f-h), enfin une dernière configuration non conventionnelle (Fig V.9i). Pour affiner cette étude, certaines configurations de structure de bandes d'énergie ont été répétées mais en utilisant des molécules présentant des propriétés différentes en termes de mobilité des porteurs, la photoluminescence ou de morphologie des couches. Ainsi, certaines configurations paraissent similaires mais avec l'utilisation de molécules actives différentes ce qui permet d'évaluer l'influences des paramètres déterminants cités précédemment.

Les spectres d'absorption UV-vis des 9 cellules PHJ ternaires de la **figure V.9** sont présentés sur la **figure V.10**. On peut voir que toutes les configurations entraînent un élargissement significatif du domaine d'absorption.

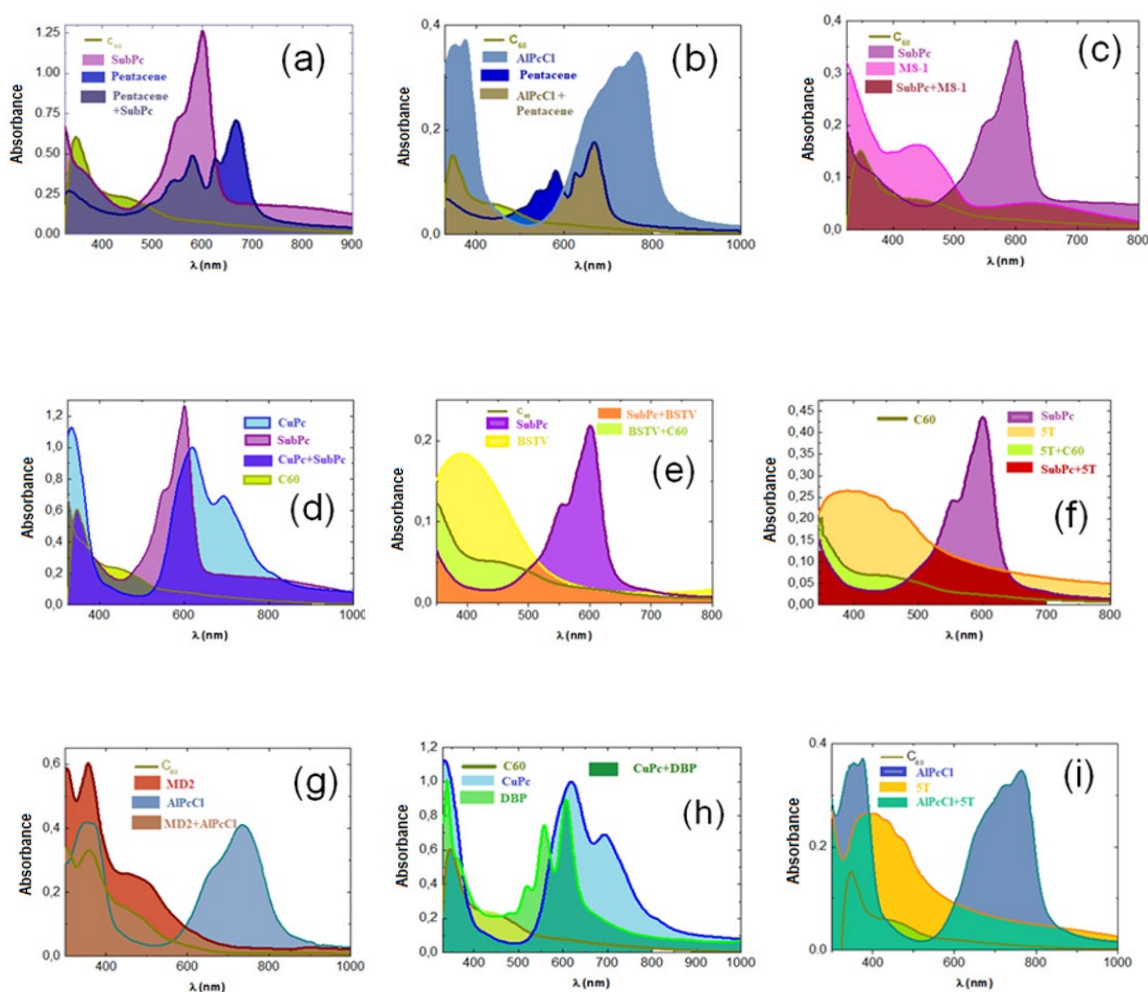


Figure V.10: Spectres de UV-vis absorption des 9 cellules ternaires présentées dans la Figure V.9.

IV.1. Configurations des niveaux d'énergie en cascade

Dans cette section, nous avons étudié la configuration des niveaux d'énergie en cascade, tels que ceux correspondant aux **Figures V.9a, b, c**. Lorsque le pentacène est utilisé comme couche D. Du fait de sa forte mobilité électronique, nous avons pu envisager d'utiliser une couche assez épaisse (60 nm). Cela permet d'absorber plus de lumière, ce qui se traduit par un photocourant plus élevé. Malheureusement, comme le montrent les **Figures.V.9a, b**, la différence d'énergie entre le niveau HOMO du pentacène et le niveau LUMO du C₆₀ est faible, ce qui limite considérablement la valeur du Voc (**Fig V.1**) [18]. Par exemple, dans le cas de la famille Pentacène, SubPc et C₆₀, pour les cellules ternaires (Pentacène (60 nm) /SubPc (15nm) /C₆₀ (40nm)), le rendement est limité à 2,90 %, alors que Jsc est de 12,40 mA.cm⁻² et le FF = 51%, mais Voc n'est que de 0,46 V. De même, si on substitue AlPcCl à SubPc, le rendement maximal de la cellule ternaire à base de pentacène (60 nm) /AlPcCl (15 nm) /C₆₀ (40nm) est de 2,05 %, avec un Jsc de 12 mA cm⁻², un FF de 47 %, mais un Voc de 0,37 V. Par comparaison avec les Voc de SubPc/C₆₀ ou AlPcCl/C₆₀ qui sont respectivement de 1 V et 0,70 V, il est clair que, du fait de la valeur du niveau HOMO à -4,9 eV du pentacène, le rendement des cellules OPV utilisant le pentacène est fortement pénalisé. Néanmoins, la forme des spectres EQE des cellules OPV ternaires pentacène/SubPc/C₆₀ et Pentacène/AlPcCl/C₆₀ suit les spectres de densité optique correspondant (**Fig V.9 a, b**). Il est clair que les trois molécules organiques de chaque cellule OPV contribuent au photocourant (**Fig V.11**) et on peut dire que, contrairement au cas de CuPc/SubPc/C₆₀, les deux interfaces D/DA et DA/A sont actives. Ceci justifie que le rendement des cellules ternaires soit supérieure, au moins légèrement, à celle des cellules binaires correspondantes, seulement de 0,5 % dans le cas du pentacène/AlPcCl/C₆₀, mais de 10 % dans le cas du Pentacène/SubPc/C₆₀. Néanmoins, comme dit plus haut, les performances sont limitées par le niveau HOMO du pentacène. En fait, la troisième structure en cascade de **la Figure V9.d**, nous permet de confirmer l'effet de la valeur du niveau HOMO sur la valeur Voc. Grâce à son niveau HOMO à -5,2 eV, le M8-1, dans la cellule ternaire M8-1/SubPc/C₆₀, permet d'atteindre une Voc de 0,73 eV, ce qui corrobore le fait que la valeur de Voc augmente avec Δ (LUMO_A-HOMO_D). Malheureusement, la mobilité des trous de M8-1 est très faible (**tableau V. 3**) et le rendement de l'OPV qui en résulte est limité à 0,8 %.

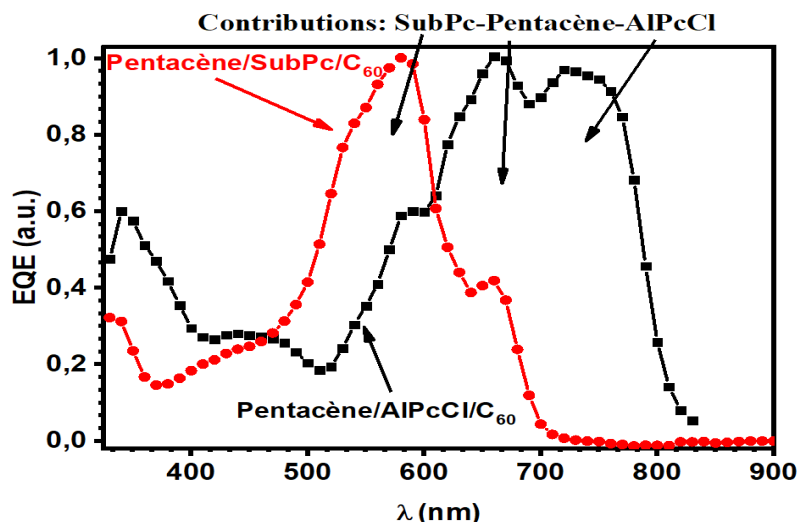


Figure V.11: Spectres EQE normalisés de cellules ternaires OPV : (●) Pentacène/SubPc/C₆₀ and (■) Pentacène/AIPcCl/C₆₀

IV.2. Configurations des mêmes niveaux d'énergie HOMO de D et DA

La valeur maximale théorique de Voc est égale à la différence entre le niveau LUMO de A et le niveau HOMO de D. Ainsi, dans le cas des cellules ternaires, pour éviter une perte de la valeur de Voc, il peut être souhaitable d'utiliser des matériaux dont deux d'entre eux ont le même HOMO ou LUMO. Comme les résultats obtenus en utilisant D et DA avec le même LUMO (Fig V.9d et 1e) étaient décevants, nous avons décidé d'élaborer les cellules ternaires en utilisant D et DA avec la même valeur du niveau HOMO, BSTV/SubPc/C₆₀ (Fig V.9h) et 5T/SubPc/C₆₀ (Fig V.9f). La **figure V.9** montre que les deux structures ternaires présentent la même structure de bande d'énergie, la principale différence réside dans la mobilité des trous plus élevée de 5T par rapport à celle de BSTV (**Tableau V.3**). Une étude précédente, mais avec un HTL différent, a déjà montré que de très bons résultats peuvent être obtenus avec BSTV [19], ce qui n'est pas le cas avec 5T [20]. Néanmoins, pour augmenter la fiabilité de la comparaison des résultats obtenus, nous avons répété l'étude, chacune des molécules étant d'un même lot. De plus, pour simplifier, nous avons utilisé un HTL simple, MoO₃ seul et non MoO₃/CuI. Les résultats renforcent ceux obtenus précédemment, à savoir un gain du rendement de 20 % dans le cas de cellule OPV ternaire utilisant le BSTV comme couche D.

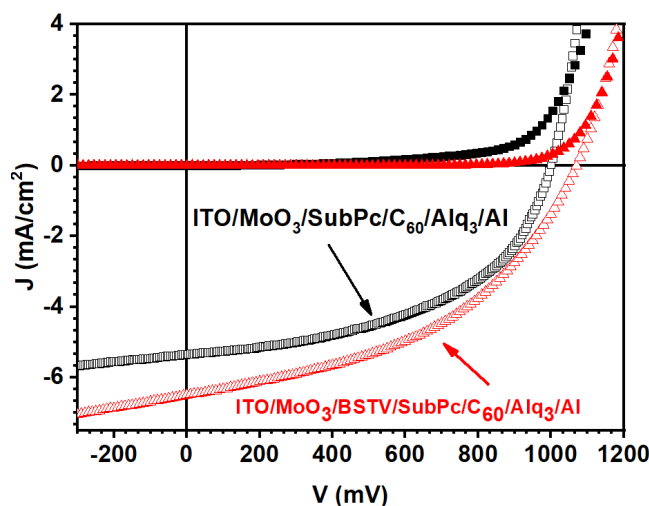


Figure V.12: Caractéristiques J-V de cellule binaires et ternaires OPV : ITO/MoO₃/couche active/Alq₃/Al, la couche active étant ici soit SubPc/C₆₀ (■), BSTV/SubPc/C₆₀ (▲), (le symbole plein indique les mesures réalisées dans l'obscurité, et les symboles vides correspondent aux mesures sous condition AM1.5 d'éclairement).

Les paramètres de cellule OPV « record » (BSTV (16 nm) /SubPc (12.5) /C₆₀ (40nm)) sont $V_{oc} = 1.07$ V, $J_{sc} = 6.6$ mA cm⁻², $FF = 45\%$ et $\eta = 3.14\%$ à comparer avec les paramètres de la cellule binaire OPV SubPc/C₆₀ dans le tableau V.1. Ce bon résultat peut être associé au fait que le transfert d'énergie de résonance de Förster de la couche BSTV à la couche SubPc est hautement probable puisque le spectre de PL du BSTV (Fig. annexe 2) chevauche le spectre d'absorption optique de SubPc (Fig V.9, Tableau V.3). De plus, la mobilité des trous dans le BSTV est du même ordre de grandeur que celle de SubPc (Tableau V.3), tandis que la gamme d'absorption des deux molécules est complémentaire (Fig V.10e).

En ce qui concerne le 5T, dont les valeurs de l'HOMO et de la LUMO sont similaires à celles du BSTV, de façon inattendue les performances obtenues sont médiocres, alors que sa mobilité des trous est supérieure à celle du BSTV. En particulier, dans le cas de la cellule OPV ternaire ITO/MoO₃/CuI/5T/SubPc/C₆₀/Alq₃/Al, le rendement maximum atteint n'est que de 0,80%, à comparer aux 0,81% obtenus avec le couple 5T/C₆₀. Ce résultat décevant est corrélé à la faible valeur de V_{oc} de 0,38 V, alors que dans le cas de BSTV/SubPc/C₆₀, le V_{oc} est de 1,07 V. Il a été montré que cette faible valeur de V_{oc} était due à la rugosité de surface trop élevée de la couche de 5T, ce qui induit un courant de fuite et une faible valeur de V_{oc} [20]. Concernant l'effet de la rugosité de l'interface du matériau organique, deux effets contradictoires se produisent. Le premier effet est positif, comme l'ont dit Kjell Cnops *et al.* [21], la rugosité de surface élevée de la sous couche donneuse augmente la surface d'interface par rapport à la surface projetée, ce qui permet à la plupart des excitons générés dans la couche accepteuse

d'atteindre l'interface D/A, entraînant des valeurs élevées de J_{sc} . Par contre, le deuxième effet est dû au fait qu'une rugosité trop élevée induit des courants de fuite, ce qui se traduit par une diminution de V_{oc} et du FF [22]. Par exemple, comme indiqué ci-dessous, dans le cas des couches 5T, la hauteur maximale du profil pic - vallée (Peak-to-valley) est du même ordre de grandeur que l'ensemble de la couche active organique (Fig V.14). Une telle rugosité élevée induit des chemins de shunt, ce qui peut induire une limitation des performances via une augmentation du courant de fuite [23]. Par conséquent, l'augmentation de la rugosité de l'interface améliore le J_{sc} par l'augmentation de la surface d'interface D/A, mais elle diminue la valeur V_{oc} et FF par les courants de fuite et il est nécessaire de déterminer le compromis optimal entre ces différents effets. Dans le cas présent du 5T, il apparaît que l'effet négatif du courant de fuite induit dépasse largement l'effet positif de l'augmentation de la surface d'interface. Cependant, comme dans le cas de CuPc par exemple, il est connu que CuI modifie fortement la morphologie de la couche organique qui est déposée dessus. Par conséquent, pour contourner le possible effet de CuI, les couches de 5T ont été déposées sur une couche HTL de MoO_3 et non comme précédemment sur MoO_3/CuI . Néanmoins, l'étude par MEB a montré qu'une forte densité de grains est visible à la surface de la couche 5T déposée sur MoO_3 (Fig.V.13a). Certains grains semblent presque perpendiculaires au substrat, ce qui est confirmé par la section transversale montrée sur la figure V.13b. L'insert de la figure V.13b correspond à la coupe transversale d'une couche 5T déposée sur MoO_3/CuI . Le grain visible dans cet insert est similaire à celui visible dans le film 5T déposé sur MoO_3 . Ceci montre que la rugosité des couches 5T est plus ou moins similaire qu'elle soit déposée sur MoO_3 ou MoO_3/CuI . Cette hypothèse est confortée par l'étude par AFM. Sur la figure V.14, on peut voir une image AFM, $10\ \mu m \times 10\ \mu m$, d'une couche 5T déposée sur ITO/ MoO_3 . La rugosité RMS déduite de cette image est de 18 nm. Même si cette valeur de RMS est inférieure à celle obtenue lorsque le 5T est déposé sur ITO/ MoO_3/CuI (30 nm), elle reste bien supérieure à la valeur rencontrée dans le cas des autres couches D (Tableau V.3). De plus, certaines structures sont visibles à la surface de l'anode ITO/ MoO_3 . Comme le montre le profil issu de l'image AFM, ces structures atteignent 90 nm, ce qui signifie qu'elles sont presque aussi épaisses que l'ensemble de la cellule PHJ-OPV. En fait, on peut voir sur la figure V.15 que le courant de fuite dans le cas de la cellule OPV ternaire 5T/SubPc/ C_{60} est bien supérieur à celui mesuré dans le cas de BSTV/SubPc/ C_{60} , ce qui justifie la grande différence mesurée du V_{oc} (0,38 V) avec le 5T et avec BSTV (1,07 V), alors qu'ils ont des configurations de schéma de bandes similaires. Ainsi, si la surface de l'anode étant trop rugueuse, des courants de fuite importants sont obtenus. Il s'ensuit que, les mêmes

causes ayant les mêmes effets, les performances des cellules OPV à base de 5T/SubPc/C₆₀ sont limitées du fait de la faible valeur de Voc obtenue, quel que soit le HTL, MoO₃/CuI ou MoO₃.

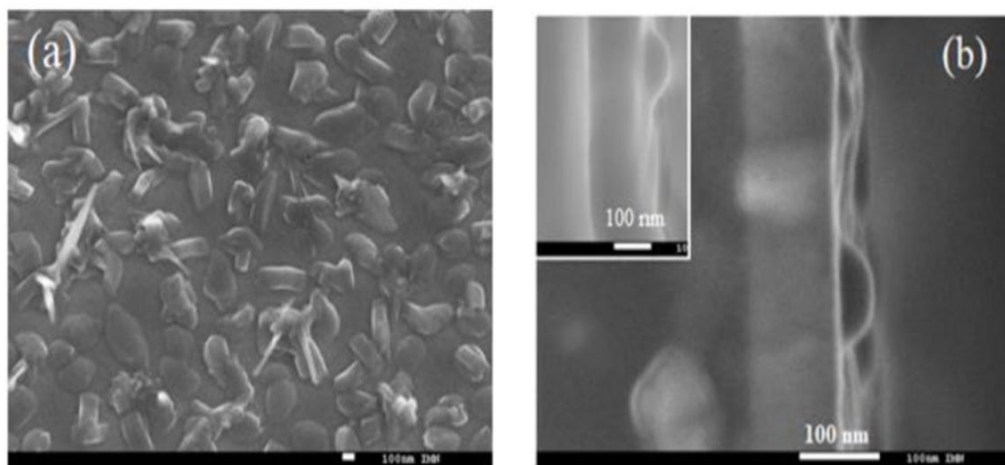


Figure V.13: (a) Images de microscopie électronique à balayage d'une couche de 5T déposée sur du MoO₃ ; (b) Coupe transversale d'une structure verre/ITO/MoO₃/5T. Insert Figure V.13b coupe d'une structure verre/ITO/MoO₃/CuI/5T.

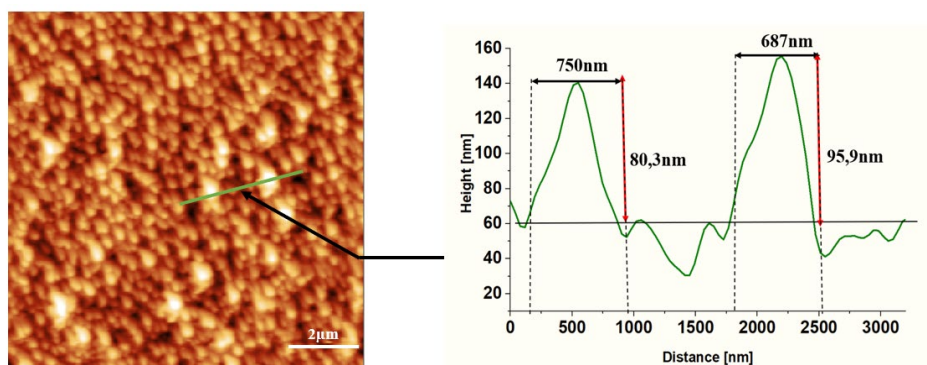


Figure V.14: Image AFM d'une couche de 5T et section de l'image suivant la ligne verte visualisée sur l'image.

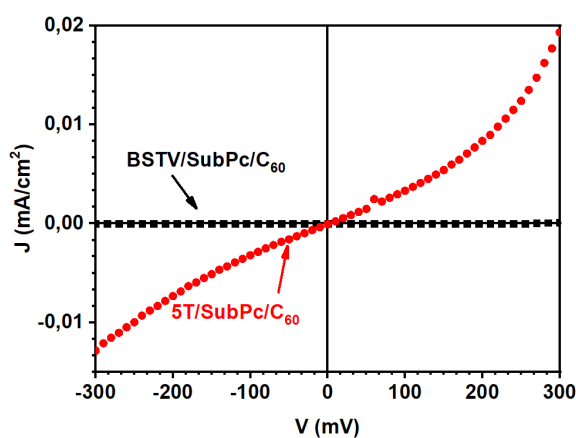


Figure V.15: Caractéristiques J-V sous obscurité de cellules OPVs ternaires à base de BSTV/SubPc/C₆₀ (■) and 5T/SubPc/C₆₀ (●).

Dans le cadre de l'étude sur l'alignement des structures des bandes d'énergie sur les performances, la structure des cellules PHJ-OPV, où DA et A ont le même niveau HOMO, a été étudiée, à travers la cellule PHJ-OPV AlPcCl/MD2/C₆₀ (Fig V.9g) [20]. Ici DA et A ont le même niveau HOMO alors que dans le cas précédent c'était D et DA. La cellule ternaire AlPcCl/MD2/C₆₀ et les cellules binaires AlPcCl/MD2, AlPcCl/C₆₀ et MD2/C₆₀ sont déposées sur une double couche MoO₃ : CuI. Les résultats J-V obtenus (tableau V.6) montrent que la cellule ternaire fonctionne [20]. Cependant, son rendement est faible en comparaison avec les cellules binaires MD2/C₆₀ et AlPcCl/C₆₀. Cela est dû à la forte diminution de FF et la limite de J_{sc}, résultats liés à l'augmentation de la résistance série lors de l'insertion de la troisième couche (MD2). De plus, le faible rendement de la cellule binaire AlPcCl/MD2 montre l'inefficacité de l'interface AlPcCl/MD2.

Tableau V.6: J-V caractéristiques des cellules AlPcCl/MD2/C₆₀, AlPcCl/MD2, AlPcCl/C₆₀ et MD2/C₆₀

Couche active	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	η (%)	Rs
MD ₂ /C ₆₀	0,81	5.49	59	2.75	12
AlPcCl/C ₆₀	0,70	9.61	59.5	3.97	10
AlPcCl/MD2	0,42	4.50	48	1	11
AlPcCl/MD2/C ₆₀	0.80	7.37	38	2.24	28

En général pour cette configuration, l'inefficacité de l'interface AlPcCl/MD2 et la faible mobilité des électrons de la troisième couche limitent les résultats obtenus [20].

IV.3. Configuration non-conventionnelle

Le dernier cas c'est celui de la configuration non-conventionnelle, cette configuration est défavorable au bon fonctionnement de la cellule PHJ-OPV (Fig V.9i). Cette étude a été menée en utilisant une cellule OPV ternaire, 5T/AlPcCl/C₆₀. Si on se limite au cas où la couche intermédiaire est suffisamment épaisse pour être continue (18 nm) [20], les performances du 5T/AlPcCl/C₆₀ sont médiocres, avec un rendement de conversion d'énergie maximal de 0,7 %. Pour expliquer ce faible rendement nous nous sommes intéressés au comportement du couple 5T/AlPcCl. Le rendement optimum de la cellule correspondante, avec 70 nm de 5T et 22 nm d'AlPcCl, est η = 0,46 % avec un Voc de 0,40 V, un courant J_{sc} de 2,95 mA cm⁻² et un FF de 39 %. Le spectre EQE de cette cellule OPV binaire est illustré à la figure V.16.

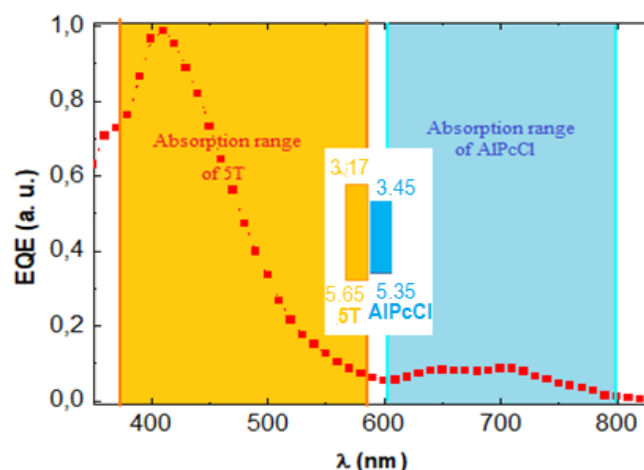


Figure V.16: Spectre EQE de la cellule OPV à base de 5T/AIPcCl comme couche active. Les plages d'absorption des molécules 5T et AIPcCl sont représentées schématiquement sous forme d'image de fond colorée.

Le domaine d'absorption de chaque molécule est symbolisé par la couleur de la couche obtenue avec les molécules correspondantes : bleu pour AIPcCl et orange pour 5T (voir aussi Fig V.9i). Il est clair que la contribution au photocourant de AIPcCl est presque nulle. Cela est dû au fait que, comme le montre la **figure V.9i** (et rappelé par l'insert de la Fig V.16), la configuration de la bande d'énergie, Δ ($\text{HOMO}_A - \text{HOMO}_D$) < 0 , s'oppose au passage des trous de AIPcCl vers 5T, ce qui empêche la collection de trous issus des excitons créés dans la couche AIPcCl.

V. Discussion des résultats

Ainsi, nous avons étudié toutes les configurations possibles de structure de bande d'énergie, en utilisant des molécules dont la mobilité des porteurs électriques et dont la géométrie étaient différentes. Ceci nous permet d'énoncer quelques règles générales à respecter pour espérer réaliser des cellules PHT-OPV ternaires performantes. Certaines étaient attendues, d'autres non. Comme le montre l'étude des cellules ternaires utilisant le pentacène comme couche D, mais aussi des cellules ternaires basées sur BSTV/SubPc/C₆₀, et l'ensemble des combinaisons étudiées, la valeur Voc augmente avec la différence d'énergie entre LUMO_A et HOMO_D, sauf lorsque la couche D est trop rugueuse ce qui diminue drastiquement la valeur de Voc, comme le montrent les résultats obtenus avec le 5T dont la rugosité RMS est de 18 nm. Comme attendu, la mobilité des trous du D M8-1 et la mobilité électronique du DA MD2 étant très faibles, les résultats obtenus avec des cellules OPV utilisant ces molécules, sont assez médiocres, mais leur comportement général, valeur de Voc, activité de leurs interfaces avec les

autres molécules introduites dans les cellules, sont celles attendues. Les résultats obtenus avec le 5T/AlPcCl/C₆₀ sont mauvais, ce qui confirme qu'une structure avec un alignement des bandes d'énergie non conforme à la configuration des niveaux d'énergie en cascade ne peut donner des cellules OPV performantes. En revanche, l'étude des cellules OPV ternaires utilisant le CuPc comme donneur montre que, si un bon appariement de bandes est nécessaire pour obtenir de bonnes performances, il n'est pas suffisant. En effet l'absence de transfert d'énergie par FRET dans ces cellules OPV se traduit par un rendement décevant. De plus, plus inattendu, l'étude des cellules OPV utilisant CuPc comme couche D montre que l'effet de la structure des molécules sur les propriétés des interfaces ainsi réalisées ne doit pas être négligé. Lorsque des molécules tridimensionnelles sont déposées sur des molécules planes régulièrement orientées (parallèles ou perpendiculaires au substrat) il s'ensuit un grand désordre à l'interface qui conduit à de fortes pertes par recombinaison des porteurs, comme le montre l'impossibilité d'obtenir un courant de saturation pour J_{ph}. Ce résultat, même si le contexte est différent, n'est pas sans rappeler, ceux concernant les cellules BHJ-OPV ternaires où il a été montré que là aussi, la qualité de la BHJ dépend fortement de la géométrie des molécules introduites [17].

Comme mentionnée avant, l'examen des résultats obtenus dans cette étude confirme que la valeur de Voc dépend directement de la différence d'énergie entre le niveau de la LUMO de l'accepteur et le niveau HOMO du donneur. Dans le cas d'une interface de qualité, qVoc peut être très proche de la différence Δ (LUMO_A-HOMO_D). Cependant, cette valeur, si elle est déterminante pour la valeur maximale de Voc, n'est pas le seul paramètre déterminant. La rugosité de surface de la couche organique inférieure de la structure est également déterminante. Une rugosité de surface trop élevée diminue considérablement la valeur de Voc. La valeur de Voc la plus élevée obtenue au cours de ce travail a été obtenue à partir d'une structure dont les couches D et DA ont le même niveau HOMO, ce qui évite la diminution inévitable du Voc dans le cas d'une structure de bande d'énergie en escalier. Si un bon alignement de la structure des bandes d'énergie permet d'obtenir une grande valeur de Voc, cela bien sûr, ne suffit pas pour assurer un haut rendement de la cellule OPV, encore faut-il que la mobilité des porteurs des couches actives soit suffisante pour éviter l'accumulation de charge d'espace qui déforme les courbes caractéristiques J-V, ce qui se traduit par une courbe en forme de S et/ou de faibles valeurs de J_{sc} et FF. Par contre, l'expérience montre que l'utilisation d'une structure ternaire dans laquelle les couches D et DA ou DA et A ont le même HOMO est un bon point de départ pour obtenir une cellule ternaire performante. En plus d'une mobilité suffisante des porteurs de charge, il est souhaitable que le mécanisme de transfert classique des porteurs de charges, via

la formation de l'exciton puis la séparation des charges au niveau d'une interface, soit accompagné d'un transfert efficace d'énergie par FRET. Ce transfert d'énergie FRET se traduira par une voie de migration qui consiste en une dissociation des excitons en deux étapes : diffusion de l'exciton vers l'accepteur par transfert d'énergie de résonance Föster-FRET, sur de grandes échelles de longueur, puis dissociation.

Nous avons montré que les cellule OPV ternaires avec un rendement supérieur à celui obtenu avec les cellules OPV binaires correspondantes, répondent aux exigences d'un transfert d'énergie FRET efficace, c'est-à-dire un chevauchement significatif entre le spectre de PL de la couche D et le spectre d'absorption optique de la couche DA. Lorsque toutes ces exigences sont remplies, à savoir une configuration adaptée de la structure des bandes d'énergie, une mobilité des porteurs de charge suffisante, des domaines d'absorption lumineuse complémentaires, un recouvrement des bandes de PL et d'absorption lumineuse, nous avons montré qu'il restait une exigence supplémentaire à remplir, la qualité des interfaces ne doit pas être perturbé par une géométrie incompatible des molécules. Lorsque toutes ces exigences sont remplies, une amélioration significative du rendement des cellules OPV ternaires par rapport aux cellules OPV binaires correspondantes est mesurée. Par exemple, le rendement de la cellule OPV ternaire Pentacène/SubPc/C₆₀, par rapport à SubPc/C₆₀ est amélioré de 10 %, tandis que celui de BSTV/SubPc/C₆₀ est amélioré de 20 %.

VI. Conclusion

A partir de cette accumulation de résultats expérimentaux on peut tirer un certain nombre de règles à respecter si l'on veut avoir toutes les chances de succès dans la fabrication des cellules ternaires.

- Une augmentation de la rugosité RMS induit deux effets opposés, l'un correspond à une augmentation de J_{sc} par l'augmentation de la surface d'interface D/A et le second induit des courants de fuite et donc une détérioration des Voc et FF. Il faut donc chercher le RMS qui permet de trouver le compromis optimal entre ces influences opposées.

- Lorsque la rugosité des couches organiques est inférieure à 5 nm, ce qui est généralement le cas, la différence entre les valeurs maximales de Voc théorique et expérimentale est faible, voire inférieure à 0,2, bien inférieure à celle mesurée sur les cellules BHJ- OPV.

- La mobilité des porteurs, électrons et trous, doit être d'au moins de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ et pas trop différente les uns des autres pour obtenir une répartition homogène des charges, ceci

notamment dans le cas de la couche centrale qui, bien entendu, doit être ambipolaire avec des mobilités d'électrons et de trous équilibrées.

- En plus du processus classique de transfert de porteurs de charge via l'absorption de la lumière, la création de l'exciton, la migration de l'exciton vers une interface et la séparation des charges à cette interface, la possibilité de transfert d'énergie par FRET doit être effective.

- Il apparaît qu'au-delà des propriétés des structures de bandes d'énergie, la mobilité et la structure des molécules, planaires ou non, jouent un rôle important dans l'obtention de cellule PHJ-OPV performantes.

En conclusion, on peut dire qu'en utilisant trois molécules organiques aux propriétés appropriées, à savoir une absorption complémentaire de la lumière, une mobilité de porteur pas trop différente, un alignement approprié de la structure de la bande d'énergie et également des morphologies de molécules compatibles, il est possible de dépasser de manière significative les performances de cellule binaire PHJ-OPV en utilisant des configurations de cellule PHJ-OPV ternaires basées sur les mêmes molécules. Par exemple la cellule PHJ-OPV ternaire basée sur la couche active BSTV/SubPc/C₆₀, permet de dépasser de 20% le rendement des cellules OPV binaires correspondantes telles que SubPc/C₆₀.

Références bibliographiques

- [1]: D. Liu, P.u. Fan, D. Zhang, X. Zhang, J. Yu, Förster resonance energy transfer and improved charge mobility for high performance and low-cost ternary polymer solar cells, *Solar Energy*, 189 (2019), pp. 186-193, 10.1016/j.solener.2019.07.060
- [2]: Xunfan Liao, Yongjie Cui, Xueliang Shi, Zhaoyang Yao, Heng Zhao, Yongkang An, Peipei Zhu, Yaxiao Guo, Xiang Fei, Lijian Zuo, Ke Gao, Francis Lin, Qian Xie, Lie Chen, Wei Ma, Yiwang Chen, Alex K.-Y. Jen, The role of dipole moment in two fused-ring electron acceptor and one polymer donor based ternary organic solar cells, *Mater. Chem. Front.*, 2020; 4: 1507, DOI: 10.1039/d0qm00016g
- [3]: D.C. Coffey, A.J. Ferguson, N. Kopidakis, G. Rumbles, Photovoltaic charge generation in organic semiconductors based on long-range energy transfer, *ACS NANO*, 4 (9) (2010), pp. 5437-5445, 10.1021/nn101106b
- [4]: H. Lamkaouane, H. Ftouhi, G. Louarn, Y. Mir, M. Morsli, M. Addou, L. Cattin, J. Christian Bernède, Investigation of the different possible energy band structure configurations for planar heterojunction organic solar cells, *Solid. State. Electron.* 191 (2022) 108254. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108254>.
- [5]: N. Beaumont, S.W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K.E. Smith, T.S. Jones, Boron subphthalocyanine chloride as an electron acceptor for high-voltage fullerene-free organic photovoltaics, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (3) (2012), pp. 561-566, 10.1002/adfm.201101782
- [6]: L. Cattin, J.C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, *et al.*, Improved performance of organic solar cells by growth optimization of MoO₃/CuI double-anode buffer, *Phys. Status Solidi A*, 210 (4) (2013), pp. 802-808, 10.1002/pssa.201228665
- [7]: X. Xiao, J.D. Zimmerman, B.E. Lassiter, K.J. Bergemann, S.R. Forrest, A hybrid planar-mixed tetraphenyldibenzoperiflanthene/C70 photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (7) (2013), p. 073302, 10.1063/1.4793195
- [8]: K. Nakano, K. Tajima, Organic planar heterojunctions: From models for interfaces in bulk heterojunctions to high performance solar cells, *Adv Mater*, 29 (25) (2017), p. 1603269, 10.1002/adma.201603269
- [9], F. Anger, J.O. Ossó, U. Heinemeyer, K. Broch, R. Scholz, A. Gerlach, *et al.*, Photoluminescence spectroscopy of pure pentacene, perfluoropentacene, and mixed thin films, *J. Chem. Phys.*, 136 (5) (2012), p. 054701, 10.1063/1.3677839
- [10]: D. Frackowiak, A. Planner, A. Waszkowiak, A. Boguta, R.-M. Ion, K. Wiktorowicz, Yield of intersystem (singlet-triplet) crossing in phthalocyanines evaluated on the basis of a time in resolved photochemical method, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141 (2-3) (2001), pp. 101-108
- [11]: W. Chen, H. Huang, S. Chen, Y.L. Huang, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, Yu Li Huang, Xing Yu Gao, and Andrew Thye Shen Wee, Molecular Orientation-Dependent Ionization Potential of Organic Thin Films, *Chem. Mater.*, 20 (22) (2008), pp. 7017-7021, 10.1021/cm8016352
- [12]: A.J. Pal, J. Paloheimo, H. Stubb, Molecular light-emitting diodes using quinquethiophene Langmuir-Blodgett films, *Appl Phys Lett*, 67 (26) (1995), pp. 3909-3911
- [13]: F. Yan, W.L. Li, B. Chu, T.L. Li, W.M. Su, Z.S. Su, *et al.*, Wen Lian Li, Bei Chua, Tian Le Li, Wen Ming Su, Zi Sheng Su, Jian Zhuo Zhu, Dong Fang Yang, Guang Zhang, De Feng Bi, and Liang

Liang Han, Sensitized electrophosphorescence of infrared emission diode based on copper phthalocyanine by an ytterbium complex, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (20) (2007), p. 203512, 10.1063/1.2811953

[14]: Chuan-Hui Cheng, Zhao-Qi Fan, Shu-Kun Yu, Wen-Hai Jiang, and Xu Wang Guo-Tong Du, Yu-Chun Chang, and Chun-Yu Ma, 1.1 μm near-infrared electrophosphorescence from organic light-emitting diodes based on copper phthalocyanine, *Appl. Phys. Lett.* 2006; 88: 213505, 10.1063/1.2206678.

[15]: Z.-G. Guo, C.-H. Cheng, Z.-Q. Fan, W. He, Y.u. Shu-Kun, Y.-C. Chang, *et al.*, Near-Infrared Emission from Organic Light-Emitting Diodes Based on Copper Phthalocyanine with a Periodically Arranged Alq3:CuPc/DCM Multilayer Structure, *Chin. Phys. Lett.*, 25 (2008), p. 715

[16]: M.T. Lloyd, Y.-F. Lim, G.G. Malliaras, Two-step exciton dissociation in poly,3-hexylthiophene.../fullerene heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008), Article 143308, 10.1063/1.2908165

[17]: R. Po, J. Roncali, Roncali J Beyond efficiency: scalability of molecular donor materials for organic photovoltaics, *Mater Chem C*, 4 (17) (2016), pp. 3677-3685, 10.1039/C5TC03740A

[18]: C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (2) (1986), pp. 183-185, 10.1063/1.96937

[19]: Z. El Jouad, E.M. El-Menyawy, G. Louarn, L. Arzel, M. Morsli, M. Addou, *et al.*, The effect of the band structure on the Voc value of ternary planar heterojunction organic solar cells based on pentacene, boron subphthalocyanine chloride and different electron acceptors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136 (2020), p. 109142, 10.1016/j.jpics.2019.109142

[20]: L. Cattin, C. Cabanetos, A. El Mahlali, L. Arzel, M. Morsli, P. Blanchard, J.C. Bernède, Smart geometrical approach to intercalate a highly absorbing and quite resistive electron donor layer in ternary organic photovoltaic cells, *Org. Electron.* 76 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105463>.

[21]: L. Cattin, Z. El Jouad, M.B. Siad, A. Mohammed Krarroubi, G. Neculqueo, L. Arzel, *et al.*, Highlighting the possibility of parallel mechanism in planar ternary photovoltaic cells, *AIP ADVANCES*, 8 (11) (2018), p. 115329, 10.1063/1.5037531

[22]: K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M.A. Empl, P. Heremans, Empl & Paul Heremans, 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer, *Nat. Commun.*, 5 (1) (2014), 10.1038/ncomms4406

[23]: Christopher M. Proctor and Thuc-Quyen Nguyen, Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2015; 106: 083301, doi.org/10.1063/1.4913589

Conclusion générale

Ce travail de thèse consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches tampons hybrides anodique $\text{MoS}_2 : \text{MoO}_3$, et cathodique KI/Alq_3 pour les cellules solaires organiques planaires.

Dans la première partie de ce travail, nous avons élaboré des couches tampons originales anodiques par voie humide et cathodiques par voie sèche dont l'objectif principal est de combiner entre les propriétés électroniques de chaque matériau de l'hybride et également améliorer l'interface électrode/couche active.

Pour la voie humide, l'hybride $\text{MoS}_2:\text{MoO}_3$ a été élaboré par oxydation partielle sous condition atmosphérique. Tout d'abord, le MoS_2 est exfolié par une méthode originale d'exfoliation en phase liquide sans solvant organique. Les caractérisations structurales et optiques ont montré la réussite de l'obtention de MoS_2 nanofeuillets cristallins. Ensuite, l'exfoliation est suivie d'une oxydation partielle avec l'utilisation de l'oxydant H_2O_2 . La croissance de MoS_2 et l'hybride $\text{MoS}_2 : \text{MoO}_3$ en couches minces a été réalisée par la méthode de dépôt par centrifugation. Nous avons montré par XPS et MET-HR que la couche hybride est composée de MoO_3 , MoS_2 et de MoO_xS_y . Leurs pourcentages atomiques dépendent fortement de la durée de la réaction. Le pourcentage atomique de MoO_3 dans l'hybride augmente avec le temps de réaction et peut dépasser 60% ce qui implique la possibilité d'utiliser cette couche hybride comme couche tampon anodique puisque le MoO_3 favorise le transport de trous avec le maintien de l'effet de MoS_2 comme déjà évoqué dans la problématique de cette thèse. De plus, les couches déposées par centrifugation sont bien homogènes ce qui est confirmé par les analyses MEB et XPS. Les propriétés optiques et l'analyse chimique des constituants montrent la possibilité d'utiliser l'hybride élaboré comme couche tampon anodique. La caractérisation par AFM a révélé une structure rugueuse et poreuse de cette couche ce qui nécessite une optimisation des paramètres de synthèse et de dépôt. Cependant, ces résultats montrent que ces films élaborés peuvent être appliqués avec succès dans les batteries au lithium.

En ce qui concerne la voie sèche ou bien autrement dit par voie physique, la couche hybride KI/Alq_3 a été déposée successivement par évaporation/sublimation thermique sous vide. Cette couche mince est introduite comme couche bloqueuse d'excitons dans une cellule solaire organique planaire inverse à base de la couche active $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$. Dans cette étude, nous avons

étudié l'effet des deux couches KI/Alq₃ et Alq₃/KI sur l'ensemble des paramètres photovoltaïques de la cellule. Les caractérisations électriques ont montré que le rendement de la cellule est amélioré lorsque la couche ultra-mince de KI est introduite entre l'électrode et le Alq₃. Ces résultats sont suivis par une analyse chimique par XPS qui a montré que seulement le potassium K interagit avec la molécule d'Alq₃, ce qui prouve la décomposition de KI lors du dépôt et la diffusion de K dans la couche Alq₃. La diffusion de K permet d'améliorer la conductivité de la couche d'Alq₃ et donc réduire efficacement la barrière de collection des électrons à l'interface de l'accepteur (C₆₀) et l'électrode (ITO). L'effet de la couche K : Alq₃ sur les performances de la cellule dépend principalement de l'épaisseur de KI inséré. Les meilleures performances sont obtenues pour une couche mince de 1 nm de KI déposée à l'interface ITO/Alq₃, donnant le rendement le plus élevé de 2,2 %, soit 36 % de plus que la cellule avec Alq₃ seul comme EBL. Ce résultat montre que KI/Alq₃ est une EBL très efficace dans les cellules à base de CuPc/C₆₀ comme couche active.

L'hybride K : Alq₃ permet d'améliorer le rendement de la cellule à base de C₆₀/CuPc en diminuant la barrière énergétique au niveau de l'interface électrode/couche active, bien qu'il améliore légèrement l'absorption et la cristallinité de la couche organique CuPc ce qui reflète également l'effet positif de cette couche sur les étapes de génération et séparation des porteurs de charges. Malgré cela, le rendement de la cellule à base de CuPc/C₆₀ reste relativement faible que ce soit en structure planaire binaire inverse ou conventionnelle. Ceci est dû à la limite de l'absorption de la couche de CuPc. Pour cela, l'amélioration de l'absorption de la couche active dans une cellule planaire a fait l'objet de la dernière partie de cette thèse.

Afin d'améliorer le spectre d'absorption de la couche active dans les cellules planaires, nous avons étudié les performances des cellules planaires en ajoutant une couche ternaire DA à l'interface donneur/accepteur qui doit être ambipolaire, c'est-à-dire qu'elle a une mobilité de trous et électrons équilibrée pour une répartition homogène des charges. D'abord, nous avons étudié la structure à base de CuPc/C₆₀ en introduisant du SuPc et le DBP respectivement. Les résultats montrent que l'interface CuPc/SubPc est inefficace, ce qui nous a conduit à étudier les conditions nécessaires d'obtention des cellules ternaires avec de bons rendements via différentes conceptions en utilisant de nombreuses molécules. On peut résumer ces conditions dans les points suivants : une absorption complémentaire de la lumière, une mobilité de porteurs de charges équilibrée pour les molécules organiques utilisées et surtout la couche ambipolaire, un alignement approprié de la structure de bande d'énergie, un transfert de porteurs de charge qui doit se faire par le mécanisme FRET « Transfert d'énergie par résonance Förster » afin

d'assurer la diffusion de l'exciton jusqu'à l'interface DA/A où sa séparation est favorable. Enfin la rugosité (rms) doit être optimale pour atteindre une grande surface active à l'interface D/A. Elle ne doit pas être élevée pour ne pas induire des courants de fuite dans la cellule et la détérioration de Voc et FF. Le travail sous ces conditions nous a permis d'obtenir un bon rendement de ces cellules en comparaison avec les cellules binaires, c'est le cas de la cellule BSTV/SuPc/C₆₀ dont le rendement est de 3.14 % qui dépasse de 20% celui de la cellule binaire à base de SubPc/C₆₀. D'après nos résultats, ce travail constitue une base pour le choix des molécules utilisées dans l'élaboration des cellules en configuration ternaire.

Liste des Figures

Figure I.1: Production annuelle mondiale en électricité par source de production[5].....	5
Figure I.2: (a) Spectre du rayonnement solaire, (b) représentation des constantes d'illumination	6
Figure I.3: Classification des différentes technologies selon trois générations de cellules solaires.....	8
Figure I.4: Graphique NREL de l'évolution des records de rendement de différentes technologies des cellules photovoltaïques en fonction des années[9].	9
Figure I.5: (a) Représentation de l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone et (b) origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales sp^2 [17].....	11
Figure I.6: Digramme des niveaux d'énergies des alcènes [20].....	11
Figure I.7: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque organique ...	12
Figure I.8 : Condition de dissociation d'exciton $E_{ex} < I_{PD} - X_A$ [23]	14
Figure I.9 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique.....	16
Figure I.10 : Courbe J-V d'une cellule photovoltaïque organique sous obscurité et sous illumination	17
Figure I.11 : Cellule à hétérojonction planaire binaire.....	19
Figure I.12: Cellule OPVs classique et inverse	20
Figure I.13 : Cellule photovoltaïque organique à hétérojonction en volume	20
Figure I.14 : Cellule photovoltaïque en structure Tandem.....	21
Figure I.15 : Couche active constituée de trois couches avec des niveaux d'énergie en cascade	22
Figure I.16: Structure chimique du donneur Poly(3-hexylthiophène) P3HT	24
Figure I.17 : Structure chimique du fullerène	25
Figure I.18: Structures chimiques des dérivés de perylène	25
Figure I.19: Structures chimiques des différentes petites molécules utilisées comme donneurs d'électrons et molécules ambipolaires (couche interface DA).....	26
Figure I.20 : Niveaux d'énergie des molécules organiques utilisée dans ce travail	28
Figure I.21: Contacts formés à l'interfaces électrodes-semiconducteur[17]	30
Figure I.22: Structures chimiques du BCP et l' Alq_3	31
Figure I.23: Schéma de la structure de bandes du matériau organique (accepteur d'électrons) et le contact ETL/Electrode, le transport d'électrons de l'accepteur à l'électrode (1) via les niveaux LUMOs (2) via les niveaux créés dans la bande interdite du BCP	32
Figure I.24: Structure de bande d'une cellule photovoltaïque organique avec une couche tampon anodique hybride $MoO_3 : MoS_2$	34
Figure I.25: (a) représentation schématique 3D de la structure cristalline de disulfure de molybdène où le molybdène est désignée par M et le soufre par X (b) schéma des structures polytypes de MoS_2 2H, 3R et 1T [90].	35
Figure I.26: Schéma de la maille (a) 2H- MoS_2 et (b) 1T- MoS_2	36

Figure I.27: Structure de Bande de MoS ₂ massif, double couche, et MoS ₂ monocouche. Le minimum de la bande de conduction est représenté en vert et le haut de la bande de valence est en bleu [91].....	37
Figure I.28: (a) Spectres d'absorption de MoS ₂ exfolié (b) Structure de bande de MoS ₂ avec les transitions excitoniques	38
Figure II.1: Schéma du processus d'exfoliation/oxydation et de la croissance de la couche hybride par centrifugation	53
Figure II.2: Processus d'exfoliation en phase liquide [2].....	54
Figure II.3 : Schéma d'une sonde ultrasonique	56
Figure II.4:Schéma du protocole de synthèse par oxydation de MoS ₂	57
Figure II.5: Etapes d'obtention de couches minces par centrifugeuse	59
Figure II.6: Evaporateur thermique sous vide [43]	60
Figure II.7: Structure d'une cellule binaire classique directe (a) et inverse (b)	61
Figure II.8 : Photographie de la cellule solaire organique classique élaborée au laboratoire (image de droite) et sa représentation schématique (image de gauche)	64
Figure III.1: Spectre de zone de Mo 3d de la poudre de MoS ₂ avant oxydation.....	70
Figure III.2: (a) Spectres XPS Mo3d de MoS ₂ oxydé par H ₂ O ₂ (10%), pendant 15 min à la lumière et à l'obscurité, (b) décomposition de Mo 3d après oxydation à l'obscurité et (c) décomposition de Mo3d après oxydation à la lumière.....	71
Figure III.3: Images FE-MEB du nanopoudre de MoS ₂ (a) faible grandissement (b) grand grandissement.	73
Figure III.4: Images MEB à effet de champ en mode électrons secondaires (a) et en mode rétrodiffusés (b) poudre de MoS ₂ après oxydation de MoS ₂ par H ₂ O ₂ 6% pendant 45 min	74
Figure III.5: Diffraction des rayons X de (courbe bleu) de la nanopoudre commerciale de MoS ₂ et (courbe rose) de MoS ₂ exfolié, les figures (a) et (b) visualisent les dispersions avant et après exfoliation, respectivement.....	75
Figure III.6: Images FE-MEB de MoS ₂ exfolié déposé sur ITO/PET avec une vitesse de 8000 rpm (a) et après filtration (c, d (grand grandissement)) (b) distribution de la taille des feuillets.....	76
Figure III.7: MEB-EDX image en mode électrons secondaires et cartographie élémentaire de Mo (Rouge), S (Jaune), and O (Vert) pour (a, a ₁ , a ₂ et a ₃) MoS ₂ avant oxydation (b, b ₁ , b ₂ , et b ₃) MoS ₂ après oxydation (MoO ₃ : MoS ₂)	77
Figure III.8: Visualisation d'une coupe transversale d'une couche hybride MoO ₃ :MoS ₂	78
Figure III.9: Spectres d'XPS de Mo3d (a) MoS ₂ en couche mince et (b) l'hybride MoO ₃ :MoS ₂ en couche mince après 10 min de réaction.....	79
Figure III.10: Spectres de zones de S2p et O1s de (a, b) MoO ₃ :MoS ₂ en couche mince à 10 min de réaction (c, d) MoS ₂ en couche.....	81
Figure III.11: Diffractogramme de la couche hybride MoO ₃ :MoS ₂	81

Figure III.12: MET haute résolution de (a,b) nanofeuillets de l'hybride MoO ₃ :MoS ₂ , endroits sélectionnés jaune et orange et leurs FFT c, d et FFT-inverses e, f , respectivement.....	82
Figure III.13: Schéma simplifié du procédé de synthèse de l'hybride MoO ₃ :MoS ₂	83
Figure III.14: Spectre d'absorbance de MoS ₂ exfolié (courbe bleue) et de la dispersion de MoO ₃ : MoS ₂ en fonction de la durée de la réaction 10 min (courbe rose), 30 min (courbe orange)	84
Figure III.15: Images AFM 2D obtenues pour l'ITO et la couche MoS ₂ sur une surface de 10 x 10 μm ²	85
Figure III.16: Images AFM 2D (10 x 10 μm ²) , 3D et 2D (3 x3 μm ²) et le profil de la couche hybride MoO ₃ :MoS ₂	86
Figure IV. 1 : Structure de la cellule PHJ-inverse étudiée	91
Figure IV.2: Caractéristique I-V de la cellule PHJ-inverse avec la couche EBL hybride KI/Alq ₃	93
Figure IV.3: Caractéristique I-V de la cellule PHJ-inverse avec la couche hybride Alq ₃ /KI.....	94
Figure IV.4: (a) Spectres d'EQE de la cellule PHJ-inverse avec KI/Alq ₃ , et Alq ₃ seul comme couche tampon cathodique (b) spectre d'absorption de C ₆₀ et CuPc	95
Figure IV.5: Images 2D de l'AFM (5μm x5 μm) (a) ITO/Alq ₃ et (b) ITO/KI/Alq ₃	96
Figure IV.6: Spectre large de l'échantillon ITO/KI : Alq ₃	97
Figure IV.7: Spectres XPS de carbone C 1s pour les deux échantillons (a) ITO/Alq ₃ et (b) ITO/KI :Alq ₃	98
Figure IV.8: Spectres XPS de N 1s des échantillons déposés sur ITO (a) Alq ₃ , (b) KI :Alq ₃ et (c) Alq ₃ :KI	98
Figure IV.9 : Diagramme des niveaux d'énergies de la cellule inverse avec Alq ₃ seul et après introduction de K comme EBLs	99
Figure IV.10: Images MEB de la surface CuPc (a) sans KI (échantillon :ITO/Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc) et (b) avec KI (échantillon : ITO/KI:Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc).....	100
Figure IV.11: Diffractogrammes de l'échantillon ITO/Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc et ITO/KI : Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc	101
Figure IV.12: Spectres d'absorption de l'ITO/Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc et ITO/KI : Alq ₃ /C ₆₀ /CuPc	102
Figure IV.13: Images MEB de (a) ITO/Alq ₃ /C ₆₀ et (b) ITO/KI :Alq ₃ /C ₆₀	102
Figure IV.14: Images 3D et les profils AFM de (a) ITO/Alq ₃ /C ₆₀ et (b) ITO/KI :Alq ₃ /C ₆₀	103
Figure V.1: Structure de bande d'énergie de la cellule ternaire à base de CuPc/SubPc/C ₆₀	109
Figure V.2: Caractéristiques courant-tension (J-V) de cellules OPVs binaire et ternaire : ITO/MoO ₃ /couche active/Alq ₃ /Al. La couche active est soit CuPc/C ₆₀ (■), SubPc/C ₆₀ (●), CuPc/SubPc (▲) et CuPc/SubPc/C ₆₀ (▼), (les symboles pleins correspondent à des conditions de mesure sous obscurité tandis que les symboles vides correspondent à des conditions d'illumination AM 1,5).	109
Figure V.3: Rendement quantique externe (EQE) des cellules OPVs : CuPc/C ₆₀ , SubPc/C ₆₀ et le CuPc/SubPc/C ₆₀	111
Figure V.4: Structure de bande d'énergie de la cellule ternaire à base de CuPc/DBP/C ₆₀	115

Figure V.5: Structure moléculaire du DBP (a) et vues de la géométrie optimisée (b et c) par la chimie moléculaire et la minimisation de l'énergie des champs de force MMFF94 (de Chem3D). la structure DBP, en raison de l'encombrement stérique, un angle de torsion de 86 ° est observé entre la “plateforme” conjuguée centrale de DBP et les quatre cycles phényles latéraux. De plus, la “plateforme” centrale n'est pas entièrement plane et est légèrement vrillée avec un petit écart par rapport à la planéité comme le montre la vue de profil.	117
Figure V.6: Structure moléculaire du pérylène (a) et vues de la géométrie optimisée (b, c) par la chimie moléculaire et la minimisation de l'énergie des champs de force MMFF94 (de Chem3D).	117
Figure V.7 : Caractéristiques J-V of cellule binaire ITO/MoO ₃ /CuPc/Pérylène/Alq ₃ /Al, le pérylène étant soit PTCDA (■), PTCDI-C ₁₁ H ₁₅ (●) et PTCBI (▲).....	118
Figure V. 8: Caractéristiques J _{ph} -V _{eff} de cellule OPV de différentes couches actives (■) CuPc/C ₆₀ et (●) CuPc/SubPc.....	119
Figure V.9: Alignements des niveaux d'énergie pour les différentes configurations de cellules OPV ternaires étudiées.	120
Figure V.10: Spectres de UV-vis absorption des 9 cellules ternaires présentées dans la FigureV.9. .	121
Figure V.11: Spectres EQE normalisés de cellules ternaires OPV : (●) Pentacène/SubPc/C ₆₀ and (■) Pentacène/AlPcCl/C ₆₀	123
Figure V.12: Caractéristiques J-V de cellule binaires et ternaires OPV : ITO/MoO ₃ /couche active/Alq ₃ /Al, la couche active étant ici soit SubPc/C ₆₀ (■), BSTV/SubPc/C ₆₀ (▲), (le symbole plein indique les mesures réalisées dans l'obscurité, et les symboles vides correspondent aux mesures sous condition AM1.5 d'éclairement).	124
Figure V.13: (a)Images de microscopie électronique à balayage d'une couche de 5T déposée sur du MoO ₃ ; (b) Coupe transversale d'une structure verre/ITO/MoO ₃ /5T. Insert Figure V.13b coupe d'une structure verre/ITO/MoO ₃ /CuI/5T.....	126
Figure V.14: Image AFM d'une couche de 5T et section de l'image suivant la ligne verte visualisée sur l'image.....	126
Figure V.15: Caractéristiques J-V sous obscurité de cellules OPVs ternaires à base de BSTV/SubPc/C ₆₀ (■) and 5T/SubPc/C ₆₀ (●).	126
Figure V.16: Spectre EQE de la cellule OPV à base de 5T/AlPcCl comme couche active. Les plages d'absorption des molécules 5T et AlPcCl sont représentées schématiquement sous forme d'image de fond colorée.....	128

Liste des tableaux

Tableau II.1: Paramètres variables pendant la synthèse	58
Tableau III.1: Energies de liaison de MoS ₂ , MoO ₃ et MoO _x S _y	69
Tableau III.2: Composition chimique de l'hybride après oxydation du MoS ₂ par H ₂ O ₂ (6%) pendant 30 min, en fonction de l'environnement lumineux : à la lumière ou dans l'obscurité.	72
Tableau III.3: Le pourcentage atomique des éléments présents dans la couche mince MoO ₃ :MoS ₂ après 10 min de réaction dans l'obscurité, la concentration en H ₂ O ₂ étant de 3%.	77
Tableau III.4: Evolution du pourcentage atomique des éléments chimiques de la couche hybride en fonction du temps de réaction (H ₂ O ₂ , 3% sous obscurité).....	78
Tableau III.5: Positions des pics excitoniques	84
Tableau IV.1: Paramètres photovoltaïques obtenus pour des cellules OPV-PHJs inverses avec différents EBL	93
Tableau IV.2 : Rms et Ra de la surface ITO/EBLs où EBLs= Alq ₃ ou KI/Alq ₃	96
Tableau V.1: Paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire CuPc/SubPc/C ₆₀ en comparaison avec les B-OPVs à base de CuPc/C ₆₀ , SubPc/C ₆₀ et CuPc/SubPc après optimisation des épaisseurs	110
Tableau V.2: Paramètres photovoltaïques de la cellule à base de CuPc/SubPc inverse.....	112
Tableau V.3: Paramètres des couches organiques utilisées.....	114
Tableau V.4 : Paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire CuPc/DBP/C ₆₀	115
Tableau V.5: Paramètres photovoltaïques des cellules binaires ITO/MoO ₃ (3nm) /CuPc (30nm) /perylène (20 nm) /Alq ₃ (9 nm) /Al, avec le perylène = PTCBI, PTCDA and PTCDI-C ₇ H ₁₅	118
Tableau V.6: J-V caractéristiques des cellules AlPcCl/MD2/C ₆₀ , AlPcCl/MD2, AlPcCl/C ₆₀ et MD ₂ /C ₆₀	127

Liste des publications et communications

A- Publications publiées

H. Lamkaouane, H. Ftouhi, G. Louarn, Y. Mir, M. Morsli, M. Addou, L. Cattin, J. C. Bernède. “Investigation of the different possible energy band structure configuration for planar heterojunction organic solar cells”. **Solid. State. Electron (Elsevier)**. 191 (2022) 108254. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108254>.

H. Lamkaouane, H. Ftouhi, M. Zazoui, M. Addou, L.Cattin, J.C.Bernède, G. Louarn and Y. Mir. “Improvement of inverted planar heterojunction solar cells efficiency by using KI/Alq₃ hybrid exciton blocking layer”. **Solid. State. Electronic (Elsevier)**. 186 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108165>.

H. Ftouhi, **H. Lamkaouane**, G. Louarn, M. Diani, J.C.Bernède, M. Addou and L.Cattin “Low temperature synthesis of MoS₂ and MoO₃:MoS₂ hybrid thin films via the use of an original hybrid sulfidation technique, Surfaces and Interfaces. **Surfaces and interfaces (Elsevier)**. 32 (2022). [10.1016/j.surfin.2022.102120](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102120)

H. Ftouhi, **H. Lamkaouane**, M. Diani, G. Louarn, , J.C. Bernède, M. Addou and L. Cattin “Efficient Planar Heterojunction Based on α -Sexithiophene/Fullerene through the use of MoO₃/CuI Anode Buffer Layer”. **Thin Solid Films (Elsevier)**. 741 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139025>.

Hajar Ftouhi; **Hind Lamkaouane**; Guy Louarn; Mustapha Diani; Jean-Christian Bernède; Mohammed Addou; Linda Cattin. “Investigation of Aluminum Phthalocyanine Chloride as Acceptor Material in Planar Organic Solar Cells : Comparative Study with Fullerene”. **J. Mater. Sci. Mater. Electron (Springer)**. 32 (2021) 27710–27720. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07155-z>.

L. Cattin, Z. El Jouad, M. B Siad, M. Morsli, L. Arzel, E. Ortega, G. Louarn, G. Neculqueo, H. Lamkaouane, A. Khalil, M. Addou, M.A. Del Vall, Y. Mir and J. C. Bernède. “ On the use of multiple stacked active layers in organic photovoltaic cells” . **J. of physics D Appl. Phys. J Mater Sci** (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04568-9>.

B- Publications en cours de soumission

Hind lamkaouane, Hajar Ftouhi, Mireille Richard-Plouet, Nicolas Gautier, Nicolas Stephant, Mimoun Zazoui, Mohammed Addou, Linda Cattin, Jean Christian Bernède, Yamina Mir and Guy Louarn. “Efficient and facile synthetic route of MoO₃:MoS₂ hybrid thin layer via oxidative reaction of MoS₂ nanoflakes”. (**En cours de soumission**)

C- Présentation orale et par affiche à des colloques/congrès

- L’orateur des communications orales est souligné.

Présentation orale dans la 8^{ème} édition de la conférence International and Sustainable Energy Conference IRSEC20, le 25 et 28 November 2020, Maroc « Enhancement of Inverted Planar Heterojunction Solar Cell Performances using Cathode Buffer Layer », **H. Lamkaouane**, H. Ftouhi, M. Zazoui, M. Addou, L. Cattin, J. C Bernède, G. Louarn et Y. Mir.

Présentation orale, au congrès international « International Congress of Advanced Materials for photonics, Sensing, Energy Conversion and Energy Application (AMPSECA2019) » le 30 october-01 November 2019 à Marrakech «Optical and structural properties of oxide thin films» **H. Lamkaouane**, Y. Mir, A. Zawadzka, M. Zazoui, J. Strzelecki, P. Plociennik, Y. El Kouari

Présentation orale dans la 8^{ème} édition de la conférence International and Sustainable Energy Conference IRSEC20, le 25 et 28 November 2020, Maroc « Improvement of α -sexithiophene/Fullerene Binary Planar Heterojunction Solar Cells using a Double Anode Buffer Layer » **H. Ftouhi**, **H. Lamkaouane**, G. Louarn, M. Diani, J-C. Bernède, L. Cattin, M. Addou

Présentation poster dans la conférence internationale Solar Power Technologies (SPT2021), le 5-8 juillet 2021 « Low Temperature synthesis of hybrid thin film MoO_x :MoSy as Interfacial layer for Solar cell application », **Hind Lamkaouane**, Hajar Ftouhi, Mimoun Zazoui, Mohammed Addou, Linda Cattin, Jean Christian Bernède, Guy Louarn et Yamina Mir.

Présentation poster dans la journée doctorale de l’école doctorale JED, le 28/05/2021, Nantes. « MoO_x :MoSy hybrid thin film as anode buffer layer for Organic Solar Cells » **Hind Lamkaouane**, Hajar Ftouhi, Mimoun Zazoui, Mohammed Addou, Linda Cattin, Jean Christian Bernède, Guy Louarn et Yamina Mir.

Annexe Chapitre II : Techniques de caractérisations

1. Caractérisation optique : Spectroscopie UV-Vis-NIR

Les mesures d'absorption optique des échantillons dans ce travail ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 (Fig Annexe 2.1) à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), l'appareil peut aller de l'UV jusqu'au proche infrarouge (NIR) (175 nm – 3300 nm).

Le principe de la spectroscopie d'absorption repose sur l'interaction rayonnement-matière, lorsqu'un faisceau monochromatique traverse un échantillon (couche mince ou solution), les molécules de l'échantillon subissent des transitions électroniques entre états fondamentaux et états excités, ce qui cause l'absorption de certaines raies du rayonnement incident.



Figure Annexe 2.1: Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050

Pour éviter l'influence du substrat, nous faisons tout d'abord une calibration avec une référence que ce soit le substrat (verre, verre/ITO) pour les couches minces ou le solvant initial (l'eau) pour les mesures d'absorption en solution.

Les mesures d'absorption du présent travail ont été faite à l'ambiante dans la région de longueur d'onde de 300 nm à 1200 nm

2. Caractérisations chimiques

Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Elle permet ainsi de fournir des informations sur l'état d'oxydation des éléments et sur la nature des liaisons chimiques.

Lors de l'analyse par XPS, la surface de l'échantillon est irradiée par des photons (Al K α ou Mg K α). L'interaction entre les photons et les atomes entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence. Ensuite, les électrons éjectés quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique E_c . A partir de l'énergie cinétique, on peut calculer l'énergie de liaison des électrons (E_L) selon l'équation suivante :

$$h\nu = E_L - E_c + \phi \quad \text{Eq 10}$$

$h\nu$: énergie du photon incident

E_L : Energie de liaison

E_c : Energie cinétique de l'électron éjecté

ϕ : Fonction d'extraction du spectromètre

Dans notre étude nous avons utilisé le spectromètre Axis Nova (Kartos Analytical), cet appareil se compose de deux parties : une chambre de préparation des échantillons et une chambre d'analyse à une pression de 10^{-8} Torr. Aluminium (Al) est utilisée comme une source des rayons X de la raie K α avec une énergie incidente de 1486.6 eV.

Les spectres larges (ou Survey spectra) ont été enregistrés de 0 à 1200 eV (énergie de liaison) avec l'utilisation d'une « energy pass » de 160 eV. Pour les spectres de zone des pics par exemple O 1s, Mo3d et S2p, nous avons utilisé une « energy pass » de 20 eV pour une résolution de 0.1 eV. La déconvolution des pics XPS mesurés a été faite par le logiciel CasaXPS version 2.3.24 rev1.0R. Pour la déconvolution, nous avons utilisé le modèle Gaussienne-Lorentzienne (30%-70%) en tenant en compte du bruit du fond à l'aide d'un fond « Shirley ». Avant de procéder à l'analyse des pics XPS, une calibration en énergie de liaison est nécessaire. L'ensemble des spectres XPS dans ce travail ont été calibré en utilisant le carbone C 1s comme référence à 284.8 eV.

Spectroscopie photo-électronique à l'air (PESA)

La technique de spectroscopie photo-électronique à l'air (PESA) a été utilisée pour les mesures des travaux d'extractions de nos échantillons. Cette technique est classée parmi les techniques non destructives, plus que le travail d'extraction, elle permet aussi de déterminer l'état électronique et le potentiel d'ionisation d'un matériau sous pression atmosphérique.

Le principe de cette technique repose sur l'effet photoélectrique. La lumière d'une source UV passe à travers un monochromateur, puis est focalisée sur une surface de l'échantillon dans l'air. Lorsque les photons irradient la surface, et si l'énergie des photons est supérieure à l'énergie d'ionisation, les photoélectrons sont émis par la surface de l'échantillon. Ces photoélectrons sont détectés et comptés dans l'air avec un détecteur de photoélectrons appelé compteur ouvert « Open Counter », ce détecteur permet de faire les mesures dans les environnements ambiants ou gazeux. Dans le cas idéal, une relation linéaire se produit entre l'énergie des photons incidents et l'émission des électrons où cette dernière augmente linéairement lorsque la longueur d'onde diminue, cela permet de tracer deux lignes droites dont leur intersection est la valeur du potentiel d'ionisation et à partir de laquelle on peut déduire le travail d'extraction (W_f).

L'instrument utilisé dans ce travail est un spectromètre photo-électronique Riken Keiki modèle AC-3. L'analyse a été réalisée sous air à pression atmosphérique avec une source lampe UV au deutérium.

3. Caractérisations morphologiques :

Microscopie-électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique permettant la visualisation de la surface d'un échantillon afin d'étudier leurs propriétés morphologiques, La détermination de l'épaisseur des films déposées via la visualisation des coupes transversales, et avoir des informations sur la composition chimique et travailler sur la cartographie spectrale de l'échantillon en employant un spectromètre en dispersion d'énergie (SDD).

Tous les échantillons dans ce travail ont été caractérisés par le microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F ([Fig Annexe 2.2](#)).

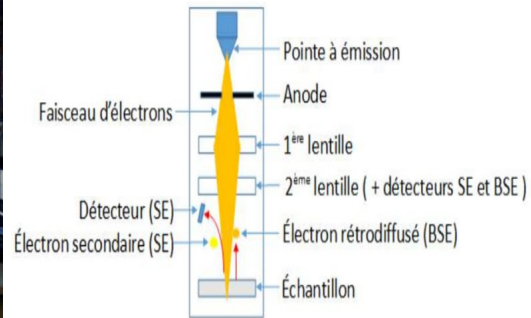


Figure Annexe 2.2: (a) Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 7600 (b) son principe

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction électrons-matière. Lorsqu'un faisceau à électrons à haute tension balaie la surface de l'échantillon à analyser, ce dernier émet différents types d'émissions comme le montre la figure ci-dessus.

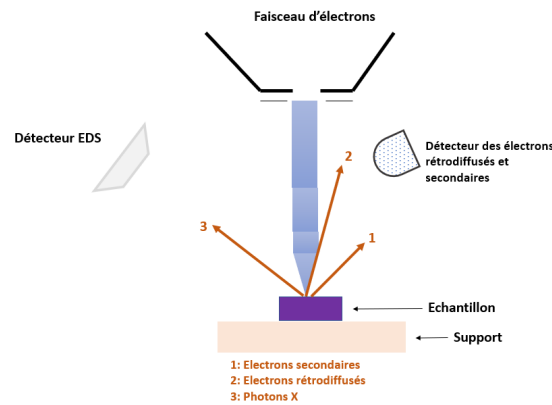


Figure Annexe 1.1 : Schéma simplifié des émissions générés lors de l'interaction électron-matière

Un microscope électronique à balayage (MEB) se compose d'une colonne optique électronique munie d'un canon à électron où les électrons sont produits sous l'effet de champs, et ensuite sont accélérés avec une tension d'accélération de 5 à 50 kV (pour nos échantillons la tension d'accélération est de 5kV). Puis le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon par des lentilles magnétiques. L'ensemble est maintenu sous vide poussé de 10^{-6} . Avec des détecteurs spécifiques pour chaque type de signaux réémis par l'échantillon, une pour la collecte des électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires et l'autre pour la détection des rayons X, on peut voir une image de l'échantillon après un traitement par des logiciels sur un ordinateur relié au microscope.

Les échantillons sont fixés sur du support avec de la laque d'argent. Avant d'être analysés, les échantillons isolants ou semiconducteurs sont métallisés avec une couche ultrafine de Pt afin de réduire l'effet de charge en surface.

Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique permet de déterminer l'état de la surface d'un échantillon en se basant sur les interactions d'attractions et de répulsion entre la pointe de l'AFM située à l'extrémité d'un micro-levier et la surface de l'échantillon (Fig Annexe 2.4). Ces interactions sont détectées par un laser situé sur la face arrière du levier. Lors du balayage de l'échantillon par la pointe AFM, chaque interaction induit une déflexion verticale du levier qui modifie la position du faisceau laser réfléchi et détectée par les 4 quadrants de la photodiode qui captent le signal lumineux. Le suivi des mouvements du micro-levier permet de créer une cartographie de l'échantillon (Fig Annexe 2.3 b).

En fonction de la distance entre la pointe et la surface, il existe trois modes d'utilisation de l'AFM :

Mode contact : La pointe est toujours en contact avec la surface de l'échantillon, durant les mesures la pointe soumise aux forces répulsives de la surface entraînant une déformation du micro-levier. Ce mode permet d'obtenir une meilleure résolution verticale. L'inconvénient de ce mode est que la pointe et l'échantillon peuvent être endommagés

Mode non-contact : on fait osciller le micro-levier à sa fréquence de résonance avec une amplitude d'oscillation et un certain éloignement avec la surface. Dans ce cas la pointe soumise aux forces attractives de la surface, déformant ainsi le micro-levier. L'avantage de ce mode est que les risques de détérioration de l'échantillon et la pointe sont extrêmement réduits.

Mode contact intermittent ou tapping mode : Ce mode combine les qualités des modes précédents et consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance, avec une certaine amplitude.

Les images AFM réalisées dans ce présent travail ont été obtenues à l'ambiante avec l'instrument Nanowizard II (JPK Instruments) et les mesures ont été prises avec le mode contact intermittent (tapping mode). Les caractéristiques du levier utilisé sont une fréquence de résonance de 204-497 KHz, une raideur de 10 à 130 N/m et une résistivité de 0.01 à 0.002 Ω cm.

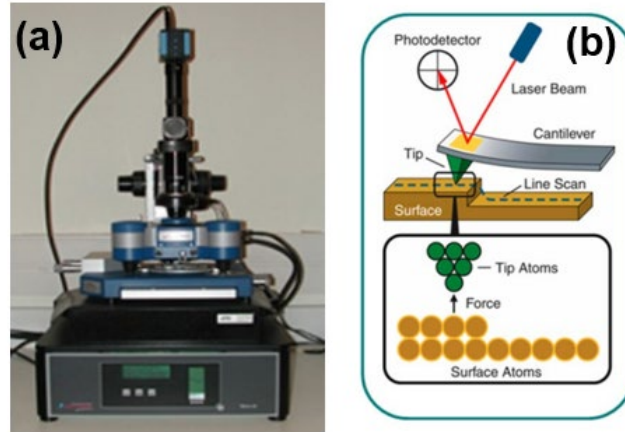


Figure Annexe 2.3: (a) Microscope à force atomique (AFM) (b) son principe [1]

4. Caractérisations structurales :

Diffraction par des rayons-X (DRX)

La technique de diffraction par des rayons-X permet de donner des informations relatives à la structure cristalline des matériaux étudiés et plus précisément ses phases cristallines.

Son principe de fonctionnement est basé sur la diffraction des rayons incidents par les plans réticulaires (hkl) de l'échantillon en faisant des angles Θ suivant la loi de Bragg (Fig Annexe 2):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad \text{Eq 11}$$

d_{hkl} : Distance interarticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)

λ : longueur d'onde du faisceau incident

Θ : l'angle de diffraction

n : un entier

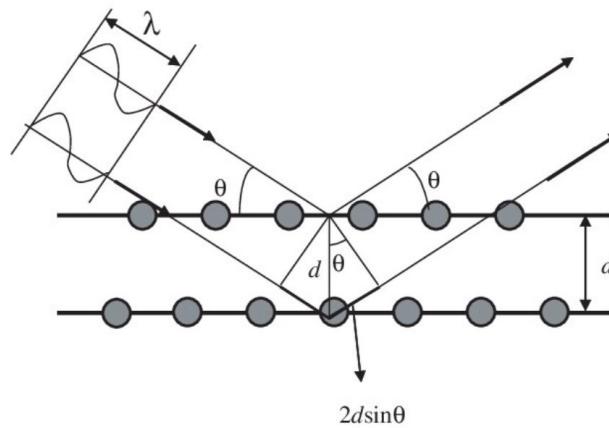


Figure Annexe 2.4: Loi de Bragg [2]

Les instruments utilisés au cours de ce travail sont :

- Le diffractomètre de rayons X Burker D8 série II « passeur » : cet appareil est de géométrie θ/θ , il utilise une source de cuivre et un détecteur en silicium (Si) de deuxième génération « LynxEye XE »
- Le diffractomètre de Rayon-X, Bruker D8 125 « Da Vinci » : cet appareil est équipé d'un tube anode de cuivre (Cu) et un détecteur 1D du silicium de première génération « LynxEye », il muni d'un monochromateur Ge (111) placé avant l'échantillon, et qui permet d'obtenir une radiation Cu $K\alpha_1$ pure.

Microscopie électronique en Transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation pouvant donner de nombreuses informations sur la microstructure et la structure cristalline du matériau. Son principe est également basé sur l'interaction électron-matière.

La microscopie électronique en transmission consiste à placer un échantillon très mince (transparent aux électrons) sous un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons, qui est ensuite accéléré à des tensions comprises entre 80 et 300 KV (choisi en fonction de l'échantillon et les techniques mise en œuvre pour le caractériser) et focalisé sur l'échantillon grâce à un système de lentilles magnétiques. Les électrons transmis donnent naissance à une image.

Il existe deux modes de fonctionnement du MET ; le MET conventionnel (CTEM) et le mode balayage (STEM) qui dépendent de la façon dont les électrons bombardent l'échantillon, les deux modes sont représentés sur la figure ci-dessous.

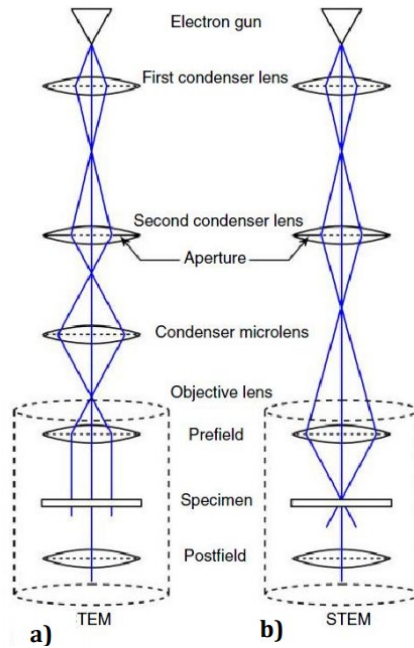


Figure Annexe 2.5: Schéma simplifié d'un MET (a) et le MET en mode balayage (b) [3]

En mode TEM conventionnelle, l'échantillon est irradié avec un faisceau d'électrons parallèles, ce mode permet d'obtenir des images en haute résolution et des analyses par diffraction électronique peuvent être réalisées sur des zones sélectionnées (SAED). Par contre, lorsque le faisceau est focalisé sur l'échantillon on parle sur le mode STEM.

Le MET peut-être couplé avec la spectroscopie en énergie dispersive (EDS)

Les images MET sont btenues à partir des électrons transmis par l'échantillon, l'épaisseur doit être très faible pour pouvoir collecter les électrons. Durant notre travail, les échantillons ont été analysés avec le microscope Nant'Themis (S/TEM Themis Z G3 de Thermo Fisher Scientific) avec une tension d'accélération de 300 KV. Avant l'analyse les échantillons (dispersions) sont placés sur des grilles en carbone.

Références

[1] : L. Donero, Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide, 2017

[2] : Hiroshi Nakamura, Colloidal Crystals-Self-Assembly of Monodispersed Colloidal Particles-R&D Rev. Toyota CRDL. 39 (2004) 33-39. <http://www.tytlabs.com/english/review/rev394e.html>.

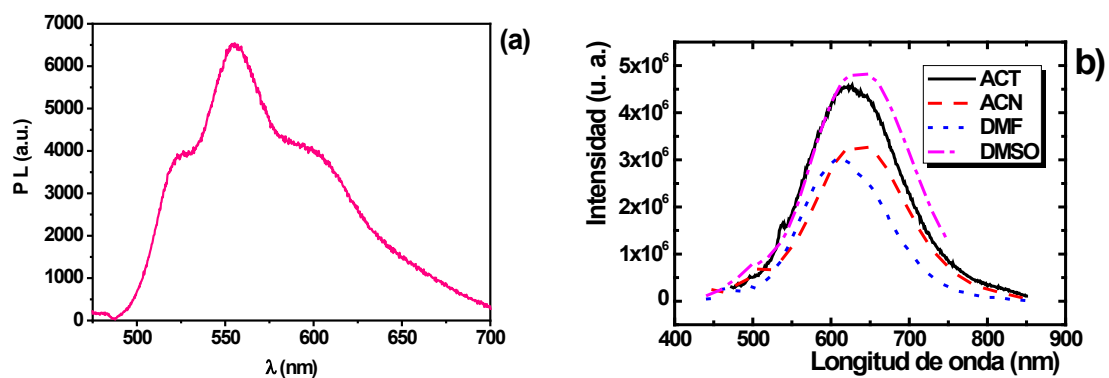
[3]: M. Mitronika, Dépôt de couches minces de TiO₂-SiO₂ par association plasma et sol-gel :impact du procédé de dépôt et de la composition sur les propriétés, application à l'optique intégrée,2018.

Annexe chapitre V.

Annexe 5.1 : Optimisation de l'épaisseur des différentes couches des cellules ternaires étudiés

Echantillon [épaisseur nm]	Voc [V]	Jsc [A/cm ²]	FF [%]	η [%]
ITO/MoO ₃ /CuPc/C ₆₀ /Alq ₃ /Al				
CuPc (30) /C ₆₀ (40)	0,50	4,68	60	1,42
ITO/MoO ₃ /SubPc/C ₆₀ /Alq ₃ /Al				
SubPc (20) /C ₆₀ (40)	1,00	5,33	50	2,63
ITO/MoO ₃ /CuPc/SubPc/Alq ₃ /Al				
CuPc (30) /SubPc (20)	0,73	0,16	30	0,03
CuPc (30) /SubPc (15)	0,74	0,33	40	0,09
CuPc (30) /SubPc (10)	0,74	0,11	41	0,03
CuPc (25) /SubPc (15)	0,74	0,26	36	0,06
CuPc (25) /SubPc (17,5)	0,74	0,17	41	0,05
CuPc (25) /SubPc (12,5)	0,71	0,22	20,5	0,03
CuPc (35) /SubPc (12,5)	0,70	0,31	38,5	0,08
CuPc (35) /SubPc (15)	0,72	0,33	37	0,08
CuPc (35) /SubPc (17,5)	0,72	0,30	37	0,08
ITO/Alq ₃ /SubPc/CuPc/MoO ₃ /Al				
SubPc (15) / CuPc (35)	0,44	0,13	21	0,011
SubPc (15) / CuPc (25)	0,44	0,13	21,5	0,012
SubPc (15) / CuPc (30)	0,45	0,14	24	0,016
SubPc (12,5) / CuPc (30)	0,49	0,11	22,5	0,012
SubPc (12,5) / CuPc (35)	0,44	0,13	23	0,013
SubPc (12,5) / CuPc (25)	0,45	0,14	24	0,015
SubPc (17,5) / CuPc (30)	0,47	0,10	20	0,009
SubPc (17,5) / CuPc (25)	0,46	0,13	22	0,013
ITO/MoO ₃ /CuI/CuPc/SubPc/Alq ₃ /Al				
CuPc (30) /SubPc (12,5)	0,74	0,48	32	0,11
CuPc (30) /SubPc (15)	0,75	0,48	33	0,12
CuPc (30) /SubPc (17,5)	0,76	0,37	32	0,09
ITO/MoO ₃ /CuPc/SubPc/C ₆₀ /Alq ₃ /Al				
CuPc (30) /SubPc (12,5) /C ₆₀ (40)	0,58	5,54	55	1,77
CuPc (30) /SubPc (15) /C ₆₀ (40)	0,58	4,66	54	1,45
CuPc (30) /SubPc (10) /C ₆₀ (40)	0,51	3,68	54	1,01
CuPc (32,5) /SubPc (15) /C ₆₀ (40)	0,57	4,47	53	1,35
CuPc (27,5) /SubPc (15) /C ₆₀ (40)	0,55	4,35	54	1,29
CuPc (35) / SubPc (15)/C ₆₀ (40)	0,60	3,68	52	1,14
CuPc (35) / SubPc (10)/C ₆₀ (40)	0,58	3,73	54	1,16

Annexe 5.2 : Mesure de la photoluminescence



Spectres photoluminescences de (a) BSTV et (b) M8-1

Titre : Élaboration et caractérisation de couches tampons hybrides originales pour des applications dans les cellules photovoltaïques organiques.

Mots clés : Cellules photovoltaïques organiques, couche tampon anodique, couche tampon cathodique, hybride, trioxyde de molybdène, disulfure de molybdène, cellules photovoltaïques organiques ternaires.

Résumé : Ce travail porte sur l'élaboration de couches tampons hybrides pour les cellules photovoltaïques organiques et amélioration des performances des cellules organiques via l'utilisation de la configuration ternaire. La première partie est dédiée à la synthèse de la couche tampon $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ par voie humide : exfoliation/oxydation de MoS_2 . Nous avons développé une méthode originale de dépôt par centrifugation pour la croissance de ces couches hybrides. L'XPS est utilisée pour le contrôle de la composition chimique du MoS_2 avant et après oxydation. Les résultats obtenus confirment la présence de trois composées : MoO_3 , MoS_2 et MoO_xS_y . L'application de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dans les cellules organiques binaires est une perspective de ce travail. Concernant, la couche tampon cathodique, une couche hybride KI/Alq_3 élaborée par évaporation/sublimation sous vide est introduite dans une cellule PHJ inverse à base de la couche active $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$. Alq_3 est déjà connu par sa propriété de blocage des

excitons à l'interface cathode/accepteur d'électrons, alors que l'insertion de KI d'une épaisseur de 1 nm et la diffusion de K dans l' Alq_3 améliore de manière significative la collection des électrons ce qui augmente la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le rendement de la cellule en comparaison avec la cellule référence. La deuxième partie concerne l'amélioration des cellules solaires organiques via l'insertion d'une troisième couche comme couche centrale (couche DA). Dans ce travail, différentes conceptions de cellules organiques photovoltaïques (OPV) ternaires sont étudiées afin d'améliorer l'absorption de la lumière de la couche active. A ce propos, de nombreuses petites molécules sont proposées pour étudier les alignements possibles de structure de bande d'énergie. L'effet de l'absorption, de la mobilité des porteurs de charges, de la morphologie des couches minces sur l'efficacité de ces molécules est discuté pour réaliser des cellules OPVs ternaires performantes.

Title : Elaboration and characterization of original hybrid buffer layers for organic photovoltaic cells applications

Keywords : Organic solar cells, ternary solar cells, anode buffer layer, cathode buffer layer, molybdenum oxide, molybdenum disulfide, ternary organic solar cells.

Abstract: This thesis work deals with the synthesis and elaboration of original hybrid buffer layers for organic photovoltaic cells and improvement of organic cell performances via the use of the ternary configuration. The first part is dedicated to the synthesis of $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ by wet route; exfoliation/partial MoS_2 oxidation where an original and efficient centrifugation-coating deposition method is adopted for the growth of hybrid and MoS_2 layers. The XPS technique is used to control chemical composition of MoS_2 before and after reaction. The obtained results confirm the presence of three compounds such as MoO_3 , MoS_2 and MoO_xS_y . The application of the $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ hybrid layer in organic binary cells is a perspective of this work. Concerning the cathode buffer layer, a hybrid KI/Alq_3 elaborated by thermal evaporation/sublimation under vacuum is introduced in inverted planar heterojunction cell (PHJ) based on the active layer $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$. Alq_3 is already known by

its exciton blocking property at the cathode/acceptor interface, while the insertion of 1 nm of KI and diffusion of K into Alq_3 significantly improves the electron collection which improved the cell efficiency compared to the reference cell. The second part concerns the study of organic solar cells improvement via the introduction of a third layer as centrale layer (DA layer). Different designs of ternary OPVs are investigated in order to improve the absorption of the active layer. In this regard, many small molecules have been proposed to study the possible alignments of energy band structure. Based on the experimental results, the effect of parameters such as absorption, charge carrier mobility, thin film morphology on the efficiency of these molecules is discussed to build an efficient ternary OPV cells.