



HAL
open science

Amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire binaires et ternaires via la réalisation et la caractérisation des couches tampons hybrides : MoO₃MoS₂ et MoO₃/CuI

Hajar Ftouhi

► **To cite this version:**

Hajar Ftouhi. Amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire binaires et ternaires via la réalisation et la caractérisation des couches tampons hybrides : MoO₃MoS₂ et MoO₃/CuI. Matériaux. Nantes Université; Université Abdelmalek Essaadi (Tanger, Maroc). Faculté des Sciences et Techniques, 2022. Français. NNT : 2022NANU4010 . tel-04161541

HAL Id: tel-04161541

<https://theses.hal.science/tel-04161541>

Submitted on 13 Jul 2023

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

L'UNIVERSITE DE NANTES

Ecole Doctorale n° 596

Matière Molécules et Matériaux

&

L'UNIVERSITE ABDELMALEK ESSADI

Centre doctorale des Sciences et Techniques de l'ingénieur

Spécialité : « Physique des matériaux et Energies renouvelables »

Par

Hajar FTOUHI

Amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire binaires et ternaires via la réalisation et la caractérisation des couches tampons hybrides : $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et MoO_3/CuI

Thèse présentée et soutenue au Maroc, à la faculté des sciences et techniques de Tanger, le 25 Mars 2022

Unités de recherches : Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes, France (UMR 6502)

Equipe de recherche couches minces et nanomatériaux, FST, Tanger, Maroc

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Mohamed KETATA Professeur des universités, Université de Rouen - Mont Saint Aignan, France
Mimoun ZAZOUI Professeur des universités, Université Hassan II, Maroc

Composition du Jury :

Président :	Mimoun ZAZOUI	Professeur des universités, Université Hassan II, Maroc
Examineurs :	Mohamed KETATA	Professeur des universités, Université de Rouen - Mont Saint Aignan,
Directeur de thèse :	Linda CATTIN	Maître de Conférence HDR, Université de Nantes, IMN, France
Co-directeur de thèse :	Mohammed ADDOU	Professeur des universités, Université Abdelmalek Essâadi, FSTT, Maroc
Invités :	Jean-Christian Bernède	Ingénieur de recherche et docteur d'Etat, Université de Nantes, France
	Adil Chahboun	Professeur des universités, Université Abdelmalek Essâadi, FSTT, Maroc

Dédicace

Je dédie ce travail à

*A vous mes parents qui ont toujours cru en moi, aucun mot ne peut
exprimer ma gratitude et mon amour.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenu tout au long de ce
projet : mon mari Aly Azzougouagh*

A mes chères sœurs

&

A mon cher frère



Résumé

Le présent travail de thèse consiste à améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques à base de l'hétérojonction planaire : Alpha-Sexithiophene (α -6T)/Fullerène(C_{60}) via l'utilisation des couches tampons anodiques hybrides $MoO_3:MoS_2$ et MoO_3/CuI . La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à la synthèse des couches tampons hybrides $MoO_3:MoS_2$ à des températures relativement basses (< 300 °C) pour éviter la dégradation du matériau anode (oxyde d'indium dopé à l'étain). A ce propos, nous avons proposé dans cette étude de synthétiser les couches hybrides $MoO_3:MoS_2$ en utilisant une technique originale de sulfuration dite "RTA-CVD" d'un film mince de MoO_3 . Les résultats de l'analyse par la spectroscopie de photoélectrons X ont montré qu'il est possible d'obtenir des films hybrides de $MoO_3:MoS_2$ contenant 5% en MoS_2 sous une température de sulfuration de 210 °C et pendant 5 min.

Les applications des couches tampons hybrides $MoO_3:MoS_2$ dans les cellules montrent une amélioration en performances par rapport aux cellules avec ITO tout seul.

Le deuxième volet de cette thèse quant à lui s'est intéressé à l'étude de l'effet de la couche tampons MoO_3/CuI sur les performances de la cellule α -6T/ C_{60} . Les résultats ont montré que la double couche tampon anodique MoO_3/CuI (1.5 nm) permet d'obtenir une amélioration considérable dans les performances des cellules par rapport aux cellules avec la couche tampon $MoO_3:MoS_2$. Ceci a été expliqué via différentes caractérisations de la couche de α -6T. A fin de mieux améliorer le rendement de la cellule α -6T/ C_{60} nous avons opté pour la « stratégie ternaire » qui consiste à utiliser une troisième couche active d'AlPcCl pour élargir le domaine d'absorption de la cellule. Les résultats obtenus montrent une amélioration significative de rendement de ces cellules par rapport aux cellules binaires étudiées.

Mots clés : Cellules photovoltaïques organiques, Couche tampon anodique hybride, Disulfure de molybdène, Trioxyde de molybdène, Iodure de cuivre, Petites molécules.

Abstract

The present thesis work consists on improving the performances of organic photovoltaic solar cells based on planar heterojunction: Alpha-Sexithiophene (α -6T)/Fullerene(C_{60}) by using hybrid anode buffers layers $MoO_3:MoS_2$ and MoO_3/CuI . The main problem of this thesis work was the synthesis of the $MoO_3:MoS_2$ hybrid buffer layers at a relatively low temperature ($< 300^\circ C$) to prevent the degradation of the materials constituting the cell, especially the anode material. In this regard, we have proposed in this study to synthesize the hybrid layer $MoO_3:MoS_2$ using an original sulfuration technique called "RTA-CVD" of a thin film of MoO_3 . The XPS results analysis showed that it is possible to obtain hybrid films of $MoO_3:MoS_2$ containing 5% of MoS_2 by a heat treatment at $210^\circ C$ for 5 min. The insertion of the hybride layers : $MoO_3:MoS_2$ in the cells shows an improvement in their performances by comparing with the cell with bare ITO.

The second part of this thesis was about the study of the effect of the MoO_3/CuI anode buffer layer on the performances of the solar celles based on the hetejojunction α -6T/ C_{60} . The results showed that the double anode buffer layer $MoO_3/CuI(1.5\text{ nm})$ provides a considerable improvement in cells performances by comparing with the cell with $MoO_3:MoS_2$ buffer layers. This has been explained through different characterizations of the α -6T layer. In order to improve more the performances of this cell, we opted for the «ternary strategy» by using a third active layer of the AlPcCl to widen the absorption domain of the cell. The results show a significant improvement in the the power conversion efficiency compared to the studied binary cells.

Keywords : Organic photovoltaic solar cells, hybrid anode buffer layer, Molybdenum disulfide, molybdenum oxide, copper iodide, small molecules.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université de Nantes en France et l'Université Abdelmalek Essaâdi au Maroc. Ce travail de thèse a été mené à bien à l'institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) de Nantes au sein de l'équipe « Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage » et l'équipe de recherche « couches minces et nanomatériaux » de la faculté des sciences et techniques de Tanger, entre Mars 2019 et Mars 2022, sous les directions successives de Mme. Linda Cattin et Mr. Mohammed Addou.

*Il est maintenant temps de mettre un point final à ce travail, mais c'est impossible sans remercier toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de cette thèse. Je voudrais en premier lieu remercier ma directrice de thèse à l'université de Nantes, la Professeure **Linda Cattin** pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'elle m'a accordé en me laissant travailler en toute autonomie et pour sa présence quotidienne et sa disponibilité pour toute discussion. Je la remercie aussi pour tous les efforts qu'elle a fait pour toutes les démarches administratives pour le bon déroulement de mes séjours à Nantes.*

*Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse à l'université Abdelmalek Essaâdi, le Professeur **Mohammed Addou**, pour m'avoir bien accueillie au sein de son laboratoire à la faculté des sciences de Tanger et de me bien encadrer tout au long de ce travail de thèse. Je le remercie infiniment pour tous les efforts qu'il a fait pour que je puisse surmonter les obstacles que j'ai rencontrés pendant mes années de thèse.*

*Un merci tout particulier au Professeur **Jean-Christian Bernède** pour son suivi quotidien au déroulement de mes travaux de recherche et ses conseils avisés, sans lesquels cette recherche n'aurait pu aussi bien progresser.*

*Je remercie sincèrement le Professeur **Mustapha Diani**, qui est la première personne avec laquelle j'ai appris les bases de la recherche scientifique et qui était toujours disponible pour tout échange et discussion pendant toute la période de ma thèse, aussi pour sa participation dans le jury de ce travail. J'adresse également mes remerciements et j'exprime toute ma reconnaissance au*

*Professeurs **Mohamed Ketata, Mimoun Zazoui** pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse.*

*Cette recherche est aussi le résultat de nombreuses collaborations, c'est pourquoi je tiens à remercier : le Professeur **Guy Louarn** pour sa disponibilité pour toutes les analyses par la spectroscopie de photoélectrons X et par la microscopie à force atomique aussi je le remercie infiniment pour les efforts qu'il a fait pour toutes démarche administrative auprès de l'université de Nantes.*

*Je remercie également Monsieur **Nicolas Stephant** pour toute aide qu'il m'a apporté pour faire des belles images par la microscopie électronique à balayage, Monsieur **Ludovic Arzel** pour les mesures de EQE et Mr. **Hayley Melville** pour les mesures de la PESA.*

C'est une expérience très enrichissante de travailler avec autant de personnes expertes dans le domaine de la physique des matériaux.

J'associe à ces remerciements tous les membres des deux équipes française et marocaine aussi bien pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ces trois années de thèse. Sincères remerciements à tous les collègues et amis : Hind, Samia, Samir, Zahra, Syrine, Abdellatif, Billal, Amel, Arthur, Polyxeni, Hanae, Salma, Anna Elizabeth, wafa, Belqiss, Houda, Miluska, Abir, Julien et khalid.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont encouragé et qui ont été toujours disponible pour m'apporter de l'aide nécessaire. Un grand merci au Pr. Mohammed Rida El Jibari, Pr. Zouhir El Jouad, Pr. Yamina Mir.

Je ne saurai terminer sans remercier du fond de mon cœur mon cher père, ma chère mère, mes sœurs Fatima Zahrae, Khadija, Soukaina, Ghita et mon frère Mohammed Hamza et sa petite famille, ainsi que mon beau-frère Badr et son petit prince Amir, pour leurs encouragement continus, la confiance en moi, ce qui m'a toujours permis de me tenir dans les moments les plus dure. Je terminerai en transmettant mes chaleureux remerciements à mon mari Aly Azzougouagh pour son soutien pendant les moments les plus durs et surtout ceux dues au confinement et de la solitude à cause de la crise sanitaire de COVID-19.

Merci beaucoup !

NOMENCLATURE

OPVs	Cellules photovoltaïques organiques
PV	Photovoltaïque
D_E	Matériau donneur d'électrons
R2R	Roll-To-Roll
A_E	Matériau accepteur d'électrons
AM	Masse d'air
HOMO	Orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée
LUMO	Orbitale moléculaire non occupée d'énergie la plus basse
EQE	Rendement quantique externe
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
OTC	Oxyde transparent conducteur
AlPcCl	Chlorure de phtalocyanine d'aluminium
α-6T	Alpha-sexithiophène
C₆₀	Fullerène
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
Alq3	Tris(8-hydroxyquinoline) d'aluminium
Al	Aluminium
Se	Selenium
CTA	Couche tampon anodique
MoO₃	Trioxyde de molybdène
MoS₂	Disulfure de molybdène
CuI	Iodure de cuivre
PEDOT:PSS	poly (3,4 ethylenedioxythiophene): polystyrène sulfonate
R_s	Résistance série
R_{sh}	Résistance shunt
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
V_{oc}	Tension de circuit ouvert
η	Rendement de cellule
FF	Facteur de forme
PI	Potentiel d'ionisation
μ_e	Mobilité des électrons
μ_h	Mobilité des trous
B_c	Bande de conduction
B_v	Bande de valence
E_g	Largeur de la bande interdite
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
PESA	Spectroscopie photo-électronique à l'air
DRX	Diffraction des rayons-X

MEB	Microscopie électronique à balayage
AFM	Microscopie à force atomique
SCLC	Courant limité par la charge d'espace
2D	Bidimensionnel
CdTe	Tellure de Cadmium
CIGS	Cuivre Indium Gallium Sélénium
DOI	Digital Object Identifier
GaAs	Arséniure de Gallium
RTA	Recuit thermique rapide
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités, les cellules photovoltaïques organiques et état de l'art sur les couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂	6
I. Généralités	6
I. 1. Bref historique : L'Homme et la recherche de l'énergie	6
I. 2. Contexte énergétique mondiale et particulièrement au Maroc et en France	7
I.3. Généralités sur l'énergie photovoltaïque	9
I.3.1. Le soleil	9
I.3.2. La constante solaire : Masse d'Air (AM)	10
I.3.3. La conversion photovoltaïque : Effet photovoltaïque	11
I.4. Aperçu sur les cellules photovoltaïques inorganiques	12
I.4.1. Les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin	12
I.4.2. Les cellules photovoltaïques inorganiques en couches minces	13
I.4.3. Les cellules photovoltaïques à multi-jonctions	14
I.4.4. Les cellules photovoltaïques à pérovskites	14
II. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)	15
II.1. Bref historique	17
II.2. Origine du comportement semi-conducteur dans les matériaux organiques	18
II.3. Principe de fonctionnement des OPVs	21
II.4. Circuit équivalent et grandeurs caractéristiques	25
II.4.1. Circuit électrique équivalent	25
II.4.2. Grandeurs caractéristiques	26
II.5. Les architectures des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction	29
II.5.1. Structure à hétérojonction planaire (PHJ)	29
II.5.2. Structure à hétérojonction en volume (BHJ)	30
II.5.3. Structure multi jonction « Tandem »	32
II.5.4. Structure ternaire	32
III. Les matériaux utilisés dans les OPVs et dans le présent travail	34
III.1. Matériaux utilisés comme électrode transparente (Anode)	34
III.2. Les matériaux donneurs d'électrons	35

III.2.1. Les polymères.....	35
III.2.2. Les petites molécules.....	37
III.2.3. Les matériaux donneurs utilisés dans le présent travail.....	40
III.2.3.1. Alpha-sexithiophène (α -6T).....	40
III.2.3.2. Chlorure de phtalocyanine d'aluminium (AlPcCl).....	43
III.3. Matériaux accepteurs d'électrons.....	43
III.3.1. Matériaux fullerènes.....	44
III.3.2. Matériaux non-fullerènes.....	45
III.3.3. Matériau accepteur utilisé dans le présent travail.....	45
III.4. Matériaux d'interface électrode/matériaux organique.....	46
III.4.1. Les matériaux utilisés dans les couches tampons cathodiques	48
III.4.2. Les matériaux utilisés dans les couches tampons anodique (CTA).....	49
IV. Etat de l'art sur les couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂.....	50
IV.1. Le trioxyde de molybdène (MoO ₃).....	50
IV.2. Le disulfure de molybdène (MoS ₂).....	53
IV.2.1. Généralités sur les dichalcogénures de métaux de transition.....	53
IV.2.2. Propriétés physico-chimiques de MoS ₂ et ses champs d'applications.....	55
IV.2.2.1. Propriétés cristallographiques.....	55
IV.2.2.2. Propriétés électroniques de MoS ₂	56
IV.2.2.3. Propriétés optiques de MoS ₂	57
IV.2.2.4. La mobilité de charges de MoS ₂	58
IV.2.2.5. Domaines d'applications de MoS ₂	59
IV.3. Etat de l'art sur MoO ₃ :MoS ₂	59
IV.4. Techniques de croissances de MoO ₃ :MoS ₂	62
IV.5. Problématique du sujet de la thèse.....	62
V. Conclusion	64
VI. Références bibliographiques	65

Chapitre II : Aspects expérimentaux **76**

I. Introduction.....	76
II. Technique et processus d'élaboration des OPVs.....	76
II.1. Technique d'élaboration : Evaporateur thermique sous vide	75
II.2. Processus d'élaboration des OPVs	76
III. Technique et méthode de synthèse des couches tampons hybrides MoO₃:MoS₂	79
IV. Techniques et méthodes de caractérisations	82
IV.1. Caractérisation électrique des cellules : mesures J(V).....	82
IV.2. Caractérisation optique par spectrophotomètre UV-Vis-PIR	82
IV.3. Caractérisations chimiques par l'XPS et la PESA.....	83

IV.4. Caractérisation structurale par la Diffraction des rayons-X.....	86
IV.5. Caractérisation morphologique par MEB et AFM.....	87
V. Conclusion	90
VI. Références bibliographiques.....	91

Chapitre III : Synthèse de couches tampons hybrides MoO₃:MoS₂ : application dans les OPVs **92**

I. Introduction	92
II. Etude de la sulfuration de couches épaisses de MoO₃.....	92
II.1. Caractérisation chimique par l’XPS	93
II.2. Résultats de la cartographie de rayons X à dispersion d’énergie (EDS).....	96
II.3. Etude morphologique par la microscopie électronique à balayage	97
II.4. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM).....	98
II.5. Résultats des mesures de l’absorption optique.....	99
III. Etude de la sulfuration de couches minces de MoO₃	100
III.1. Caractérisation chimique par l’XPS.....	101
III.1.1. Résultats de l’XPS pour MoO ₃ (3 nm) avant sulfuration.....	101
III.1.2. Résultats de l’XPS pour MoO ₃ (3 nm) après sulfuration (300°C et 10 min).....	103
III.1.3. Effet de la température sur la composition des couches MoO ₃ :MoS ₂	105
III.2. Propriétés morphologiques des couches hybrides MoO ₃ :MoS ₂	108
IV. Applications des couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂.....	111
IV.1. Application dans la cellule à base de l’hétérojonction AlPcCl/C ₆₀	111
IV.1.1. Résultats de la caractérisation électrique J-V	112
IV.1.2. Résultats de la caractérisation structurale.....	113
IV.2. Application dans la cellule à base de l’hétérojonction α-6T/C ₆₀	114
IV.2.1. Résultats de la caractérisation électrique J-V.....	115
IV.2.2. Résultats de la caractérisation structurale de α-6T	117
V. Discussion.....	118
VI. Conclusion.....	121
VII. Références bibliographiques.....	123

Chapitre IV : Etude de l’effet de la couche tampon hybride MoO₃/CuI sur les performances de la cellule basée sur l’hétérojonction α-6T/C₆₀ **126**

I. Introduction.....	126
II. Généralités sur l’iodure de cuivre (CuI).....	126
III. Etat de l’art sur la couche tampon MoO₃/CuI.....	127
IV. Application de MoO₃/CuI dans la cellule à base de l’hétérojonction α-6T/C₆₀.....	128

V. Optimisation des performance de la cellule α-6T/C₆₀	131
V.1. Effet de la vitesse de dépôt.....	131
V.2. Optimisation de l'épaisseur de α -6T.....	132
V.3. Etude structurale par la diffraction des rayons-X.....	133
V.4. Etude de l'absorption optique.....	134
V.5. Etude morphologique	135
V.6. Résultats des caractérisations électriques : mobilité des trous.....	137
VI. Discussion	138
VII. Etude de vieillissement	142
VIII. Conclusion	144
Références bibliographiques	145

Chapitre V : Etudes de la cellule ternaire α -6T/AlPcCl/C₆₀ et résultats de l'utilisation de l'AlPcCl comme matériau accepteur

149

I. Introduction	149
II. Etude d'AlPcCl comme accepteur d'électrons : comparaison avec C₆₀	150
II.1. Réalisation de la cellule binaire α -6T/AlPcCl.....	150
II.2. Effet de l'épaisseur de l'AlPcCl.....	151
II.3. Etude comparative entre les deux cellules : α -6T/AlPcCl et α -6T/C ₆₀	153
II.4. Résultats des caractérisations des couches d'AlPcCl et de C ₆₀	155
III. Etude de la cellule ternaire α-6T/AlPcCl /C₆₀	160
III.1. Optimisation de l'épaisseur de la couche centrale de l'AlPcCl.....	160
III.1.1. Résultats de la caractérisation électrique J-V.....	161
III.1.2. Comparaison avec les résultats des cellules binaires.....	161
III.2. Résultats des mesures de EQE et de l'absorption optique.....	163
III.3. Discussion	165
IV. Conclusion	167
Références bibliographiques	169
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	172
LISTE DES FIGURES	174
LISTE DES TABLEAUX	180
LISTE DES PUBLICATIONS	181
LISTE DES COMMUNICATIONS	184
ANNEXE	186

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, 80% de la production énergétique mondiale est basée principalement sur des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz et l'uranium). Les énergies fossiles utilisées représentaient en 2020 environ deux tiers de la consommation finale sur tous les continents, à l'exception de l'Afrique où la biomasse est majoritaire. Le pétrole reste la première énergie fossile utilisée partout dans le monde. Le charbon représente 20 % de l'utilisation énergétique en Asie, alors que d'autres régions ont davantage recours au gaz naturel (20 % en Amérique, 25 % en Europe) [1]. Ces sources d'énergie sont épuisables et causent de nombreux problèmes environnementaux, par exemple, les émissions de gaz à effet de serre et le réchauffement de la planète. Pour ces raisons, des sources propres, renouvelables et rentables pour la production énergétique sont indispensables en toute urgence pour protéger et préserver la planète, et à cette fin, les dispositifs photovoltaïques ont été classés parmi les composants les plus prometteurs de production de l'énergie propre et renouvelable. En effet ces dispositifs photovoltaïques reposent sur la conversion de l'énergie solaire en électricité. Cela a incité les industriels et les scientifiques à en tirer le maximum d'avantages, en diversifiant les technologies photovoltaïques, de telle façon à réduire les coûts de fabrication, maximiser les rendements et la stabilité.

La technologie des cellules photovoltaïques organiques (OPVs) ; qui est basée sur des matériaux semi-conducteurs organiques ; présente des avantages incontournables, tel que, la flexibilité mécanique, la légèreté, un faible coût de production et la facilité de la mise en œuvre, soit par des techniques de voie humide comme Roll to Roll (R2R) ou de voie sèche comme le dépôt sous vide. Elles présentent une opportunité unique et promettent d'être un moyen potentiel de production d'énergie rentable. Cependant, les OPVs souffrent de faibles rendements et d'une courte durée de vie en comparaison avec les cellules à base des matériaux inorganiques. Leurs avantages potentiels incitent de plus en plus les scientifiques et les industriels à multiplier leurs

efforts pour trouver des solutions satisfaisantes à ce problème afin qu'elles puissent être industrialisées à grande échelle.

Le présent projet de thèse s'appuie sur une collaboration entre deux universités de deux pays : le Maroc et la France qui partagent les mêmes préoccupations énergétiques et environnementales, à savoir développer les énergies renouvelables et spécialement les technologies photovoltaïques en Afrique du Nord, en Méditerranée et en Europe. Dans le cadre de ce projet, mon sujet de thèse repose sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques et spécifiquement, les cellules photovoltaïques à hétérojonction planaire (OPVs-PHJ).

En fait, l'amélioration des performances des OPVs-PHJ repose sur diverses stratégies qui sont actuellement en phase d'exploration à différents niveaux. Effectivement, les OPVs-PHJ sont composés généralement de plusieurs couches de matériaux et d'interfaces. Interfaces entre la couche organique et respectivement l'anode et la cathode et entre les couches organiques elles-mêmes. La couche active est constituée au minimum d'un donneur (D_E) et d'un accepteur d'électrons (A_E). A ce niveau il y a plusieurs possibilités de sélection et d'optimisation, comme par exemple : le choix des matériaux actifs adéquats en terme d'absorption optique dans le domaine du visible, pour assurer une création optimale d'excitons, afin d'augmenter le courant de court-circuit (J_{sc}) et aussi en terme d'alignement de leurs niveaux d'énergie et de maîtrise de leur morphologie afin d'optimiser les processus de la diffusion et de la dissociation pour assurer la génération des porteurs de charge libres, c'est-à-dire l'optimisation de la tension de circuit ouvert (V_{oc}). D'autre part, le rôle des interfaces des couches électrode/matériau semi-conducteur organique est fondamental. Ces interfaces permettent de diminuer la barrière énergétique entre le travail de sortie de l'anode ou la cathode et les niveaux HOMO^a de D_E et LUMO^b de A_E respectivement. Ces interfaces permettent aussi de minimiser les courants de fuites et d'améliorer le transport.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail de thèse repose sur l'amélioration des performances des OPVs-PHJ, spécifiquement une cellule à base de l'hétérojonction Alpha-Sexithiophene (α -

^a Orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée

^b Orbitale moléculaire non occupée d'énergie la plus basse

6T)/Fullerène(C₆₀) via la réalisation et l'optimisation des couches tampons anodiques (interface : Anode/D_E) à base des matériaux hybrides. Ainsi, nous avons étudié le matériau hybride comprenant un composé de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (DMTs) et un matériau de la famille des oxydes de métaux de transitions. Plus précisément nous avons étudié l'hybride : trioxyde de molybdène avec le disulfure de molybdène (MoO₃:MoS₂) pour combiner entre leurs propriétés électroniques complémentaires. Donc la problématique principale de cette partie de thèse est la synthèse des couches tampons hybride MoO₃:MoS₂ à une température relativement basse (< 300 °C) pour conserver la conductivité du matériau anode utilisé (ITO) et en même temps éviter la dégradation des matériaux organiques.

Parallèlement, nous avons étudié une deuxième couche tampon qui consiste en deux matériaux superposés, dont l'un est MoO₃ et l'autre un matériau de la famille des métaux halogénures : iodure de cuivre (CuI).

Ce mémoire de thèse va être organisé en cinq chapitres. **Le premier chapitre** sera dédié aux généralités traitant du sujet de la thèse. Il débutera par l'histoire de l'Homme et l'énergie, passera par la description de la situation et des défis énergétiques mondiaux, puis il décrira la classification des différentes technologies des cellules photovoltaïques. Puis nous passerons à une grande section qui sera dédiée à l'état de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques, à la définition des semi-conducteurs organiques et à la description du principe de fonctionnement des OPVs et des différents matériaux utilisés dans les OPVs. La dernière partie dans ce chapitre sera attribuée à l'état de l'art sur les couches tampons anodiques hybrides : MoO₃:MoS₂, leurs techniques de réalisation et applications et nous clôturerons ce chapitre par une description de la problématique du présent travail de thèse. **Le deuxième chapitre** va être orienté vers une description du procédé de fabrication des cellules photovoltaïque organiques à hétérojonction planaire (OPV-PHJs) et à la description de la technique utilisée pour l'élaboration des couches tampons anodiques hybrides de MoO₃:MoS₂ puis aux techniques de caractérisation des couches minces utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. **Le troisième chapitre** de ce mémoire sera consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus lors du processus de sulfuration, de synthèse et d'optimisation des couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂ et leurs applications dans les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire à base de couple AlPcCl/C₆₀ et α-6T/C₆₀. **Le quatrième chapitre** va se focaliser sur les résultats obtenus

pour l'étude et l'amélioration des performances des cellules α -6T/C₆₀ binaires via l'utilisation de MoO₃/CuI comme couches tampons anodiques. Dernièrement, un **cinquième chapitre** sera consacré à la présentation des résultats de l'étude du matériau AlPcCl comme matériau accepteur d'électrons dans la cellule binaire à base du matériau donneur d'électron α -6T. Une étude comparative avec le matériau accepteur C₆₀ va être établie. Puis nous passerons à la présentation et la discussion des résultats de l'optimisation des cellules ternaires α -6T/AlPcCl/C₆₀ via l'optimisation de l'épaisseur de la couche centrale de l'AlPcCl. Ce rapport de thèse sera terminé par des conclusions générales et des perspectives.

Chapitre I

Chapitre I :Généralités, les cellules photovoltaïques organiques et état de l'art sur les couches tampons anodiques hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

I. Généralités

I.1. Bref historique : L'Homme et la recherche de l'énergie

L'histoire des rapports de l'Homme à l'énergie, est tout un livre dont les chapitres sont toujours en progrès. Depuis le commencement de l'humanité, l'homme n'a disposé que de son énergie musculaire. Vers 400.000 ans avant J.-C. est venu l'évènement bouleversant de la découverte de feu. Les hommes pouvaient se chauffer, cuire des animaux, s'éclairer, et se protéger des bêtes sauvages. Plus tard vers 6000 à 3000 avant J.-C, les hommes ont commencé à cultiver la terre et ils avaient besoin de transporter des charges lourdes, à ce moment-là, est venue l'idée de domestiquer les animaux et d'utiliser leurs forces comme source d'énergie mécanique. Vers 3000 ans avant J.-C est venait l'ère de l'apparition des moulins, le vent était à cette période une nouvelle source d'énergie. Au VII siècle après J.-C. les perses ont fabriqué les premiers moulins à vent qui servent à broyer les grains, fouler des tissus...Au XII siècle, le bois est devenu la source de l'énergie mondiale et au XVIII, l'exploitation du charbon devint de plus en plus importante. En 1769 est intervenue une invention bouleversante de James Watt, *la machine à vapeur*, qui transforme la chaleur en énergie mécanique [2]. L'énergie est devenue disponible en grande quantité grâce à la combinaison Charbon-Vapeur. Et à cette période les innovations techniques ne

cessaient d'être mises au point. C'était l'ère de la révolution industrielle. Au XIX siècle, ont commencé les exploitations du pétrole pour produire de l'électricité, c'est en 1859 qu'a lieu l'explosion du premier puit de pétrole au Etats-Unis. Le développement de la chimie a engendré les différentes possibilités d'exploitation de 'l'or noir' pour diversifier ses applications : éclairage (Kérosène), carburant... Simultanément, d'autres moyens de production de l'électricité se développent : transformateurs et lignes de haute tension. L'électricité a permis un développement crucial de la société vers la modernité. L'histoire de l'homme à la recherche des nouvelles sources d'énergie, ne s'arrête pas là. À la veille de la seconde guerre mondiale, la découverte de la réaction de la fission nucléaire a eue lieu. C'était l'événement déclencheur pour mener des projets pour la construction des réacteurs nucléaires notamment le fameux projet Manhattan qui produisit la première bombe nucléaire. Après la guerre, le nucléaire est devenu l'incontournable source d'électricité et dans les années 1960 a débuté la phase de son industrialisation massive en Europe et aux Etats-Unis [2].

Depuis la révolution industrielle, la majorité des sources d'énergie sont fossiles, le Charbon, le gaz naturel, et le pétrole. En 2020, elle représente encore 80% de la production totale de l'énergie mondiale [1].

L'accroissement des activités industrielles et l'augmentation démographique engendrent une exploitation intensive des sources d'énergies fossiles. Ce qui a pour conséquence deux catastrophes environnementales : le réchauffement climatique dû aux émissions des gaz à effet de serre et l'épuisement des ressources naturelles. Ce qui a poussé le monde à réexaminer et à mettre en question les modes de production énergétique traditionnels et à chercher des nouvelles sources d'énergie qui sont propres et inépuisables [3].

I. 2. Contexte énergétique mondiale et particulièrement au Maroc et en France

Actuellement, le monde connaît une augmentation spectaculaire de la consommation énergétique et donc de l'émission de gaz à effet de serre. Par conséquent, des températures de plus en plus extrêmes dans plusieurs pays. Comme le représente la **Figure I.1**, l'écart de l'évolution moyenne de la température mondiale a commencé d'être légèrement positif jusque vers 1980 et à partir de cette année, le réchauffement s'accroît nettement. La décennie 2010-2019 a été plus chaude de

0.19°C que la décennie 2000-2009 et ces cinq dernières années sont les plus chaudes observées depuis 1850.

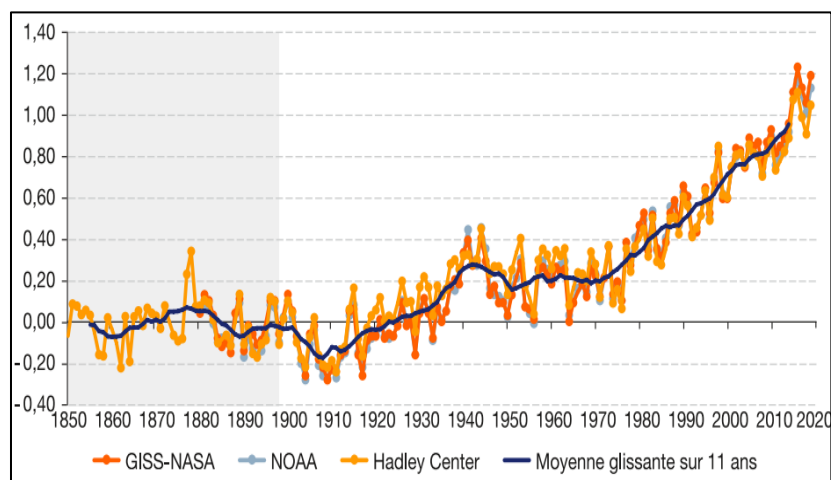


Figure 1.1 – Evolution de la température moyenne annuelle mondiale entre 1850 et 2019 [4]

Les besoins en chauffage mais aussi en climatisation augmentent. La consommation mondiale d'énergie primaire a augmenté de 1.3% en 2019 (2.8% en 2018), trois quarts de cette augmentation concerne les énergies renouvelables et le gaz naturel. Pourtant, le pétrole reste la principale source d'énergie consommée dans le monde. Il présente 33.1% de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2019, contre 27% de charbon. Prenons l'exemple de l'Union européenne, la consommation intérieure brute d'énergie s'élève à 1627 Mtep (Millions de tonnes d'équivalent pétrole) et l'Allemagne reste en 2015 le principal consommateur d'énergie (19%), devant la France (16%). En 2016, la production d'énergie primaire s'élève en France à 133.1 Mtep en baisse de 4.8% par rapport à 2015 cela a été expliqué par les arrêts de plusieurs centrale nucléaires et l'augmentation de la demande, ce qui a augmenté les importations de 1.1% [5]. « C'est un cercle vicieux », comme Fatih Birol a expliqué au Monde le 29 Mars 2019 [6]. C'est pourquoi, actuellement, un large éventail de pays adopte des politiques énergétiques ambitieuses pour parvenir à l'accès à l'énergie et protéger le planète par l'expansion des technologies renouvelables existantes comme l'énergie hydraulique et solaire. Et en même temps mener des projets de recherches pour le développement des technologies émergentes. Par exemple, le Maroc et la France sont parmi les pays impliqués dans la promotion des sources d'énergies renouvelables. Le mix énergétique marocain des énergies renouvelables, hydraulique, éolien et solaire est passé de 2.6% en 2002 à près de 9% en 2019, mais hors l'énergie hydraulique, cette part passe de 0.5% en 2002

à 7.5% en 2019. Le Maroc mène une stratégie ambitieuse dans l'objectif du développement des sources d'énergies propres avec un budget d'investissement de 30 milliards de dollars à l'horizon 2030 et aussi il mène le déploiement des énergies renouvelables en Afrique du Nord et en Méditerranée surtout dans le développement de technologies solaires. Depuis 2015, la France, de son côté adopte les nouveaux Objectifs de Développement Durable (ODD) qui visent à garantir l'accès à une énergie abordable, fiable, durable et moderne pour tous (ODD7) et créer un air plus pur (ODD3) [7]... En 2018, la part des énergies renouvelables modernes atteint près de 11 % de la consommation finale totale d'énergie. Ce qui a eu un impact positif concrétisé par la diminution des émissions de CO₂ : elles sont de 127 tCO₂/ M€ en 2019, contre 187 tCO₂/ M€ en 2005 [5].

Parmi les différentes technologies de production de l'énergie propre, le solaire photovoltaïque est bien placé. Actuellement, il occupe une place non négligeable. En 2018 il présente 2.1% de la production totale mondiale de l'énergie et de 2% de l'énergie totale produite en France [8] [9].

Pour toutes ces raisons, nous nous sommes intéressés dans notre projet à une des technologies photovoltaïques dite de « troisième génération » à base de matériaux organiques. Les sections suivantes vont présenter au lecteur un aperçu général sur les différentes technologies photovoltaïques et en particulier la technologie du photovoltaïque organique.

I.3. Généralités sur l'énergie Photovoltaïque

I.3.1. Le soleil

Le soleil est un 'réacteur nucléaire', une sphère formée de gaz chauffé par les réactions de fusions nucléaire ce qui donne lieu aux différentes radiations électromagnétiques avec différentes énergies qui dépendent de la température. La température estimée au centre du soleil est de $2 \cdot 10^7$ K. Cependant, grâce au phénomènes de l'absorption et de la diffusion que les rayonnements électromagnétiques subissent, leurs énergie s'atténue. A la surface du soleil, la température s'estime à celle d'un corps noir parfait de 6000 K et après avoir parcouru le trajet pour arriver à la surface de la terre, celle-ci ne reçoit que des températures modérées. Les rayonnements solaires électromagnétiques arrivant sur terre sont classés en trois grands domaines de longueur d'ondes : l'ultraviolet (6.4%), le visible (48.0%) et l'infrarouge (45.6%) comme le montre la **Figure I.2** et le **Tableau I.1**.

Ces rayonnements solaires représentent une source d'énergie inépuisable la plus abondante sur terre. Ils possèdent un grand potentiel par rapport aux autres sources d'énergies renouvelables comme l'énergie hydraulique et la biomasse. Néanmoins, ils sont beaucoup moins exploités.

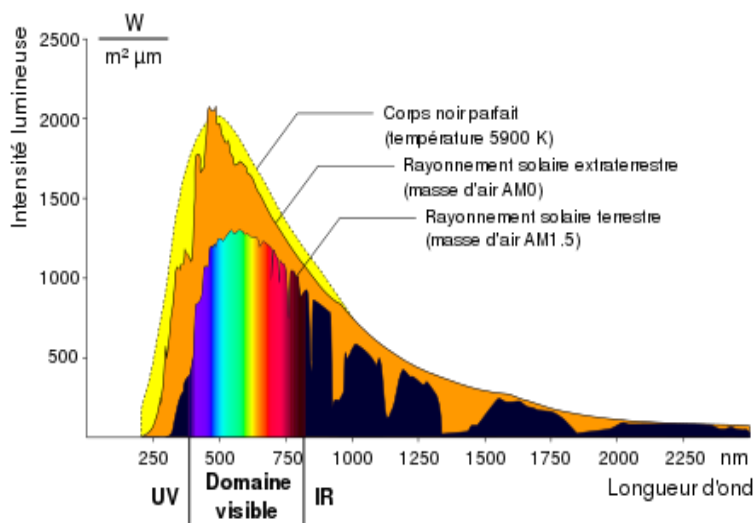


Figure I.2– Spectre solaire

Tableau I.1– Classification de rayonnements électromagnétiques arrivant sur terre.

Domaine	Energie	Longueur d'onde	Fréquence
Ultraviolet (UV)	$4.1 \text{ — } 1.2 \times 10^3 \text{ eV}$	$300 \text{ — } 1 \text{ nm}$	$1 \text{ PHz — } 300 \text{ PHz}$
Visible (Vis)	$1,7 \text{ eV — } 3,3 \text{ eV}$	$750 \text{ nm — } 380 \text{ nm}$	$400 \text{ THz — } 789 \text{ THz}$
Infrarouge (IR)	$1,2 \times 10^{-2} \text{ eV — } 1,7 \text{ eV}$	$100 \mu\text{m — } 0,75 \mu\text{m}$	$3 \text{ THz — } 400 \text{ THz}$

I.3.2 La constante solaire : Masse d'air (AM) [10]

La constante solaire ou la masse d'air (AM) est le rapport entre la distance traversée par le rayonnement solaire pour atteindre la surface de la terre et la distance traversée à la vertical du lieu.

$$AM \approx \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad \text{Eq.I.1}$$

Comme la **Figure I.3** explique, le AM_0 est conventionnellement attribué à la masse d'air qui correspond à la lumière arrivant sur la surface de la couche atmosphérique parallèlement à la normale. AM_1 est l'énergie arrivant sur la surface de la terre du même faisceau lumineux au Zénith. Plus le rayonnement lumineux est loin du Zénith, plus la distance traversée est grande, le $AM_{1.5}$ représente la masse d'air rencontrée par la lumière arrivant à 48.2° sur le sol. Le nombre 1.5 indique que le parcours de la lumière dans l'atmosphère est 1.5 fois supérieur au parcours le plus court du soleil, c'est-à-dire lorsqu'il est au zénith. On ajoute les lettres « G » ou « D » pour spécifier qu'on tient compte respectivement des rayonnements « Global » direct et diffus ou bien que des rayonnements Directs.

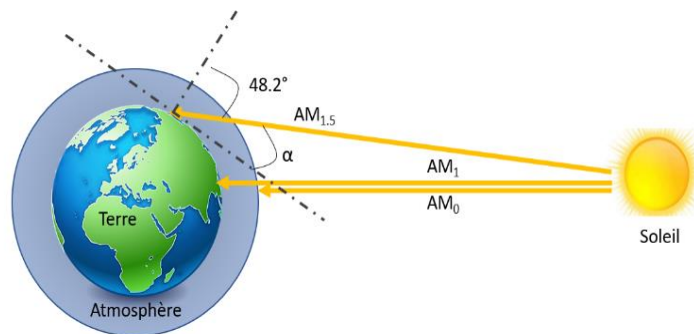


Figure I.3– Les trois différentes constantes d'illumination

I.3.3. La conversion photovoltaïque : Effet photovoltaïque

Le principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques ou cellules solaires repose principalement sur un phénomène physique dit « l'effet photovoltaïque ». C'est un des effets photoélectriques. Il a été observé pour la première fois en 1839 par le physicien Antoine Becquerel, lorsqu'il a exposé à la lumière une électrode de platine (Pt) revêtue de bromure d'argent (AgBr) ou de chlorure d'argent (AgCl) immergée dans un électrolyte [11], où il a observé la création d'un courant électrique. 32 ans plus tard, W. Smith a découvert la photoconductivité du sélénium, ce qui donna naissance à la technologie photovoltaïque.

L'exposition des cellules photovoltaïques au rayonnement solaire provoque une interaction rayonnement-matière, proprement dit, rayonnement - semi-conducteurs. Selon les énergies des photons incidents, et le coefficient d'absorption du semi-conducteur, les photons peuvent être

absorbés, provoquant l'excitation des électrons de la bande de valence (B_v) à la bande de conduction (B_c) « création d'un pair électron-trou », cela ne peut se manifester que lorsque l'énergie du photon incident est supérieure ou égale l'énergie de la bande interdite du semiconducteur comme illustré dans la **Figure I.4**.

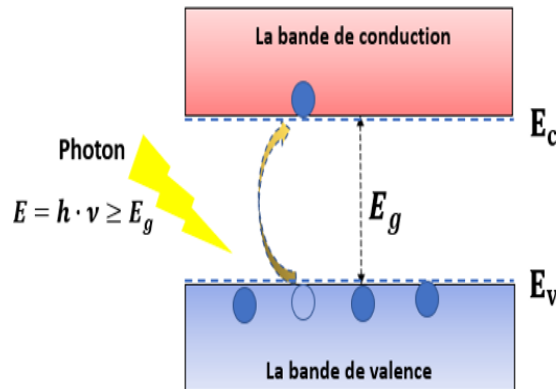


Figure I.4– Schéma explicatif de l'effet photovoltaïque

I.4. Aperçu sur les cellules photovoltaïques inorganiques

Les cellules photovoltaïques existent depuis plus de 100 ans. L'année 1883 a été marquée par la découverte par Charles Fritts de la première cellule solaire à base d'une jonction Sélénium/ Or, son rendement était de 1% [12]. Depuis ce jour, de nombreux efforts ont été consacrés à l'amélioration des cellules à base de Sélénium, mais, peu d'avancements ont été atteints. En 1954, Darly Muscott Chapin, Calvin Souther Fuller et Gerald Pearson ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium au laboratoire de Bell avec un rendement de 6%.

Depuis lors, les expériences se sont multipliées sur d'autres matériaux semi-conducteurs, ce qui a donné naissance aux différentes technologies photovoltaïques qui sont actuellement industrialisées en grandes quantités, et certaines autres qui sont encore en phase de recherche et de développement.

I.4.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques à base de silicium cristallin

Les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin sont classées comme 'la première génération' des cellules photovoltaïques. Elles sont principalement constituées de matériaux inorganiques, soit de silicium (Si) (monocristallin (Mono c-Si), ou polycristallin (Poly c-Si)

cristallin). Ces matériaux sont dopés avec du bore (B) et du phosphore (P) pour former une jonction p-n, comme représente la **Figure I.5-a**.

Cette génération est bien développée en terme du processus de fabrication, et leur rendement est relativement élevé en comparaison avec toutes les autres filières. Il est proche du rendement théorique maximal selon la limite de Shockley–Queisser. Le rendement théorique maximal pouvant atteindre 33.7% pour une seul jonction p-n. Les principales technologies industrialisées à ce jour sont : le silicium mono ou polycristallin (plus de 80% de la production mondiale). Le rendement record des cellules de laboratoire est de 26.7% pour la technologie monocristalline et de 24.4% pour la technologie polycristalline. Mais, le coût de fabrication élevé et le poids relativement élevé du silicium cristallin limitent le développement et les champs d'application de cette génération [13].

I.4.2. Les cellules photovoltaïques inorganiques en couches minces

La recherche intensive des technologies solaires à bas coût a engendré l'apparition de 'la deuxième génération' des cellules photovoltaïques est nommée 'Cellules photovoltaïques en couches minces' parce qu'elles sont constituées de couches minces successives à jonction p-n telles que le Silicium Amorphe (a-Si) (**Figure I.5-b**), le Tellurure de Cadmium (CdTe) et Cuivre Indium Galium Diséléniure (CIGS) (**Figure I.5-c**). L'avantage majeur de cette génération est qu'elle demande moins de matériaux et peuvent être déposées sur des substrats de verre qui sont beaucoup moins chers. Cette génération connaît actuellement un développement important dans les performances. Le rendement maximum obtenu au niveau laboratoire est de 23.4% pour les cellules CIGS et de 22% pour les cellules CdTe [13][14].

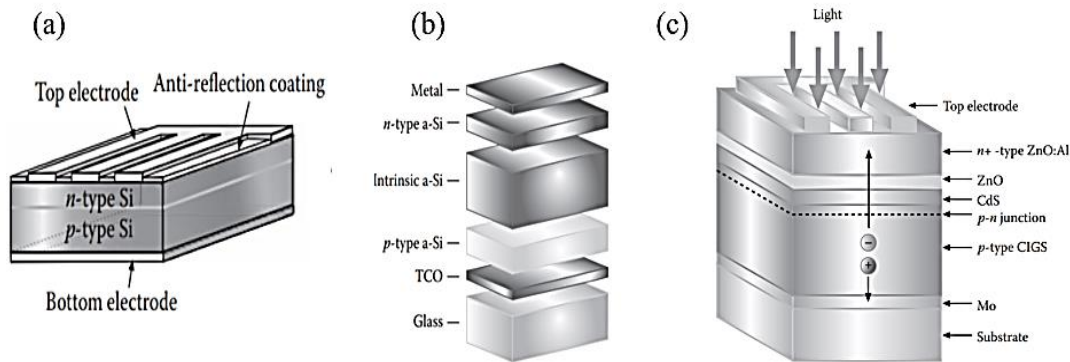


Figure 1.5– Configurations typiques des cellules solaires de première génération à base de c-Si (a) et de la deuxième génération à base des couches minces de a-Si (b) et de CIGS (c) [13]

I.4.3. Les cellules photovoltaïques à multi-jonction

Afin de maximiser les rendements et d'améliorer les performances, des cellules photovoltaïques à multi-jonction p-n à base de l'arséniure de gallium ont été développées. Actuellement, elles sont très efficaces par rapport à toutes les autres cellules existantes et leurs panneaux sont disponibles dans le marché, avec un coût de ~\$40,000/m² [14]. Cependant, leur inconvénient majeur est la toxicité des matériaux utilisés comme le gallium. En outre, la rareté de certains matériaux les rendent très chers. Ces défis ont poussé les scientifiques à chercher et explorer d'autres approches pour trouver des alternatives. D'où le développement de technologies dites émergentes comme les pérovskites et les cellules photovoltaïques organiques.

I.4.4. Les cellules photovoltaïques à pérovskite

La technologie émergente des cellules photovoltaïques à pérovskites a montré une très grande évolution de leur rendement. Cette technologie est à la base du minéral pérovskite, titanate de calcium (CaTiO₃), nommé en l'hommage du minéralogiste russe Lev Perovski. Cette structure cristalline, dont la formule chimique générale ABX₃ lui permet d'accueillir une multitude de combinaisons. Le cation A de la molécule ABX₃ occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions X, alors que le cation B se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X [BX₆]⁴⁻ situés aux centres des faces du cube.

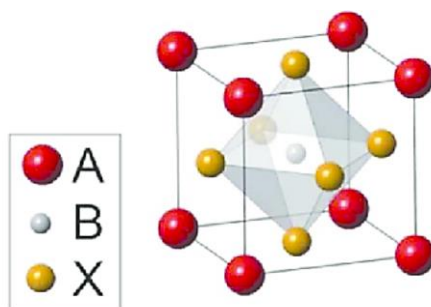


Figure I.6– Illustration de la structure cristalline ABX_3 de la pérovskite [15]

La première utilisation des pérovskites date de 2009 dans les cellules de Graetzel ; à base d'un électrolyte liquide, mais le rendement de cette cellule était seulement de 3% [16]. Néanmoins, les rendements des cellules à base de Pérovskite toutes solides ont très rapidement évolué. En 2015 un rendement de 21% a été obtenu, et actuellement un rendement record certifié est de 25.5% (Voir la **Figure I.7**). Ce qui permet de classer cette technologie parmi les meilleures technologies actuellement présentes qui pourrait rivaliser avec la technologie à base de silicium. Cependant malgré les avantages des matériaux pérovskites telle qu'une grande absorption optique, et le bon ajustement de la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie, beaucoup de défis freinent leur industrialisation, notamment la stabilité à long terme en température, humidité et oxygène [17-18].

Puisque nous nous intéressons dans cette thèse aux cellules photovoltaïques organiques qui constituent une des catégories des cellules dites de 'troisième génération', la section suivante sera dédiée à la présentation d'un état de l'art détaillé sur leur développement, leurs différentes architectures et les matériaux utilisés pour leurs fabrication.

II. Les cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques dites de troisième génération comprennent les cellules émergentes : les cellules photovoltaïques à base des colorants (DSSC) (de l'anglais, Dye-sensitized solar cells), les cellules photovoltaïques organiques (OPVs), les cellules photovoltaïques à "grains quantiques" (QDSC) (de l'anglais : quantum dot solar cells) et les cellules pérovskites. Ici nous présenterons plus en détail les cellules photovoltaïques organiques.

Les cellules photovoltaïques organiques sont constituées principalement de couches minces actives très fines de matériaux semi-conducteurs organiques qui sont caractérisés par les propriétés suivantes [19]:

- Légèreté,
- Flexibilité mécanique,
- Coût de production faible,
- Processus de fabrication rapide et aux basses températures,
- Non-toxicité et abondance des matériaux utilisés.

Les propriétés avantageuses de ces matériaux distinguent les cellules photovoltaïques organiques des autres technologies inorganiques. Mais malgré ces avantages, au niveau industriel, la technologie du photovoltaïque organique est encore loin de la maturité en comparaison avec ses homologues inorganiques. Cela est due à leur efficacité relativement faible et leur durée de vie limitée ce qui présente des défis qu'il faut relever pour permettre une production à grande échelle. Beaucoup d'efforts ont été menés pour relever ces défis, comme le montre le graphique de l'évolution des rendement records des cellules photovoltaïques expérimentales (Figure I.7), l'amélioration rapide de leurs rendement est bien remarquée durant ces quatre dernières années.

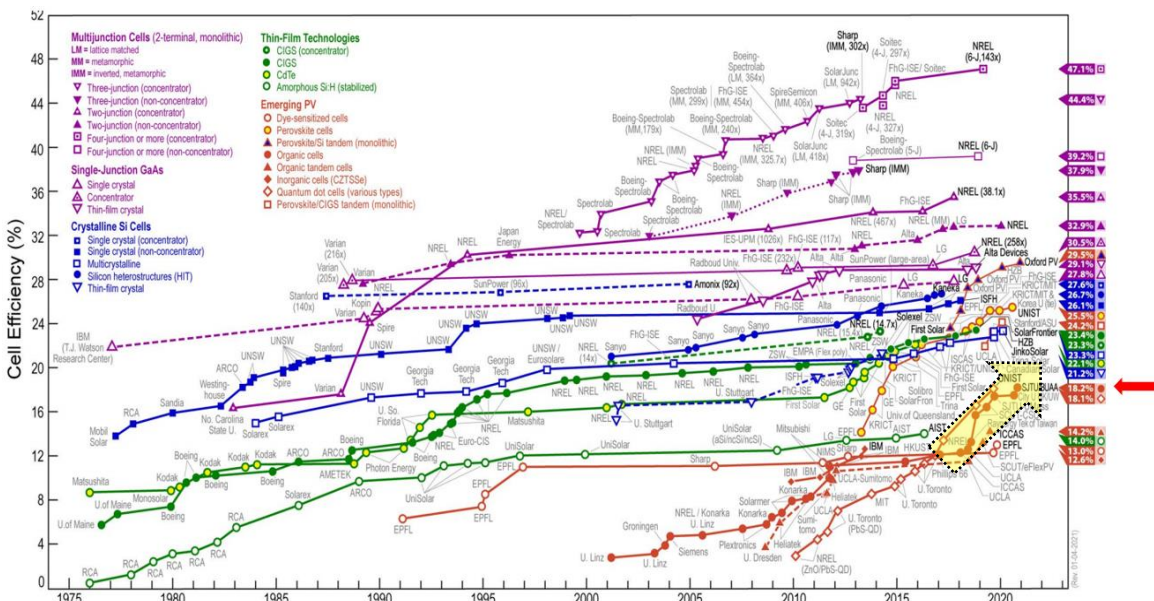


Figure I.7 – Graphique NREL de l'évolution des rendements records des cellules photovoltaïques expérimentales

II.1. Bref historique

Les matériaux semi-conducteurs organiques ont été découverts en 1906 par Pochettino via l'observation de la photoconductivité dans le composé organique l'anthracène [20]. Après la découverte des propriétés semiconductrices dans plusieurs colorants (i.e. bleu de méthylène), vient la découverte de l'effet photovoltaïque dans les matériaux organiques. Cet événement marquant a ouvert la voie à une production en grande quantité de semi-conducteurs organiques. En 1958, Kearns and Calvin ont mesuré une photo-tension de 200 mV en travaillant avec les phtalocyanines de Magnésium (PcMg) [21]. Six années plus tard, Delacote et *al.* ont observé un effet redresseur lorsqu'une couche de phtalocyanine de cuivre a été placée entre deux métaux différents [22]. En 1970, Meilinov et *al.* travaillaient sur le Chlorophyll-*a* (Chl-*a*) et ont mesuré un rendement quantique du photo-courant de 10% dans Al/Chl-*a*/Al. En 1975 Tang and Albrecht ont beaucoup travaillé sur des cellules à base de Chl-*a*, et ils ont trouvé que la cellule avec les électrodes de Cr et de Hg donne un rendement de 0.01% [23]. L'étude des cellules à base de matériaux polymères conjugués a commencé en 1982 avec Weinberger et *al.*. Ils ont élaboré une cellule Al/polyacétylène/graphite dont la tension de circuit ouvert (V_{oc}) est de 0.3 V [24]. Puis, en 1986, Tang est le premier qui a introduit la notion de "l'hétérojonction planaire" via l'utilisation de deux matériaux colorants, le Phtalocyanine de Cuivre (CuPc) et un dérivé de pérylène [24].

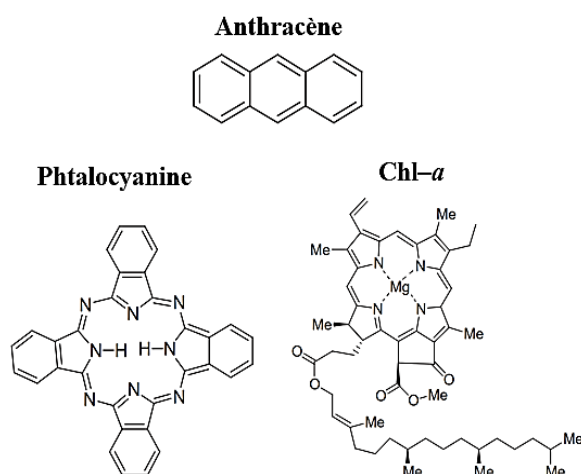


Figure I.8 – Quelques premières molécules organiques étudiées

Plus tard, en 1991, Hiramoto a reporté la première cellule à hétérojonction dispersée colorant/colorant. Il a étudié aussi l'effet d'une couche organique ternaire élaborée par co-sublimation. Les résultats ont montré une augmentation de 50% de la densité de courant en comparaison avec les cellules binaires [26] [27].

II.2. Origine du comportement semi-conducteur dans les matériaux organiques

Les matériaux organiques sont constitués principalement d'atomes de carbone (C). Le nombre atomique d'un atome de C neutre est $Z = 6$, ce qui donne la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6$. Le sous-niveau atomique 's' possède une seule orbitale atomique, et le niveau 'p' présente 3 orbitales (p_x , p_y , p_z), et chaque orbitale peut contenir deux électrons de spin opposé $-1/2$ et $+1/2$. Dans le cas de l'atome de C, les orbitales p_x et p_y sont occupées mais l'orbitale p_z est vacante. Quand deux atomes de C forment des liaisons entre eux, un électron de l'orbitale $2s$ se déplace vers l'orbitale vacante $2p_z$ pour former une orbitale hybride. En fonction de type de liaisons carbone-carbone, l'hybridation peut être classée en sp^3 , sp^2 et sp . Les orbitales hybrides qui sont constitués d'une seule orbitale s et trois orbitales p sont connues comme étant les orbitales hybrides sp^3 . Cette hybridations assurent un chevauchement très fort, ce qui augmente la stabilité des molécules [13].

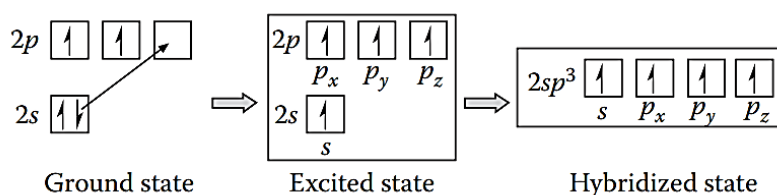


Figure I.9– Schémas représentant l'hybridation sp^3 de l'atome de Carbone [13]

L'arrangement des liaisons résultantes des orbitales hybrides sp^3 avec les atomes voisins détermine l'aspect conducteur ou isolant de ces matériaux. Les matériaux qui ne contiennent que des orbitales hybrides sp^3 et des liaisons covalentes, sont appelés des hydrocarbures saturés, et sont des isolants parfaits avec une large énergie de bande interdite (i.e. Diamant et les molécules alcalines). Par contre, les semi-conducteurs organiques sont des hydrocarbures aromatiques conjugués non-saturés. Le mot 'conjugué' signifie qu'il y a une alternance des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone adjacents formé par l'hybridation sp^2 .

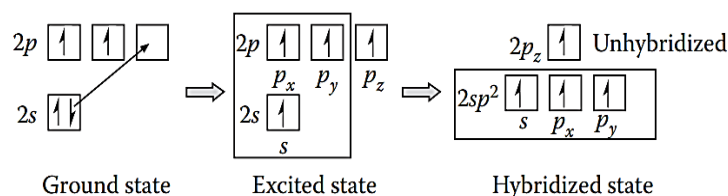


Figure I.10– Schémas représentant l'hybridation sp^2 de l'atome de Carbone [13]

Les orbitales hybrides ont tendance à s'éloigner pour réduire les forces de répulsions en formant des angles de 120° dans le même plan moléculaire et les orbitales p_z non-hybride restent dans le plan z perpendiculaire au plan de la molécule. Les scientifiques ont classé cette famille des matériaux organiques conjugués comme des dérivés du benzène (C_6H_6). Ainsi, le comportement conducteur de cette famille a été compris via l'étude des propriétés de C_6H_6 . Dans cette molécule, une orbitale hybride de l'atome de C établit une liaison avec un atome d'hydrogène, et les deux autres orbitales hybrides établissent des liaisons avec les atomes de C voisins. Toutes les orbitales hybrides sp^2 forment des liaisons σ et les orbitales p_z se chevauchent pour former des liaisons π [13] (Figure I.11).

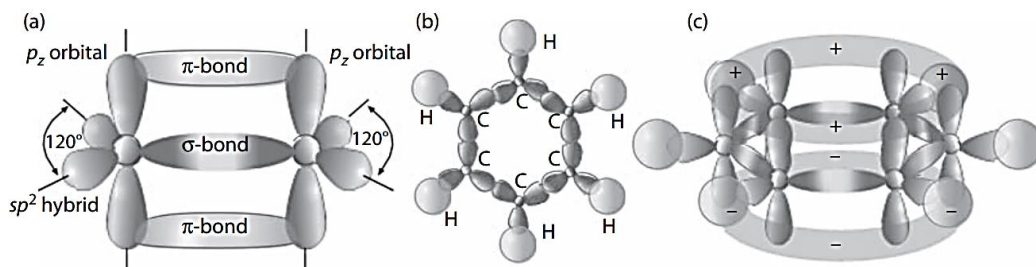


Figure I.11– Représentation (a) des liaisons entre σ et sp^2 hybrides et les liaisons entre π et p_z non-hybrides (b) chevauchement entre les atomes de carbone et d'hydrogène, (c) le nuage électronique des couches formées et les plans de la molécule de benzène [13].

Les électrons σ sont dits 'localisés', ils sont très stables et ne participent pas à la conductivité des molécules, tandis que les électrons de la bande π sont faiblement liés, sont dits 'délocalisés' ils sont à l'origine de la conductivité de ces molécules. Les liaisons π sont donc considérées comme étant à l'origine des bandes de transport dans les systèmes conjugués. Le chevauchement de deux orbitales p_z forme deux orbitales moléculaires : liantes π et antiliantes π^* . C'est ainsi que les électrons de l'orbitale p_z se stabilisent en occupant l'énergie la plus basse de l'orbitale π . Dans le cas d'un

réseau moléculaire, les orbitales situées plus haut dans les niveaux de bandes (π^* et σ^*) forment une bande de conduction et les orbitales d'énergie plus basse (π et σ) forment une bande de valence. Mais dans le cas des matériaux organiques conjugués, la bande de conduction est dite « orbitale moléculaire non occupée d'énergie la plus basse » connue par l'abréviation 'LUMO' de l'anglais '*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*' et la bande de valence est dite « orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée » connue par l'abréviation 'HOMO' de l'anglais '*Highest Occupied Molecular Orbitals*' (**Figure I.12**). La différence énergétique entre LUMO et HOMO du semi-conducteur est dite énergie de la bande interdite (E_g). En général, l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs organiques se situe entre 1.2 et 3.5 eV, ce qui couvre un large intervalle spectral, de l'infrarouge à l'ultraviolet. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques on peut aussi déduire le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) des semi-conducteurs organiques [13].

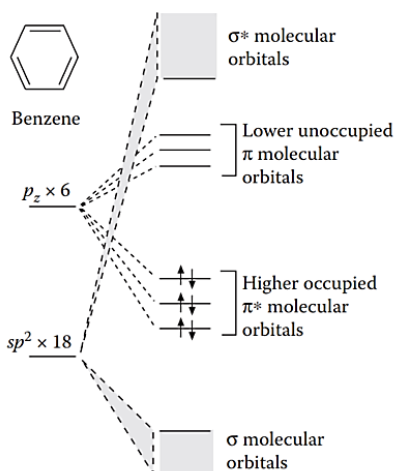


Figure I.12– Représentation de la formation des niveaux HOMO et LUMO de la molécule de Benzène [13]

Après avoir présenté l'origine du comportement semi-conducteur des matériaux organiques conjugués, la section suivante va être dédiée à l'explication du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques et du processus de conversion photovoltaïque dans ces cellules.

II.3. Principe de fonctionnement des OPVs

Les cellules photovoltaïques organiques fonctionnent via la conversion d'un photon en porteurs de charges libres qui créent un courant électrique. La cellule photovoltaïque organique est constituée d'une couche active qui comporte en général au moins deux matériaux semi-conducteurs : un donneur d'électron (D_E) et un accepteur d'électron (A_E). Cette couche est mise entre deux électrodes avec des travaux de sortie différents.

Le processus photovoltaïque de ces cellules peut être divisé en cinq étapes comme le représente la **Figure I.13**.

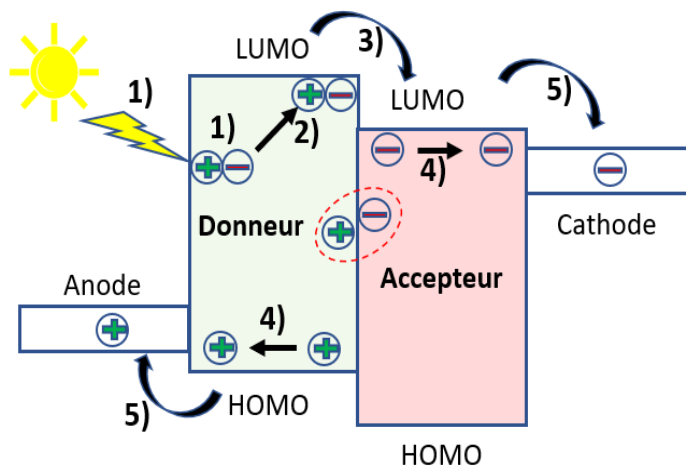


Figure I.13– *Processus de conversion photovoltaïque dans les OPVs*

1) Absorption d'un photon et génération d'un exciton.

La lumière arrivant à la couche active de la cellule peut interagir avec les atomes des semi-conducteurs organiques et peut être absorbée ce qui va engendrer la création d'une paire électron-trou fortement liée, appelée « exciton ». Cela intervient si, et seulement si, l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur organique. Les excitons sont classés en deux catégories, selon leur localisation. S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont appelés exciton de Frenkel (0.1 eV rayon $\sim 10\text{\AA}$). Par contre, s'ils sont localisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'exciton de type Mott-Wannier (10 meV et un rayon $\sim 100\text{\AA}$) [28].

2) Diffusion de l'exciton vers l'interface donneur/accepteur (D_E/A_E)

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les excitons se dissocient en porteurs de charges libres immédiatement après leurs création, cela est due à la permittivité élevée de ces matériaux. Par conséquent, l'énergie d'attraction coulombienne entre les deux porteurs de charges est largement inférieure à l'énergie thermique à température ambiante. Par contre, dans le cas d'un semi-conducteur organique, la permittivité diélectrique est très faible. L'énergie thermique ne suffit pas de briser l'énergie de liaison de l'exciton. Pour que l'exciton puisse se dissocier en porteurs de charges libres, il doit diffuser vers des sites de dissociation, qui peuvent être une interface entre deux matériaux, une impureté ou un dopant présent dans le matériau, ou bien un point de collision entre deux excitons. Il a été démontré que la dissociation des excitons est très efficace au niveau des interfaces D_E/A_E . La distance parcouru par un exciton est appelée la longueur de diffusion L_d , elle est comprise entre 5 et 20 nm. D'où la nécessité d'utilisation des couches minces très fines dans les cellules photovoltaïques organiques, de sorte que leurs épaisseurs soit de l'ordre de L_d .

3) Transfert de charge et formation d'un exciton à transfert de charge (ETC)

La migration de l'exciton dans les semi-conducteurs organiques peut se faire selon trois méthodes différentes : Par transfert de l'énergie radiative en cascade, par transfert de l'énergie de Förster, ou bien par transfert de l'énergie de Dexter. Par cascade, les molécules photoexcitées se désexcitent en émettant un photon, par conséquent, ce photon est absorbé par une autre molécule voisine et ainsi de suite. De cette façon, le transfert des excitons peut se faire sur une longue distance. Ce type de transfert de l'énergie nécessite un chevauchement important des spectres de l'émission et de l'absorption des molécules. Le transfert de l'énergie de Förster est un transfert énergétique non-radiatif qui implique les interactions dipôle–dipôle entre deux molécules. Le transfert de charges est assuré via un couplage coulombien des champs électromagnétiques des dipôles. Par analogie, on peut comparer le transfert de l'énergie par Förster comme une émission suivi par une absorption d'un photon virtuel. Ce processus nécessite un grand chevauchement entre le niveau excité et le niveau fondamental de la molécule voisine. Il dépend de la distance intermoléculaire, plus cette distance est faible plus les interactions entre les molécules augmentent

et le couplage dipôle-dipôle devient plus fort. Ce mode de transfert de l'énergie peut se produire sur une distance de 1-10 nm. Dans le troisième mode de transfert de l'énergie par Dexter, les interactions orbitale-orbitale sont impliquées, et les échanges d'électrons se fait d'une manière directe. Un chevauchement des densités électroniques des deux molécules échangeant les excitons est nécessaire. Ce type de transfert se fait sur une courte distance de 0.1–1 nm.

4) Séparation de l'exciton à transfert de charge

Après la formation d'un exciton à transfert de charge, la question qui se pose est comment séparer la paire électron-trou pour générer des porteurs de charges libres qui mènent à un courant électrique ? Après la découverte de Tang et *al.* la jonction donneur accepteur appelée aussi « hétérojonction » est devenue le pilier principal pour la conception des OPVs. Une fois l'exciton arrivé à la jonction D_E/A_E , il peut être dissocié si son énergie est inférieure à la différence d'énergie entre l'HOMO du matériau donneur et celle du LUMO du matériau accepteur. Après la dissociation, la paire électron-trou forme une paire de polaron géminée soumise à l'attraction coulombienne qui doit être séparée par un champ électrique interne et ainsi, l'électron va vers LUMO de l'accepteur et le trou reste sur l'HOMO du donneur.

Ce processus de dissociation se produisant sur une échelle de temps d'environ 45 fs est toujours en concurrence avec le processus de la recombinaison radiative des excitons qui quant à eux, se passent sur une échelle de temps de 1ns [29], d'où le compromis d'avoir en même temps des couches actives très fines et une absorption importante dans le domaine du visible et la nécessité d'avoir une interface D_E/A_E large. A ce propos, pour surmonter ces défis, des architectures innovantes ont été explorées tel que l'hétérojonction en volume, et des couches actives nanostructurées. Les différentes architectures des OPVs vont être présentées dans la section II.5.

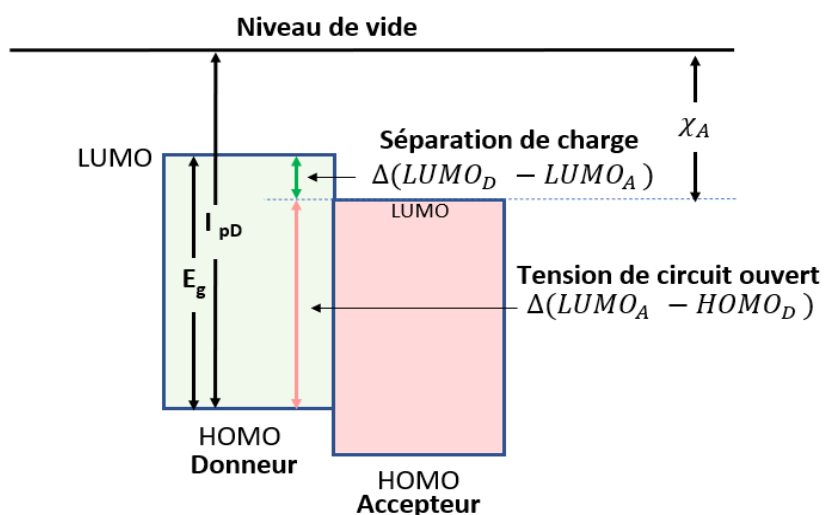


Figure I.14– Les conditions de dissociation des excitons

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

5) Transport de charge et collection

Après la séparation des charges les électrons diffusent vers la cathode et les trous vers l'anode. Ces diffusions sont assurées par deux forces motrices : le courant de dérive et le courant de diffusion [30]. Le courant de dérive correspond au mouvement des porteurs de charges le long du gradient de potentiel dans la cellule. Par contre, le courant de diffusion est le courant résultant de la diffusion des porteurs le long du gradient de concentration des porteurs de charges dans la cellule. Puisque la concentration des porteurs de charges est très importante à l'hétérojonction, les porteurs diffusent loin de celle-ci, induisant à un courant par diffusion. En fait, ce qui limite le processus de transport de charge est la mobilité des porteurs de charges dans les couches actives. Généralement, la mobilité des trous et des électrons dans les semi-conducteurs organiques est faible. Pour cette raison, l'optimisation des épaisseurs des couches actives joue un rôle primordiale [31].

D'autre part, pour assurer une bonne collection de charges, la barrière de potentiel aux interfaces couche organique/électrode doit être réduite. De tel façon à ce que les travaux de sortie de l'anode et de la cathode soient alignés avec les niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur respectivement. Lorsque cette condition est validée, le contact est appelé un contact ohmique et la

valeur de la V_{oc} est plus proche de la valeur théorique qui vaut la différence entre $LUMO_A$ et $HOMO_D$. En revanche, dans le cas contraire, où les travaux de sorties sont décalés des niveaux HOMO et LUMO le contact est dit non-ohmique [32]. C'est pour ces raisons que l'utilisation de couches tampons anodiques aux interfaces Anode/ D_E et de couche tampons cathodiques à l'interface A_E /Cathode ont été largement développées pour vaincre cette contrainte des barrières de potentiel. Puisque nous nous sommes intéressés dans le présent travail aux couches tampons anodiques, nous discuterons en détail leur rôle et nous présenterons les travaux antérieurs correspondants dans la section III.4.

Donc, en général, le rendement d'une cellule photovoltaïque est déterminé par le rendement de chacune des étapes de processus de conversion photovoltaïque :

- $\eta_{abs}(\lambda)$: Le rendement de matériaux actifs à absorber les photons,
- η_{ED} : Le rendement de diffusion des excitons,
- $\eta_{CS}(V)$: Le rendement de séparation de charges,
- η_{cc} : Le rendement de transport et de collection de porteurs de charges libres.

Le produit de tous les rendements du processus photovoltaïque définit le rendement quantique externe (EQE) de la cellule :

$$\eta_{EQE} = \eta_{abs}(\lambda) \times \eta_{ED} \times \eta_{CS}(V) \times \eta_{cc} \quad \text{Eq. I. 2}$$

II.4 Circuit équivalent et grandeurs caractéristiques

II.4.1. Circuit électrique équivalent

La modélisation de la cellule par un circuit électrique équivalent aide à interpréter les différentes réponses de la cellule, en prenant en compte toutes les interfaces individuelles et les couches correspondantes dans le dispositif. Une cellule idéale sous éclairage est modélisée par un circuit constitué d'un générateur de photo-courant (I_{ph}) en parallèle avec une diode (**Figure I.15**).

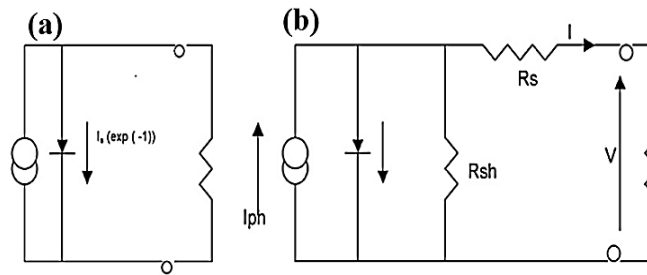


Figure I.15. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique idéale (a) et réelle sous illumination (b)

A l'obscurité la cellule se comporte comme une diode classique. Le courant délivré à une tension donnée suit l'équation de Shockley :

$$i = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad \text{Eq. I.3}$$

Où :

I_s est le courant de saturation sous polarisation inverse

V : $V = V_{\text{appliquée}} - V_{\text{bi}}$ (V_{bi} : est la barrière de potentiel interne)

Généralement, une cellule idéale reste imaginaire, parce que toutes les cellules présentent des résistances dues aux imperfections soit au niveau des électrodes et/ou des interfaces électrodes/matériau organique ce type d'imperfection se traduit par une résistance série (R_s). Sur la courbe densité de courant en fonction de la tension appliquée (J-V), elle correspond à l'inverse de la pente pour une tension V supérieure à la V_{oc} . D'autres types de résistances dues aux effets de bord et aux recombinaisons des excitons sont traduites par une résistance en parallèle (R_{sh}). C'est l'inverse de la pente de la courbe J-V au point I_{sc} . Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Dans le cas idéal R_{sh} égale à l'infini et R_s égale zéro.

II.4.2. Grandeurs caractéristiques

Pour qualifier la qualité d'une cellule photovoltaïque et son rendement dans chaque étape de processus photovoltaïque, les mesures des caractéristiques montrant la variation de la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) sont nécessaires. Ces mesures doivent être effectuées à

l'obscurité et sous illumination en utilisant une irradiation de AM_{1.5}. Chaque mesure donne des informations sur les performances et les propriétés des cellules. La **Figure I.16** représente une courbe J-V typique d'une cellule photovoltaïque organique.

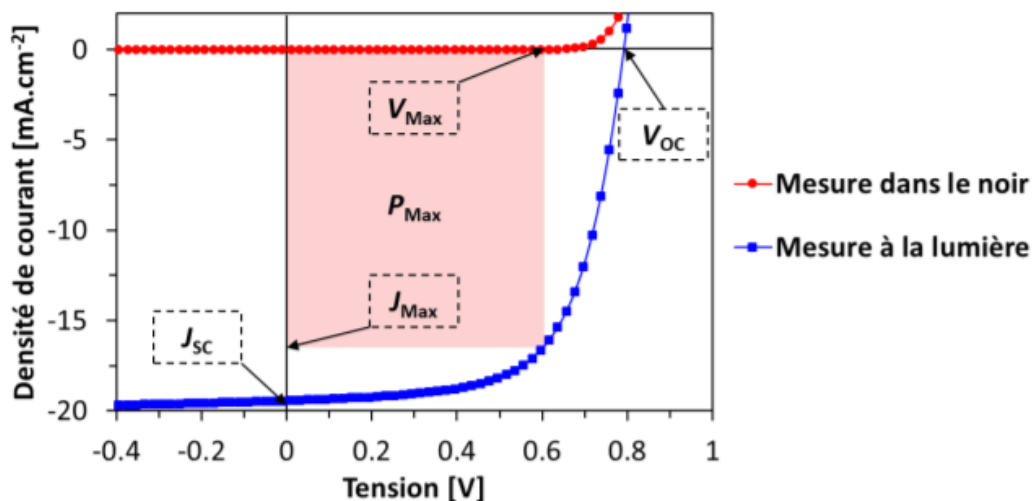


Figure I.16– Courbes J-V typiques d'une cellule photovoltaïque organique à l'obscurité et sous illumination

A partir de la courbe obtenue sous illumination, on peut déduire les paramètres photovoltaïques suivants :

- **La densité de courant de court-circuit (J_{sc})** : C'est la densité de courant la plus importante que l'on peut obtenir sans application de tension aux bornes de cette dernière. Elle est influencée par plusieurs paramètres. 1) l'efficacité de collection des porteurs de charges libres, 2) la mobilité des porteurs de charges, 3) la température, 4) l'intensité d'illumination et 5) l'absorption des couches actives.
- **La tension à circuit ouvert (V_{oc})** : C'est la tension à une densité de courant nulle. Les niveaux d'énergie des deux matériaux semiconducteurs organiques actifs sont déterminant pour la valeur de ce paramètre. Il a été démontré par Brabec et *al.* que la valeur théorique maximum de V_{oc} peut être déterminée à partir du niveau énergétique HOMO du matériau donneur et du niveau LUMO de l'accepteur à partir de l'équation suivante :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{HOMO}^{Donneur} - |E_{LUMO}^{Accepteur}|) - \Delta \quad \text{Eq. I.4}$$

Où, 'e' indique la charge élémentaire et Δ est la valeur de l'énergie estimée pour vaincre l'énergie de liaison de l'exciton. La V_{oc} mesurée est toujours inférieure à la valeur maximale théorique de fait de pertes dues aux imperfections des couches minces élaborées. La V_{oc} est fortement influencée par les deux dernières étapes du processus photovoltaïque : la séparation et la collection des charges.

- **Facteur de forme (FF) :** Le facteur de forme peut être défini par la forme de la courbe J-V. Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Eq. I.5}$$

Avec P_{max} est la puissance maximale que la cellule a délivré.

Le FF est fortement lié aux deux dernières étapes de processus de conversion photovoltaïque : le transport des porteurs de charges et la collection. Une cellule organique idéale devrait avoir un FF égal à 1. Actuellement, les OPVs basée sur les meilleurs polymères ont un facteur de forme de 0.80 [33].

- **Rendement de la cellule :** C'est l'efficacité de la cellules à réussir les différents processus de conversion photovoltaïque. Il est calculé à partir de la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{in}} \times 100 \quad \text{Eq. 1.6}$$

P_{in} est la densité de puissance interne de la cellule.

Comme le montre l'équation I.6 un rendement élevé est obtenu quand les valeurs de FF, J_{sc} et de V_{oc} sont élevées.

II.5. Architectures des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction

Afin d'optimiser les différents processus de conversion photovoltaïque des cellules, plusieurs architectures ont été développées : la structure à hétérojonction planaire (PHJ), la structure d'hétérojonction en volume (BHJ), dit aussi à milieux interpénétrés et d'autres que l'on va explorer dans cette partie.

II.5.1. Structure à hétérojonction planaire (PHJ)

Comme évoqué dans la partie dédiée au bref historique, c'est en 1986 que Tang a introduit la notion de l'hétérojonction planaire. Une cellule à hétérojonction planaire consiste en un empilement d'une couche donneuse d'électrons (avec un potentiel d'ionisation faible) avec une couche accepteuse d'électrons (avec une affinité électronique importante). Le contact entre les deux couches forme une jonction planaire ou pseudo-planaire. Actuellement la structure la plus simple d'une cellule PHJ consiste à mettre les deux couches actives entre une cathode et une anode qui présentent des travaux de sortie différents. L'hétérojonction planaire permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce au mécanisme de transfert de charge photo-induit ce qui diminue fortement le taux de recombinaison [34].

Pour parvenir à une meilleure collection de porteurs de charges on utilise des couches aux interfaces entre anode/ E_D et E_A /cathode. Elles sont appelées couches tampons anodiques et cathodique respectivement (**Figure I.17**).

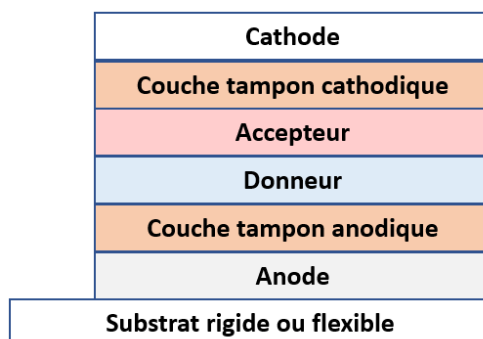


Figure I.17– Structure d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction planaire (PHJ)

L'élaboration d'une cellule PHJ se fait par la croissance de toutes les couches séquentiellement ; dépôt couche par couche. Cette méthode permet de maîtriser la morphologie des couches dans des

conditions optimales [35]. Les PHJs présentent une simplicité de réalisation sans pareil. Elles peuvent être élaborées par la technique de l'évaporation thermique sous vide, ou par l'utilisation des couches actives à liaisons photoréticulées (*photo cross-linkable active layers*) [36 – 40], par la méthode de transfert de films [41], et aussi par la technique des solvants orthogonaux ou quasi-orthogonaux [36]. Il a été reporté que les meilleures performances surtout le FF et la mobilité des porteurs de charges ont été obtenues via l'utilisation des techniques qui assurent la croissance de toutes les couches successivement sans interruption [42][43], ce qui donne des couches avec moins d'impuretés et avec une distribution verticalement homogène. Par ailleurs, l'avantage majeur des PHJs est qu'elles sont plus propices à la production industrielle à grande échelle [44].

Néanmoins, l'inconvénient majeur de ces cellules est bien, la courte longueur de diffusion des excitons ce qui limite les épaisseurs des couches actives parce que l'augmentation des épaisseurs amènent à une génération des excitons loin de la jonction. Mais, la recherche se poursuit pour trouver des matériaux qui peuvent transporter les excitons sur une distance plus longue, et les études des mécanismes de fonctionnement des dispositifs PHJs sont encore à un stade initial qui reste à approfondir. Récemment, Firdaus et *al.* ont proposé que via l'utilisation de nouveaux accepteurs non-fullerènes, la longueur de diffusion des excitons peut atteindre 20-50 nm [45].

II.5.2. Structure à hétérojonction en volume (BHJ)

Les cellules photovoltaïques à hétérojonction en volume ont été développées par Yu et *al.* en 1995 [46]. Elles consistent à un mélange formé d'un réseau interpénétré de matériaux donneur et accepteur, l'hétérojonction est distribuée sur tout le volume afin de maximiser les sites de dissociation des excitons.

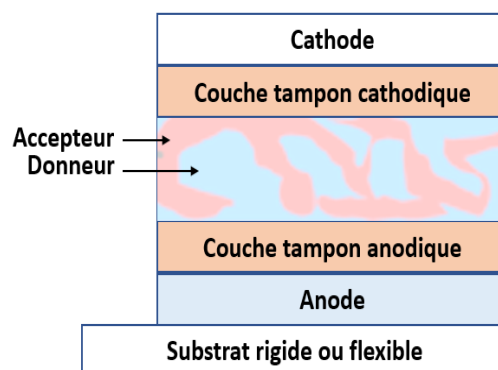


Figure I.18– Structure d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction en volume (BHJ)

Le grand défi que présente cette architecture est le contrôle de la morphologie de la couche active. La morphologie en volume de cette couche est spécialement influencée par les paramètres structuraux des matériaux polymères tel que : le nombre moyen de la masse moléculaire et l'indice de polydispersité puisque ces deux paramètres influencent la solubilité, l'agrégation de solutions, les paramètres rhéologiques, et la stabilité du milieu interpénétré...

Plusieurs stratégies ont été étudiées pour contrôler la morphologie. Par exemple : la formulation des encres en utilisant une large gamme de choix de différents solvants et additifs, le contrôle des étapes de post-traitement via le contrôle et l'optimisation de différents paramètres tels que la température et le temps de recuit... et aussi d'autres paramètres qu'il faut prendre en compte tel que le paramètre de Flory-Huggins pour décrire l'interaction polymère-solvant [47].

Actuellement, les cellules BHJs connaissent un développement crucial dans leurs performances via l'utilisation des nouveaux matériaux donneurs et accepteurs [48]. A ce jour, les cellules qui présentent le meilleur rendement égale ou supérieur à 18%, sont basées sur un mélange des semi-conducteurs organiques : des polymères (D_E) et des petites molécules (A_E) [49]. Par contre, pour ce qui concerne les cellules BHJ à base de mélange polymère + polymère leur rendement est de ~14% [50]. Et pour des raisons qui ne sont pas encore comprises, les BHJ à base de petites molécule (D_E)/polymère (A_E) et petites molécules (D_E) + petites molécules (A_E), leurs performances sont limitées à < ~15% [51].

II.5.3. Structure multi jonction « Tandem »

Les performances des cellules individuelles citées ci-dessus, sont limitées du fait de l'absorption restreinte des couches actives. Dans la configuration tandem, deux cellules individuelles sont empilées l'une sur l'autre et connectées en série dont l'objectif est de surmonter la contrainte de l'épaisseur pour élargir l'absorption des photons dans le domaine du spectre solaire via l'utilisation des couches actives qui présentent des domaines d'absorption complémentaires [52], [53], [54]. Cependant, la densité de courant de court-circuit, J_{sc} , de ces dispositifs correspond à celle de la diode qui donne la plus petite J_{sc} [55]. Par conséquent, cette structure demande une précision de contrôle élevée lors de fabrication ce qui la rend difficile à mettre en œuvre.

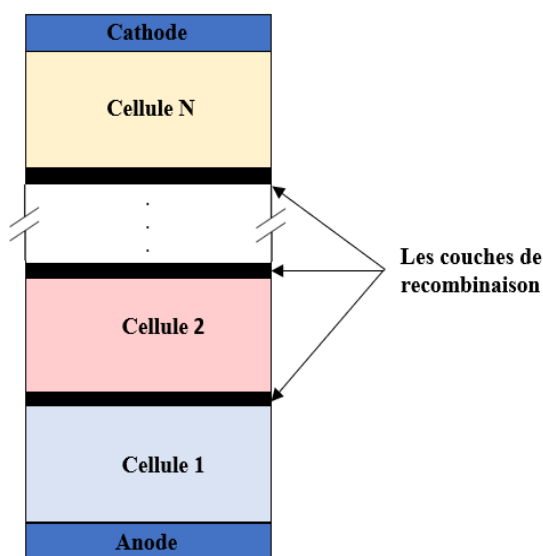


Figure I.19– Structure Tandem

II.5.4. Structure ternaire

La difficulté de fabrication des cellules Tandem soit en BHJ ou bien en PHJ a encouragé les chercheurs à trouver d'autres architectures de cellules en utilisant trois espèces moléculaires dont les niveaux d'énergie doivent être alignés en cascade afin de réussir le processus de dissociation des excitons et la collection des porteurs de charge libre sans avoir besoin de couches de recombinaison [56].

Le mécanisme d'amélioration des performances des cellules ternaires peut être résumé dans le schéma ci-dessous :

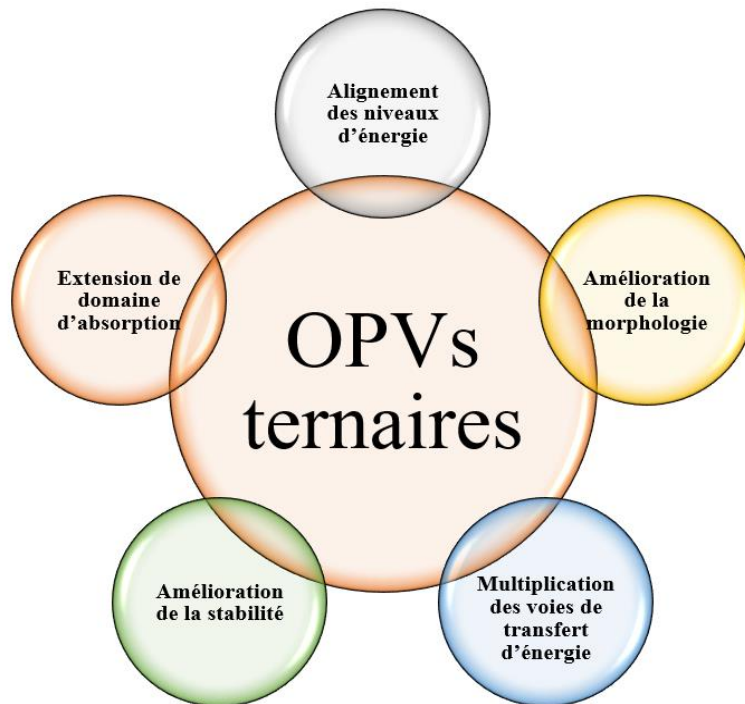


Figure I.20– Mécanismes d'amélioration des performances des cellules ternaires [57]

Cette structure est réalisable pour les deux types de cellules BHJ et PHJ [58], [59]. Dans le cas de BHJ ternaires, il est difficile de contrôler la morphologie du mélange de trois matériaux due à la possibilités d'un minimum de trois scénarios pour l'incorporation du troisième composé [60], soit qu'il est :

- Enveloppé dans la phase d'un des matériaux d'origine,
- Situé à l'interface des deux matériaux d'origine,
- Isolé dans une phase indépendante

Par conséquent, nous serons plutôt intéressés dans le présent travail par l'élaboration des cellules PHJ binaires et ternaires en raison de leurs facilité de fabrication et de contrôle de leurs structure et morphologie, surtout via l'utilisation de la technique de l'évaporation thermique sous vide [61].

III. Les matériaux utilisés dans les OPVs et dans le présent travail

III.1. Matériaux utilisés comme électrode transparente (Anode)

En général, les électrodes en contact avec le matériau donneur jouent un rôle primordial dans les cellules photovoltaïques organiques. Ils doivent permettre le passage de maximum de photons à la zone active et au même temps, assurer une bonne collection de trous (dans une structure classique). Les matériaux de la famille des oxides transparents conducteurs (OTCs) sont les plus utilisés comme électrodes transparentes, cela est due principalement à leurs transparence élevée dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et de leurs bonne conductivité [47]. L'OTC le plus le plus couramment utilisé comme électrode transparente dans les cellules photovoltaïques organiques, est l'oxide d'indium dopé étain (ITO). C'est un semiconducteur de type n avec une largeur de bande interdite directe qui varié entre 3.5 et 4.3 eV. En couche mince, il est dégénéré due à la présence des lacunes d'oxygène et les atomes de l'étain [62]. Il présente une bonne transparence de l'ordre de 90%, une faible résistivité électrique ($3.3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), une bonne stabilité à long-terme et une bonne homogénéité.

Un autre critère clé de choix de l'électrode transparente est son travail de sortie (WF) qui doit être bien aligné avec le niveau HOMO de beaucoup de matériaux organiques pour établir un contact ohmique afin d'assurer une extraction de trous efficace^c. Kang et *al.* ont montré clairement la relation entre le travail d'extraction de l'anode et les performances des cellules [63]. Néanmoins, le travail de sortie de l'ITO est ~ 4.7 eV, ce qui ne correspond généralement pas aux niveaux HOMO de la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques [64][65]. D'où la nécessité des couches interfaciales pour aligner les niveaux d'énergie comme l'explique la **Figure I.21**.

^c ITO peut aussi jouer le rôle de la cathode dans une structure inverse, dans ce cas il doit assurer une bonne extraction des électrons.

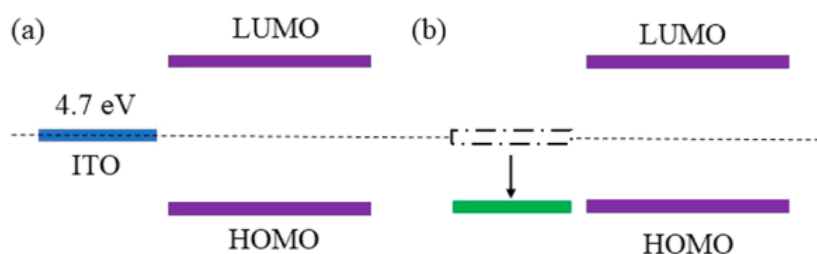


Figure I.21– Schéma de diagramme d'énergie de l'interface ITO/Donneur d'électrons avant et après l'insertion d'une couche interfaciale

D'autre part, la rareté de l'indium, sa toxicité et le besoin accru des matériaux anodes flexibles font apparaître d'autres familles de matériaux anodes transparents suivants :

- Les polymères transparents conducteurs, essentiellement le poly (3,4 ethylenedioxythiophene): polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS).
- Les nanomatériaux à base du carbon, tels que les nanotubes de carbon et le graphène.
- Les nanostructures métalliques, telles que les nano-maillages métalliques, les grilles de nano-fils métalliques et les couches métalliques ultrafines.
- Les matériaux de structures multicouches, exemple : Diélectrique/Métal/Diélectrique [65]

Chacune de ces électrodes transparentes présente des avantages et aussi des inconvénients. Tous ces matériaux ne peuvent pas satisfaire les exigences des électrodes transparentes pour application dans les cellules photovoltaïques organiques sans avoir recours aux couches tampons [64].

III.2. Les matériaux donneurs d'électrons

Les matériaux donneurs utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont classés en deux grandes catégories, les polymères et les petites molécules conjuguées.

III.2.1. Les polymères

Les polymères semiconducteurs sont souvent utilisés dans les cellules BHJs, exemple de poly-(3-hexylthiophène) (P3HT) qui représentait le matériau le plus étudié. Actuellement, son utilisation avec un accepteur approprié donne un rendement maximum de 8% [66].

Les progrès récents dans la chimie des polymères donneurs ont permis aux cellules organiques à mono-jonction de dépasser un rendement de 13%. Actuellement les polymères donneurs qui

permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 13% sont classés par les blocs de construction suivants [66]:

- Polymères à base de benzodithiophène (BDT) ;2),
- Polymères à base de benzotriazole (BDT) ;3),
- Polymères à base de naphthobistriazole (TZNT) ;4),
- Polymères à base de pyrrolobenzotriazole dione (TzBI) ;5),
- Polymères à base de benzodithiophène dione (BDD) ;6),

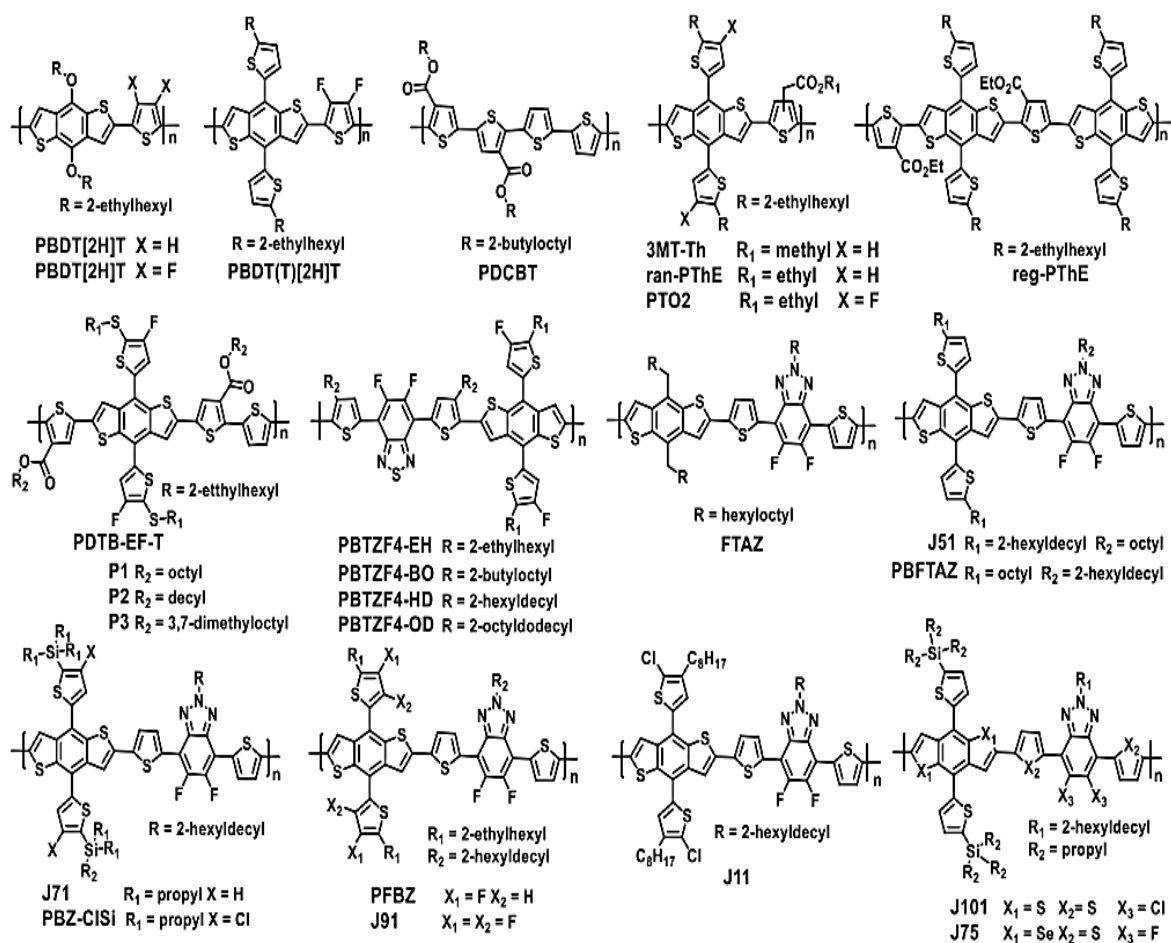


Figure I.22– Structures chimiques de quelques polymères donneurs de la dernière génération [66]

Nous ne donnons qu'un petit aperçu sur les polymères donneurs puisque nous ne nous sommes pas intéressés à l'élaboration des cellules par voie humide. La section suivante va présenter des

généralités sur les semiconducteurs donneurs sous forme des petites molécules et on va cibler essentiellement les petites molécules que nous avons utilisé lors de l'élaboration des cellules PHJs étudiées dans ce travail.

III.2.2. Les petites molécules

Depuis l'élaboration de la première cellule à hétérojonction planaire à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) comme matériau donneur et du dérivé de pérylène tétracarboxylique (PV) comme matériau accepteur qui a donné un rendement de 0.95%, la recherche a ciblé l'amélioration des propriétés optiques et électriques des matériaux semi-conducteurs à base de :

- **Colorants**, exemple les métallophthalocyanines (MPcs), qui sont des complexes possédant un métal central lié à un ligand phtalocyanine. Le système moléculaire de cette famille contient quatre unités isoindoles^d connectées par quatre atomes d'azote. L'atome métallique se présente au centre de la structure macrocyclique^e. Ces colorants ont un caractère aromatique dû à la délocalisation de 18 électrons π sur l'ensemble de la molécule. Ces caractéristiques confèrent à cette famille de matériaux une très haute stabilité chimique et thermique, et en plus avec un coefficient d'extinction et une mobilité de trous élevés. Il est aussi possible de trouver d'autres matériaux dérivés de cette famille, tels que la subphtalocyanine qui possède trois unités isoindoles et un atome de bore au centre.

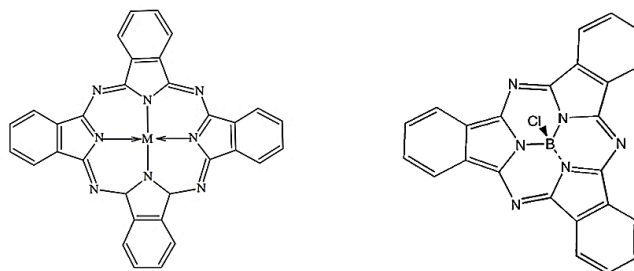


Figure I.23 – A gauche, structure des métallo-phthalocyanines et à droite, la structure de subphthalocyanine

- **Acènes obtenus par fusion**, exemple de : Anthracène, Tétracène, Pentacène... Ces matériaux ont été obtenus via des réactions de fusion de plusieurs molécules de benzène. Cette famille a attiré beaucoup d'attention due à la mobilité importante des trous. Kippelen et *al.* ont

^d Un composé aromatique hétérocyclique bicyclique, constitué d'un cycle benzénique fusionné avec un cycle de pyrrole.

^e Grande structure cyclique ayant trois sites donneurs ou plus.

développé une cellule PHJ à base de pentacène comme donneur et C₆₀ comme accepteur, qui a donné un rendement de 2.7% avec une estimation d'une grande longueur de diffusion des excitons allant jusqu'à 65 ± 16 nm.

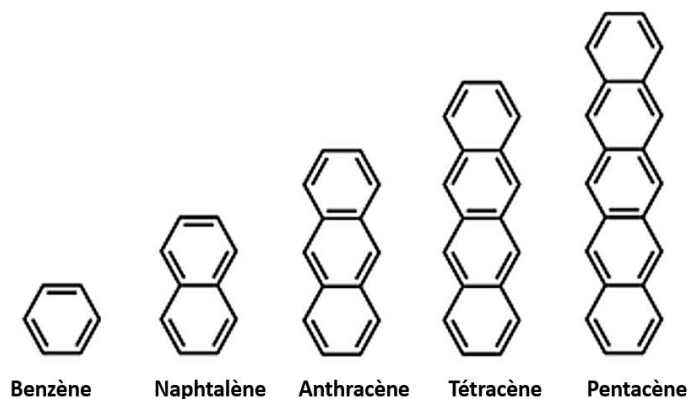


Figure I.24 – Structures chimiques de quelques petites molécules donneuses d'électrons de la famille des acènes

- **Oligothiophènes**, exemples de α -oligothiophènes qui possèdent une structure bien définie avec un nombre d'unités thiophène variant de 1 à 8. En 1981, il a été montré par Diaz et *al.* que le potentiel d'ionisation de ces systèmes conjugués diminue avec le nombre de thiophène, ce qui entraîne une augmentation de leur stabilité.

Particulièrement, α -Sexithiophène (α -6T), a attiré beaucoup d'attention non seulement comme donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques, mais aussi dans d'autres applications, telles que les transistors organiques à effet de champs et les diodes électroluminescentes [67], [68]. En 2009 Sakai et *al.* ont utilisé α -6T comme donneur des électrons avec C₇₀ comme accepteur. Un dépôt par co-évaporation, a donné un rendement énergétique de 2.38% [69]. Récemment, d'autres petites molécules à base des oligothiophènes ont été synthétisés. Par exemple, Bauerle et *al.* ont synthétisé des oligothiophènes substitué dicyanovinyle (DCV) ; exemple de DCV-5T (**Figure I.25**). Une cellule photovoltaïque à base de ce matériau a donné un rendement de 5.2% qui reste parmi les rendements record des cellules à mono-jonction élaborées par évaporation thermique [66]. L'année 2012, a été marquée par la première démonstration de Heeger et *al.* du fait que les OPVs à base de petites molécules donnent des performances similaires à celles à base de polymères [66]. Ils ont développé un nouveau thiophène contenant une petite molécule DTS(PTTh₂)₂ et qui consiste en une structure D/A/D et qui a donné un rendement de

6.7% ($J_{sc} = 10.74 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.86 \text{ V}$, $FF = 55\%$) par co-évaporation avec l'accepteur PC₇₁BM. Beaucoup d'autres matériaux à base de cette famille des oligothiophènes ont été développés avec différentes structures : A-D-A, tels que DR3TBDTT et DCAO3TBDT synthétisés par Chen et al. en 2012 et 2013 respectivement [66]. En 2017, Hou et al. ont synthétisé une autre molécule de structure A-D-A, appelée DRTB-T^f. Cette molécule a été utilisée dans un système BHJ avec un accepteur non-fullerène (IDIC) qui a donné un rendement de 9.08%.

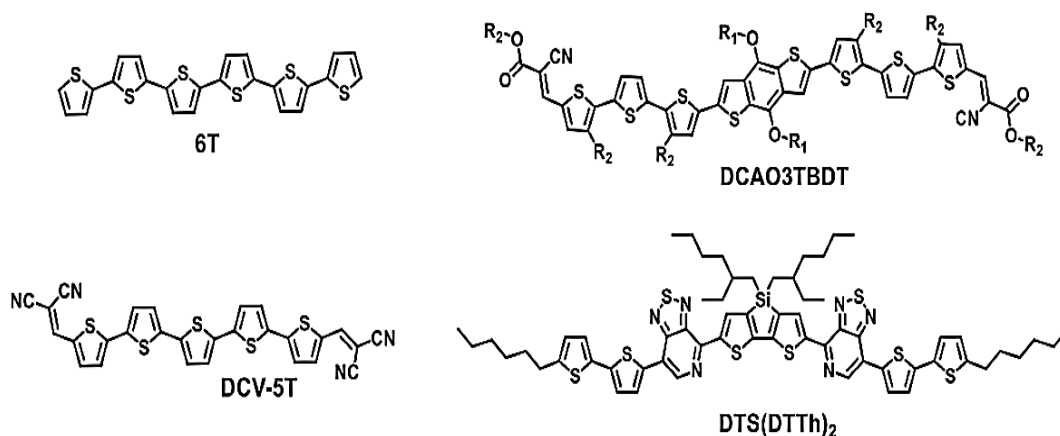


Figure I.25– Structures chimiques de quelques petites molécules donneuses d'électrons à base des thiophènes

Tableau I.2 – Paramètres photovoltaïques de cellules PHJs déposées par évaporation/sublimation thermique sous vide, testées sous une illumination de AM1.5, 100 mW cm⁻² (Z. Zhang et al., 2020)

Donneur	Accepteur	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Rendement (%)
SubPc	C ₆₀	0.97	3.36	57	2.1
SubNc	C ₆₀	0.79	6.1	49	2.5
AlPcCl	C ₆₀	0.68	6.2	50	2.1
Pentacène	C ₆₀	0.36	15	50	2.7
Tétracène	C ₆₀	0.58	7	57	2.3
DCV5T	C ₆₀	0.98	10.6	49	3.4 ^a
CuPc	C ₆₀	0.58	18.8	52	3.6 ^b
α-6T	SubPc	1.09	7.46	58	4.69
α-6T	SubNc	0.94	12.04	54	6.02
SubPc	Cl6-SubPc	1.31	3.53	58	2.68

^a Testée sous illumination de AM 1.5G et 118 mW cm⁻²
^b Testée sous illumination de AM 1.5G et 150 mW cm⁻²

^f DRTB-T : Alkylthienylsubstituted BDT as the central D unit and 3-ethylrhodanines as the A end-capping groups.

III.2.3. Les matériaux donneurs utilisés dans le présent travail

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à deux matériaux donneurs d'électrons : alpha-sexithiophène (α -6T) et le chlorure de phthalocyanine d'aluminium (AlPcCl).

III.2.3.1. Alpha-sexithiophène (α -6T)

α -6T est un matériaux de formule chimique $C_{24}H_{14}S$. Les premiers monocristaux de α -6T ont été obtenus en 1995 simultanément par Siegrist et *al.* et Horowitz et *al.* par fusion à haute température et par sublimation respectivement. Ces deux cristaux ont une structure monoclinique, mais ils se différencient par le nombre de molécules suivant l'axe Z. Cela fait de α -6T un matériau présentant deux polymorphes : un, avec $Z = 4$, est obtenu par évaporation, appelé polymorphe de basse température LT (*de l'anglais, Low Température*) et l'autre avec un $Z = 2$, obtenu par fusion, appelé polymorphe de haute température HT (*de l'anglais Hight Température*) (**Figure I.26**) [63]. Mais, il est aussi possible d'obtenir les deux polymorphes par évaporation. Les stéréographes des deux polymorphes et leurs paramètres structuraux sont représentés dans la **Figure I.26** et le tableau I.3 respectivement.

Tableau I.3 – Paramètres structuraux des deux polymorphes de α -6T [63]

	α -6T/LT	α -6T/HT
Système	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 _{1/n}	P2 _{1/a}
Z	4	2
a(Å)	44.71	9.140
b(Å)	7.85	5.684
c(Å)	6.03	20.672
β (Degrée)	90.8	97.78
τ^g	66	55
Φ^h (Degrée)	23.5	41.5
D ⁱ (Mg·m ⁻³)	1.553	1.55
Volume (Å ³)	2116.5	1064.2

^g τ , Angle de chevron

^h Φ , angle d'inclinaison de l'axe moléculaire avec a

ⁱ D, la densité calculée

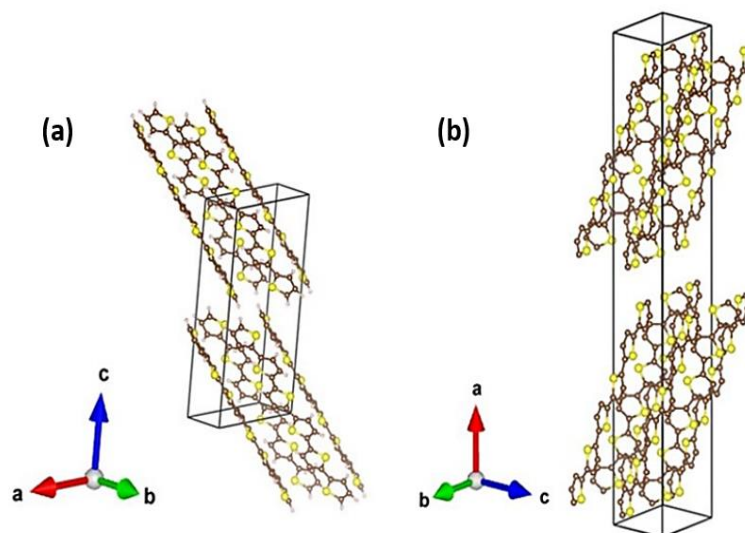


Figure 1.26 – Vue stéréographique des cellules primitives de deux polymorphes de α -6T. (a) polymorphe de haute température (HT), (b) polymorphe de basse température (LT).

C'est un matériau qui possède des propriétés prometteuses ce qui nous a conduit à le choisir comme donneur d'électrons dans les cellules élaborées dans le cadre de ce travail. Il possède une mobilité des trous élevée $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66], une absorption raisonnable dans le domaine de l'UV-visible (**Figure 1.27**), une pureté importante, en plus il est facile à synthétiser et moins coûteux que les polymères. Ses niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été estimés à 5.3 eV et 3.1 eV respectivement avec une bande interdite de 2.2 eV.

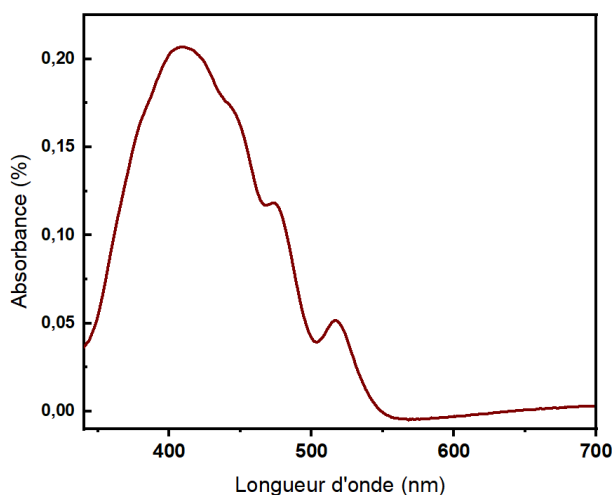


Figure I.27– Spectre d'absorption de α -6T en couche mince.

Il faut noter que ce matériau, α -6T, possède des propriétés électriques et optiques anisotropes qui dépendent fortement de l'orientation des molécules. Pour cette raison, beaucoup d'études ont été menées pour contrôler son orientation moléculaire via différentes méthodes, par exemple : par un recuit thermique, par irradiation optique par un faisceau laser, ou bien, par l'utilisation de sous-couches spécifiques qui peuvent influencer le mode de sa croissance [70], [71].

L'utilisation de ce matériau dans les cellules PHJs a été marquée par un rendement record de 8.04% lorsqu'il a été utilisé comme donneur dans une structure ternaire à base de l'hétérojonction α -6T/SubNc^j/SubPc, et un rendement de 1.03% dans une structure binaire à base de l'hétérojonction α -6T/C₆₀ [72].

III.2.3.2. Chlorure de phtalocyanine d'aluminium (AlPcCl)

L'AlPcCl est un semiconducteur dérivé de la famille des MPc halogénés qui se caractérise par une stabilité importante. Sa formule chimique est C₃₂H₁₆AlClN₈. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ont été estimés de 5.35 eV et 3.45 eV en valeurs absolues respectivement avec une largeur de la bande interdite de 1.9 eV ce qui lui procure une absorption importante dans le domaine de visible et le proche infrarouge avec un maximum situé à 755 nm.

L'AlPcCl a été souvent utilisé comme donneur d'électrons. Dans la présente étude nous l'avons utilisé comme donneur, comme couche centrale, dite, « *couche ambipolaire* » dans une structure ternaire à base de cœur actif de α -6T/AlPcCl/C₆₀. De plus, nous montrons dans cette thèse qu'il est possible de l'utiliser comme accepteur d'électrons dans une structure binaire α -6T/AlPcCl. Cet aspect multifonctionnel de ce matériau est dû principalement à sa mobilité importante des trous et des électrons qui sont de valeurs : $4 \cdot 10^{-5}$ et $6.9 \cdot 10^{-4}$ cm²/V·s respectivement [73].

^j Chlorure de Bore subnaphtalocyanine

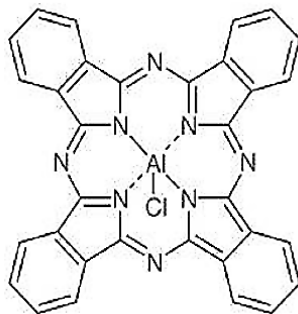


Figure I.28 – Structures chimique de l'AlPcCl

III.3. Matériaux accepteurs d'électrons

Le matériau accepteur d'électrons joue un rôle de même importance que le matériau donneur dans les cellules photovoltaïques organiques. Les matériaux accepteurs d'électrons peuvent être classés en deux grande familles : les matériaux fullerènes et les matériaux non fullerènes.

III.3.1. Matériaux fullerènes

Depuis la découverte de propriété de transport ultrarapide des électrons entre un polymère conducteur et le fullerène (C_{60}) en 1992 par Wudl *et al.* et Yoshino *et al.* [74], [75], le C_{60} a été beaucoup utilisé comme accepteur d'électrons dans les cellules photovoltaïques organiques. Les accepteurs fullerènes ont remporté un franc succès, cela est dû à leurs propriétés avantageuses. Ils possèdent des structures 3D, ce qui entraîne une délocalisation des niveaux LUMOs ce qui assure un transport efficace et isotrope des électrons. Néanmoins, cette structure cause des limitations en terme de l'absorption optique ; la grande symétrie des fonctions d'ondes rendent beaucoup de transitions optiques interdites [66][76]. Pour cette raison, ils ont été souvent combiné avec des matériaux donneurs afin d'améliorer la génération de photo-courant. Ainsi, la difficulté de modifier leurs niveaux d'énergie LUMOs, influence l'amélioration de V_{oc} , étant donné que l'énergie de dissociation des excitons est lié à la différence entre HOMO de donneur et LUMO de l'accepteur. Un autre inconvénient que présente ces matériaux ; la faible solubilité vis-à-vis de leurs applications dans l'élaboration des cellules BHJs par voie humide. Ainsi, des matériaux à base de

fullerènes ont été développés pour surmonter ces limitations, à l'exemple du PCBM^k et autres dérivés du fullerène. Par contre, dans les cellules PHJs élaborées par évaporation thermique sous vide cet inconvénient n'a aucune influence, puisque le fullerène se dépose simplement par sublimation.

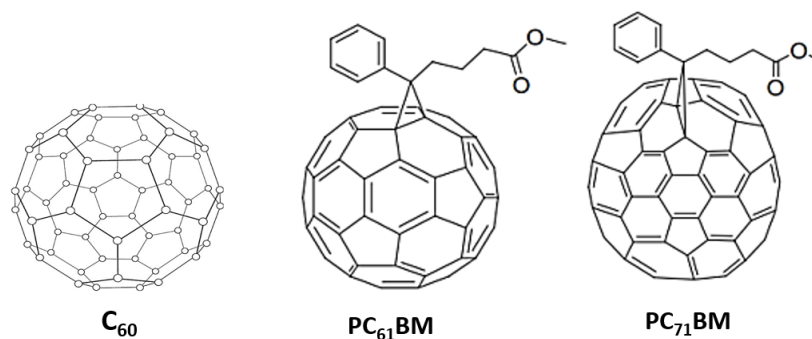


Figure I.29 – Structures chimique de principaux matériaux fullerènes

III.3.2. Matériaux non-fullerènes

Pour répondre aux inconvénients que présente les accepteurs à base de fullerènes, des matériaux accepteurs non-fullerènes (NFA) ont commencé de se développer en 2014 [77],[78]. Parmi les accepteurs non-fullerènes, il y a, la série des Diimide de pérylène (PDI), qui sont des petites molécules qui possèdent plusieurs caractéristiques intéressantes y compris, une mobilité électronique élevée, une absorption optique réglable, une grande affinité électronique, une synthèse facile, et une excellente stabilité chimique et thermique vis-à-vis de la lumière [66]. Il y a aussi des NFA fonctionnels de structure accepteur–donneur–accepteur ou encore, de structure A–DA D–A dite de séries-Y [79]. Ils ont contribué significativement à l'avancement et l'amélioration des performances des cellules BHJs jusqu'à un rendement de 15-17% [80].

III.3.3. Matériau accepteur utilisé dans le présent travail

Malgré les lacunes assez importantes des accepteurs fullerènes, et les efforts actuellement accrus pour les remplacer par les accepteurs non-fullerènes, ils restent très utilisés dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques en raison de leurs propriétés favorables d'acceptation et de transport d'électrons, qui sont difficiles à reproduire.

^k PCBM : [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle

Dans le cadre de ce travail, nous avons combiné le matériau donneur α -6T avec le Buckminsterfullerène (C_{60}) comme accepteur d'électrons de base pour élaborer et optimiser nos cellules binaires et ternaires. Les critères de choix de l'accepteur C_{60} peuvent être résumés dans les points suivants :

- ✓ Excellente mobilité électronique ($5.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- ✓ Très haute efficacité de collection des électrons excités.
- ✓ Ces niveaux HOMO et LUMO se retrouvent en cascade avec les niveaux HOMO et LUMO de α -6T dans les deux cas de cellules ; binaires α -6T/ C_{60} , et ternaire α -6T/AIPcCl/ C_{60} . Comme le montre la **Figure I.30** la différence en valeur absolue entre les niveaux LUMO et HOMO de C_{60} et de α -6T est 0.9 eV. Ce qui représente la valeur théorique maximum de V_{oc} .

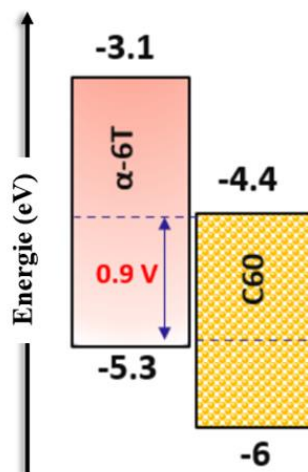


Figure I.30 – Représentation schématique des niveaux d'énergie HOMO et LUMO du couple α -6T/ C_{60}

III.4. Les matériaux d'interface électrode/matériaux organique

L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques ne s'arrête pas à la recherche de matériaux actifs qui présentent une bonne absorption, une bonne mobilité et des niveaux HOMO et LUMO appropriés pour maximiser la V_{oc} , mais, aussi elle repose sur un transport de charges efficace au niveau des interfaces anode/donneur d'électrons et cathode/accepteur d'électrons.

En effet, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu entre le matériau actif et l'électrode, par exemple, la présence des courantes de fuites, un blocage des porteurs de charge due à la présence des barrières de potentiel entre les électrodes et la couche active, la possibilité de diffusion de quelques éléments de l'électrode vers la couche active. De ce fait, les couches interfaciales doivent jouer simultanément plusieurs rôles qui peuvent être résumés dans les points suivants :

- Réduire les barrières d'énergies entre le matériau actif et les électrodes ; c'est-à-dire entre HOMO du donneur et le niveau de fermi de l'anode et entre LUMO de l'accepteur et le niveau de fermi de la cathode afin d'assurer un contact ohmique.

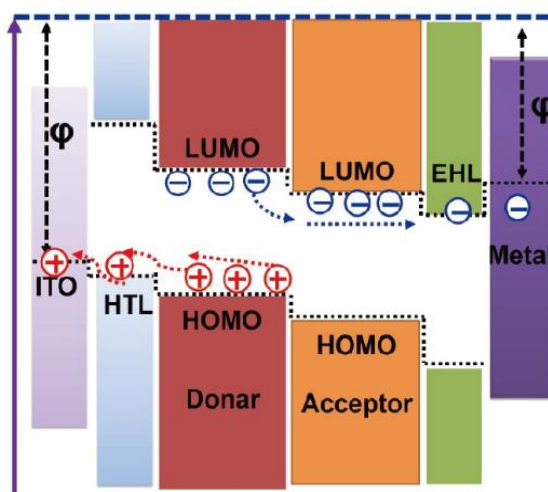


Figure I.31 – Schéma illustrant la diminution des barrières énergétiques aux interface anode/ D_E et A_E /cathode et en montrant le transfert de charges via ces interface (P. Qin et al. , 2017)

- Assurer un contact sélectif des porteurs de charge. De côté anodique, par une extraction efficace de trous et un blocage du passage des électrons vers l'anode. Du côté cathodique, une extraction efficace des électrons et un blocage du passage des trous vers la cathode. Pour assurer ces deux fonctions opposées deux couches interfaciales sont nécessaires :
 - ⇒ Une couche transporteuse d'électrons qui possède des propriétés de blocage des trous
 - ⇒ Une couche transporteuse des trous et qui assure un blocage optimal des électrons.

- Détermination de la polarité des cellules : L'insertion de couches tampons appropriées du côté anode et du côté cathode peut déterminer la polarisation de la cellule. Ceci est utile dans les cellules de structure inverse ; dont l'électrode transparente joue le rôle de la cathode.
- Limitation de la diffusion d'atomes issus des électrodes vers la couche active : Le phénomène de diffusion des ions de l'électrode vers la couche active est très probable, ce qui peut entraîner à des réactions indésirables avec le matériau actif, et par conséquent des barrières énergétiques peuvent se former au niveau des interfaces. L'introduction de couches tampons contribue à limiter la diffusion d'ions vers la couche active.
- Redistribution de la lumière dans les cellules : « Adaptateur optique » : Afin de maximiser la dissociation des excitons, la distribution de champ d'absorption optique doit être à son niveau maximum au niveau de l'hétérojonction D/A (le site le plus probable de dissociation des excitons) cela peut être optimisé par l'insertion d'une couche tampon qui peut abaisser la réflexion externe et en influençant le champ optique à l'intérieur de la couche active. A ce propos, le matériau Tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium (III) (Alq3) a été utilisé avec succès pour assurer le rôle d'un adaptateur optique [81].
- Modification du mode de croissance du matériau organique en dessus : La couche tampon peut aussi jouer le rôle d'un substrat adéquat pour améliorer le mode de croissance de matériau organique en dessus en modifiant l'orientation de ses molécules et par conséquent, en modifiant ses propriétés optiques et électriques. Cette méthode de modulation des propriétés des matériaux organiques et surtout bénéfique pour les matériaux qui présentent des propriétés anisotropes [82][83][84].

III.4.1. Les matériaux utilisés dans les couches tampons cathodiques

La couche tampon cathodique est aussi appelée couche bloqueuse d'exciton (EBL) (e. i. exciton blocking layer) parce qu'elle bloque la diffusion des excitons vers la cathode. Beaucoup de familles de matériaux ont été utilisés comme EBL. On peut citer ; les oxydes métalliques, exemple de ZnO et de TiO_x, qui sont beaucoup utilisés dans les cellules BHJ, des sels métalliques, exemple de fluorure de lithium LiF et le carbonate de césium Cs₂CO₃, ainsi que des couches métalliques

ultrafines de calcium, de magnésium et de titanium ont été utilisés avec les matériaux cathodes comme l'Al et l'Ag.

Néanmoins, les matériaux les plus souvent utilisés comme EBL, on trouve, le bathocuproïne (BCP) et le tris-8-hydroxy-quinolinato aluminium (Alq3). Le BCP présente une bonne capacité à bloquer les excitons, tandis que l'Alq3 présente d'autres propriétés outre que le blocage des excitons ; un bon transport d'électrons, protection de la couche active contre la diffusion des ions de la cathode, ainsi de l'humidité et de l'oxygène. Y. Lare et *al.* ont montré que la diffusion de ces éléments vers l'accepteur C₆₀ induit une forte croissance de sa résistivité et par conséquent une augmentation de la résistance série [85].

Beaucoup d'études ont été menées au sein de notre laboratoire pour comparer les performances des cellules PHJs élaborées par évaporation thermique sans et avec les deux différentes couches EBL [86][87]. Ainsi, notre équipe a montré que l'insertion de couches fines de calcium (Ca) ou de l'iodure de potassium (KI) avec le Alq3 pour former des couches hybrides permettent de faciliter la collection des électrons et en même temps de bloquer le passage des trous. Par conséquent une amélioration de la sélectivité de porteur de charges et une diminution des courants de fuite ont été obtenus [86] [87].

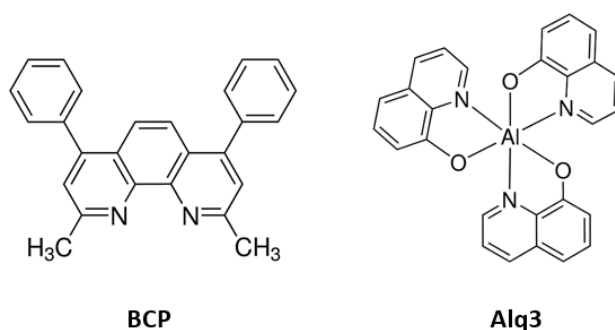


Figure I.32 – Structures chimique de BCP et d'Alq3

⇒ Dans notre étude nous avons utilisé l'Alq3 comme couche tampon cathodique.

III.4.2. Les matériaux utilisés dans les couches tampons anodique (CTA)

Les matériaux utilisés dans les couches tampons anodiques peuvent être classés en deux grandes catégories :

a) Les polymères

Le polymère poly(3,4 éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé poly(styrènesulfonate) (PSS), abrégé PEDOT:PSS représente le matériau le plus utilisé comme couche tampon anodique, cela est due à son efficacité de transport des trous et à son travail de sortie qui correspond bien aux niveaux HOMO de nombreux matériaux actifs [91]. Par contre, il a été démontré que son caractère acide et ses propriétés hygroscopiques réduisent la stabilité et le rendement des dispositifs photovoltaïques. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été menés pour chercher des matériaux alternatifs qui peuvent avoir presque le même rôle que le PEDOT:PSS [92][93].

b) Oxydes métalliques et autres composés métalliques

Beaucoup de matériaux de la famille des oxydes de métaux de transition ont été utilisés pour substituer le PEDOT:PSS. Par exemple, MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , NiO , et ZnO [91][94] [95][96][97]. Ces matériaux ont démontré un transport de trous efficace, en plus, ils possèdent des bandes interdites larges, ce qui leurs procure une bonne transparence. Par ailleurs, ils ont une bonne stabilité chimique et une faible énergie de surface ce qui assure un contact optimale à l'interface. En particulier, l'oxyde de molybdène a été largement utilisé comme couche tampon anodique. Au début il était considéré comme un semi-conducteur de type p. Cependant, en 2004 il a été démontré par Sian et Reddy qu'il est de type n présentant des états électroniques très profonds [98]. En fait, le MoO_3 est connu pour être un excellent extracteur de trous, mais sa structure de bande ne lui permet pas de bloquer les électrons. De plus, le MoO_3 déposé par sublimation est amorphe, il n'est pas susceptible de changer les orientations moléculaires de matériaux donneurs qui possèdent des propriétés anisotropes. D'où l'idée d'utiliser des couches hybrides ou composites à base de MoO_3 combinées avec d'autres matériaux de propriétés complémentaires. Pour ces raisons, le MoO_3 a été combiné avec des dichalcogénures de métaux de transitions, spécialement avec le disulfure de molybdène (MoS_2) qui possède une structure de bande qui lui permet de bloquer les électrons ainsi que d'autres propriétés telles qu'une bande interdite relativement large et une bonne stabilité chimique [99][100][101] pour former $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. D'autre part, MoO_3 a été souvent combiné avec l'iodure de cuivre (CuI) de la famille des métaux halogénures à cause du fait qu'il peut changer les orientations des molécules des matériaux organiques conjugués. Beaucoup d'études ont été

menées par notre équipe pour montrer l'influence de la double couche anodique hybride MoO₃/CuI sur les performances de cellules photovoltaïques planaires binaires et ternaires [102] [103][104].

Puisque les couches tampons auxquelles nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse sont bien les couches hybrides MoO₃:MoS₂ une description détaillée des propriétés physiques de MoO₃ et de MoS₂ et un état de l'art et seront présentés au lecteur dans la section suivante.

IV. Etat de l'art sur les couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂

IV.1. Le trioxyde de molybdène (MoO₃)

L'oxyde de molybdène appartient à la famille des oxydes de métaux de transition qui présente des propriétés originales due à la présence de l'atome de métal Mo. Les cations de Mo dans l'oxyde de molybdène sont à l'origine de la bande 3d qui est presque vide et qui constitue la bande de conduction de MoO₃, et les anions de l'oxygène forment les orbitales 2p qui sont saturés et qui forment la bande de valence à 0 K [105]. Généralement, le MoO₃ se cristallise dans la phase orthorhombique la plus stable α -MoO₃ (groupe d'espace Pbnm) à une température de 200°C. Il a été démontré par J.C. Bernède et *al.* que les propriétés de MoO₃ en couches minces déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence dépendent fortement de la concentration relative de l'oxygène [106]. La résistivité électrique, l'indice de réfraction et aussi la largeur de la bande interdite des couches augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène. La résistivité passe de $2.5 \cdot 10^{10}$ à $1.0 \cdot 10^{12}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, l'indice de réfraction passe de $n = 2.1$ à 2.26 et la largeur de la bande interdite passe de 2.67 à 2.76 eV.

La réduction thermique de couches minces de MoO₃ a été étudié par P. A. Spevack et N. S. McIntyre en 1992 [107] via l'exposition des couches de MoO₃ aux gaz de l'hydrogène ou d'azote sur un intervalle de température de 350 à 730 °C. L'analyse par XPS a montré les différents états d'oxydation de Mo. Les énergies de liaisons de ces états d'oxydation sont regroupés dans le tableau I.4 ci-dessous.

Tableau I.4 – Energies de liaisons de différentes états d'oxydation de Mo3d 5/2.

Etat d'oxydation	Mo ⁰	MoO ₃	MoO ₂	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
Energie de liaison (eV)	227.7	232.7	229.2	230.1	231.2	232.6

J. C. Bernède et *al.* ont étudié le travail de sortie de différents états d'oxydations de MoO_3 , MoO_x et Mo via l'analyse par spectroscopie de photoémission ultra-violet (UPS), ils ont trouvé 6.8, 5.9 et 4.7 eV respectivement [106]. Les résultats ont confirmé la corrélation entre le travail de sortie et l'état d'oxydation de Mo.

De nombreuses études ont montré que l'utilisation d'une couche très fine de MoO_3 ; de quelques nanomètres, comme couche tampon anodique donne de bonnes performances et des résultats similaires quelque soit la technique de dépôt : soit par évaporation thermique ou bien via le processus électrochimique malgré que les propriétés morphologiques sont un peu différentes [106] [108].

Néanmoins, les couches minces de MoO_3 déposées par sublimation sur des substrats refroidis présentent toujours une structure amorphe avec une bande interdite optique de 3.1 eV, un indice de réfraction mesurés de 2.3 et une résistivité de $4.5 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ mesurée par la méthode de van der Pauw [109].

En plus le MoO_3 déposé par sublimation sous vide présente toujours un déficit en oxygène avec une composition comprise entre $\text{MoO}_{2.7}$ et $\text{MoO}_{2.9}$. La présence de lacunes d'oxygène augmente la conductivité des couches de 10^{-12} à $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Cela fait de lui un semi-conducteur de type n, avec un travail de sortie de 6.86 eV sous vide secondaire poussé, et de 5.9 eV à pression atmosphérique. Son affinité électronique est de 6.70 eV et son énergie d'ionisation est de 9.68 eV [110 – 113].

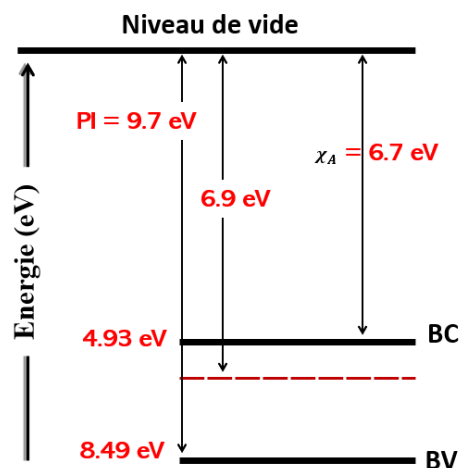


Figure 33– Schéma représentant la structure de bande récente de MoO_3 [114]

Cette dernière valeur assez élevée rend le passage des trous du matériau donneur à l'anode via la bande de valence de MoO_3 impossible. Pourtant, MoO_3 déficitaire en oxygène (e.i. MoO_{3-x}) présente des niveaux énergétiques supplémentaires en dessous de la bande de conduction, ce qui ouvre le chemin de transport de trous du niveau HOMO de matériau donneur à l'ITO (**Figure I.34.a**). Cette théorie a expliqué l'amélioration de J_{sc} des cellules photovoltaïques organiques via l'insertion de MoO_3 comme couche tampon anodique [114].

Néanmoins, Il existe un autre phénomène indésirable qui peut survenir avec une probabilité importante à savoir, le « transfert des électrons » du niveau LUMO de matériau donneur à l'anode ; soit via la bande de conduction de MoO_3 (voie 1) ou bien via les niveaux énergétiques créés sous la bande de conduction en raison de contamination de la surface à l'air (Voie 2) comme représenté dans la **Figure I.34.b** [114]. Ce mode de transfert cause des limitations dans l'utilisation de MoO_3 comme couche tampon anodique parce que les trous générés par le matériau donneur peuvent se recombiner au niveau de l'interface MoO_3/D_E avec les électrons transférés par MoO_3 . On peut dire que le MoO_3 montre une incapacité de bloquer le passage des électrons à l'anode ce qui cause des courants de fuites dans les cellules photovoltaïques organiques.

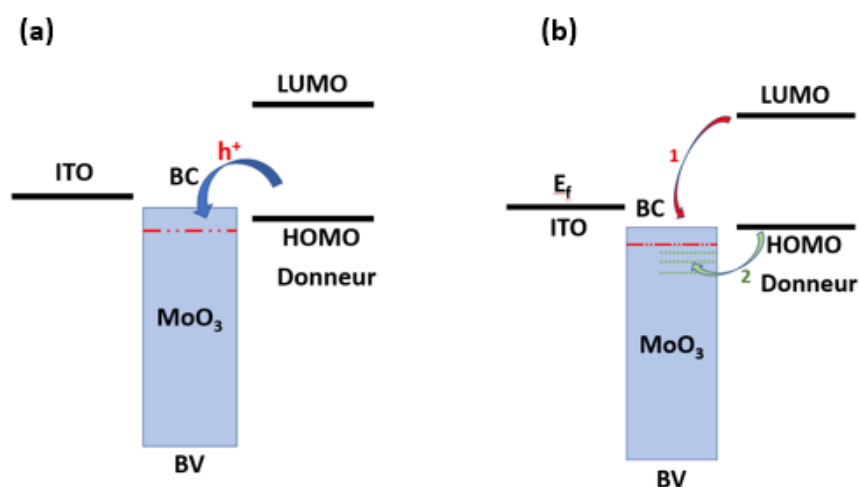


Figure I.34– Schémas représentant (a) la collection de trous via les interfaces ITO/ MoO_3 / D_E (b) transport des électrons via les deux voies (1) et (2)

Donc pour que les cellules photovoltaïques organiques soient plus performantes, il faut que le MoO_3 soit associé avec un autre matériau qui a la capacité de bloquer les électrons. Pour cette

raison nous avons choisi de l'associer avec le disulfure de molybdène (MoS_2) qui présente une structure de bande qui lui permet de bloquer le passage des électrons.

IV.2. Le disulfure de molybdène (MoS_2)

IV.2.1. Généralités sur les dichalcogénures de métaux de transition

A la fin du siècle dernier, de nombreux projets de recherche ont été consacrés à la famille de dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Les TMD sont représentés par MX_2 , où M est le métal de transition ; Ti, Zr, Nb, Mo ou W, et le X est le chalcogène : S, Se et Te. Les dichalcogénures de métaux de transition sont environ 60 matériaux [115]. Les deux tiers de cette famille ont une structure lamellaire, constituée de feuillets bidimensionnels empilés selon une direction particulière, les liaisons intra-feuillets sont de type covalent alors que les liaisons interfeuillets sont de type Van Der Waals. Par conséquent, des propriétés physiques extrêmement anisotropes en résultent [116]. Chaque feuillet de TMD est composé d'un plan d'atomes métalliques pris en sandwich entre deux plans de chalcogène comme le représente la **Figure I.35**.

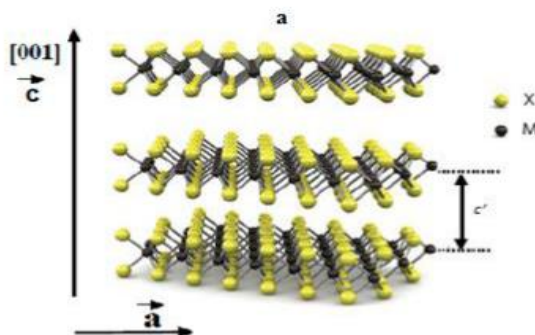


Figure I.35– Représentation schématique tridimensionnelle d'une structure MX_2 typique. Les atomes de chalcogène (X) sont en jaunes et ceux du métal sont gris [117]

Les plans basaux qui sont constitués d'atomes de chalcogène présentent des liaisons presque saturées, donc sont peu réactifs, au contraire, des liaisons au bords des feuillets sont chimiquement plus actives. Selon le métal et la structure spécifique, les propriétés électriques de ces matériaux

sont diversifiées, de l'isolant (HfS_2) au métal (NbS_2) en passant par le semiconducteur (MoS_2) [115].

Les métaux de transition sont des composés colorés, caractérisés par de nombreux états d'oxydation, et ils peuvent former des complexes. Les principales caractéristiques des matériaux chalcogénures résident dans le fait qu'ils présentent une bonne transmission du rayonnement qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain, et de bonnes propriétés photoconductrices.

En effet, leurs propriétés photoconductrices sont en fait des candidats prometteurs pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Une cellule photovoltaïque, utilisant WSe_2 comme couche absorbante a donné un rendement de 17.5 % [118]. Cependant, il a été démontré que la couche MX_2 , avec $M = \text{Mo}$ ou W et $X = \text{S}$ ou Se , était photoconductrice après recuit à haute température (1073 K) uniquement en présence de Ni [119] [120]. Néanmoins, le Ni agit comme un catalyseur et donne des agrégats, ce qui lui fait contourner les couches de MX_2 . Donc, après plusieurs années consacrées à l'obtention de couches TMD photoconductrices, il fallait admettre que ces matériaux sont inefficaces pour fabriquer des couches actives pour les cellules photovoltaïques.

Plus récemment, suite à l'enthousiasme suscité par le graphène isolé en 2004 [121][122], une résurgence considérable d'intérêt pour les matériaux TMD est apparue, car ils sont bidimensionnels avec une structure 2D, comme le graphène [123] [124]. L'intérêt pour les matériaux bidimensionnels (2D) tels que les TMD a été renouvelé en raison de leur compatibilités avec les futures applications dans les dispositifs optoélectroniques [125] [126]. En particulier, le disulfure de molybdène (MoS_2) a été proposé comme couche transporteuse de trous dans les cellules photovoltaïques hybrides à colorant [127] ; et dans les cellules photovoltaïques organiques [128][129]. Il a également été utilisé comme anode dans les batteries au lithium où il peut être substitué au graphite en raison de sa capacité spécifique plus élevée [130].

IV.2.2. Propriétés physico-chimiques de MoS_2 et ses champs d'applications

IV.2.2.1. Propriétés cristallographiques

MoS_2 se cristallise dans une structure lamellaire comme tous les matériaux TMDs. Chaque couche de MoS_2 est composée des empilements de S-Mo-S. L'atome de molybdène est entouré à distance égale par six atomes de soufre. La structure de MoS_2 est hexagonale, avec différents polytypes, soit

avec la coordination trigonal prismatique (groupe D_{3h}) ou bien octaédrique (groupe D_{3d}), comme le montre la **Figure I.36**.

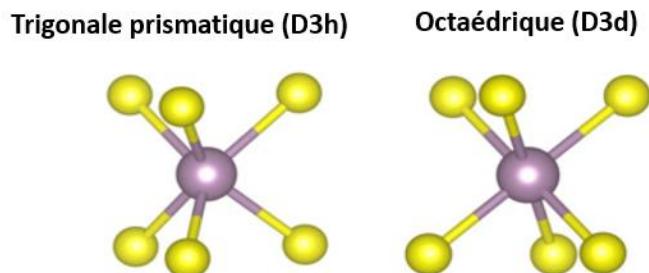


Figure I.36– Les coordinations des polytypes de MoS_2

Il existe trois polytypes de la structure MoS_2 : 1T, 2H et 3R. 1T- MoS_2 présente une symétrie tétragonale, 2H- MoS_2 possède une symétrie hexagonale, quant à 3R- MoS_2 a une symétrie rhomboédrique. La structure 2H- MoS_2 est la plus stable et la plus abondante. Chaque atome de molybdène se situe au centre d'un prisme droit à base triangulaire, dont les sommets sont des atomes de soufre. La **Figure I.37** représente la structure 2H- MoS_2 avec les données cristallographiques. Les liaisons chimiques en surface des plans chalcogènes sont saturées, ce qui leur donne le caractère très résistive à l'humidité et à l'oxygène. Par contre, les liaisons qui sont situées dans les frontières parallèlement à l'axe c et aussi les défauts qui existent à l'intérieure du réseau cristallin représentent les sites actifs.

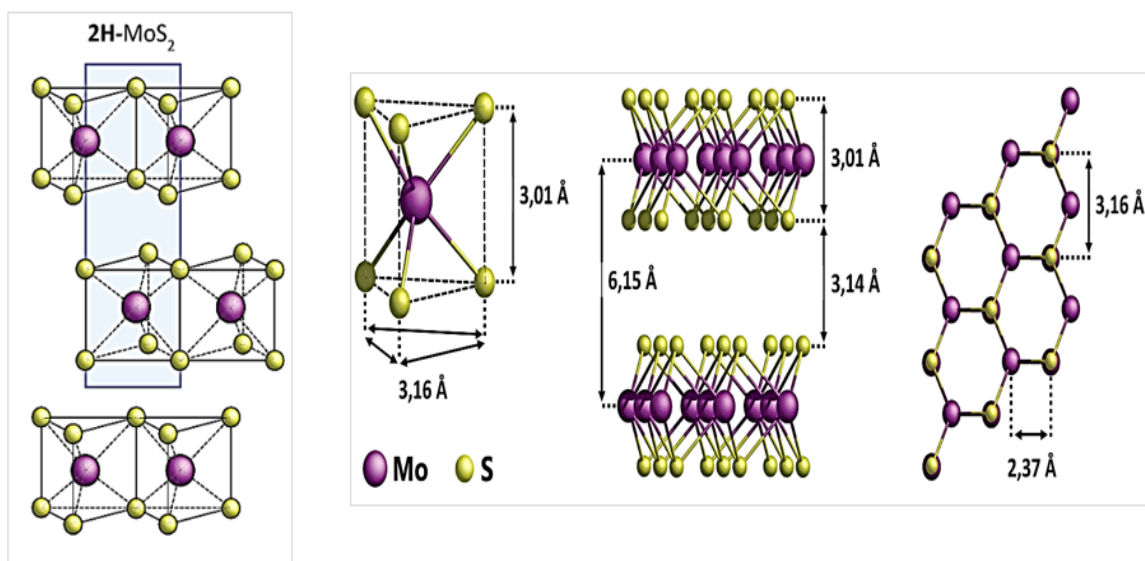


Figure I.37– à gauche, la structure 2H-MoS₂ ($a = 3.16 \text{ \AA}$, $c = 12.30 \text{ \AA}$), à droite, les données cristallographiques de cette structure.

Quelques études par la diffraction des électrons de basses énergies (*i.e. Low-Energy electron diffraction (LEED)*) et la spectroscopie par électrons Auger ont montré que ces sites représentent une affinité préférentielle pour les composés polaires [131][132] où on peut trouver les atomes de molybdènes sous différents états d'oxydation [133]. Une exposition de MoS₂ à la vapeur d'eau et à l'oxygène engendre la transformation des premières couches de MoS₂ en MoO₃. En plus, MoS₂ présente une stabilité thermique très importante. Sopalins et *al.* ont montré que MoS₂, dans un environnement sous vide à une température de 930°C ne présente aucune perte en masse. Par contre, autours de 1090°C, ils ont observé une augmentation de taux de perte en masse [132].

IV.2.2.2. Propriétés électroniques de MoS₂

MoS₂ sous forme massif possède une bande interdite indirecte de largeur 1.30 eV et une bande directe de 1.85 eV au point K de la zone de Brillouin, mais dans le cas d'une couche très fine de MoS₂, le gap indirect augmente à une valeur de 1.8 eV pour une monocouche de MoS₂ [135] [134]. **La figure I.38** montre l'évolution de la structure de bandes, lorsque l'on passe de MoS₂ massif au quadri-feuillets puis au bifeuillets et au mono-feuillet.

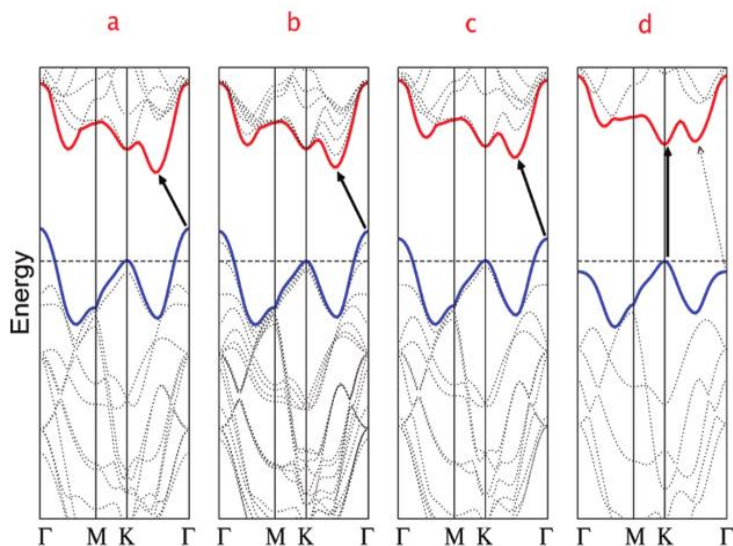


Figure I.38– Structure de bandes calculée par des méthodes *ab-initio* pour un cristal de MoS₂, (a) massif, (b) quadri-feuillets (c) bi-feuillets, (d) mono-feuillet [135].

IV.2.2.3. Propriétés optiques de MoS₂

Les propriétés optiques de MoS₂ sont généralement étudiées via l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible proche infrarouge, la photoluminescence (PL) et la spectroscopie Raman [135]. Par exemple, Wang *et al.* ont enregistré les spectres UV-Vis de couches de MoS₂ cristallisées obtenues par exfoliation en phase liquide [136]. Le résultat obtenu est représenté dans la **Figure I.39**.

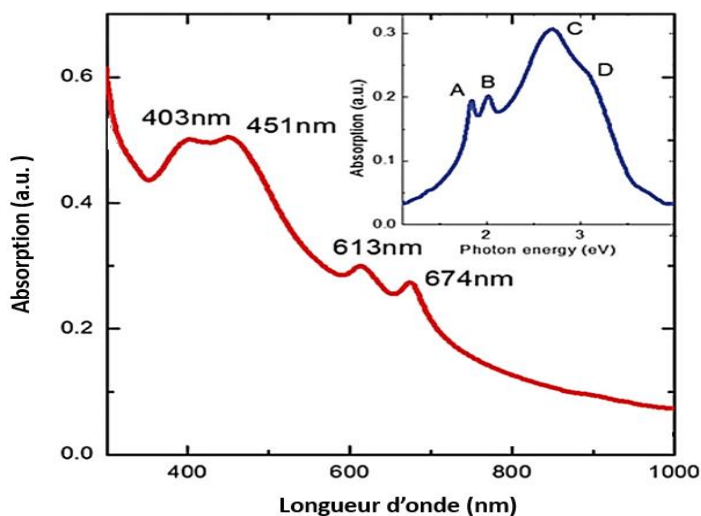


Figure I.39– Spectre d'absorption de couches de MoS₂ obtenu par la méthode de l'exfoliation liquide [136]

Les pics caractéristiques de MoS₂ sont situés vers 600 à 700 nm et entre 400 à 450 nm et sont marqués A, B, C et D comme représenté dans la figure en insert dans la **Figure I.39**. Le doublet de la région 600-700 nm (c'est-à-dire A et B) résulte de transitions excitoniques interbandes au point *K* de la zone de Brillouin de 2H-MoS₂. Les pics isolés A et B sont attribués à la dissociation spin-orbite des transitions au point *K*. Les pics caractéristiques dans la région de 400 à 450 nm (c'est-à-dire C et D) proviennent de transitions impliquant des états excités situés plus haut [137].

IV.2.2.4. La mobilité de charges de MoS₂

La mobilité de porteur de charges de MoS₂ est relativement élevée, de 200 à 350 cm²V⁻¹s⁻¹ dans le cas d'une monocouche [138]. La mobilité électronique de MoS₂ en monocouche a des valeurs largement réparties sur trois ordres de grandeurs (1-1000 cm²V⁻¹s⁻¹) [125], plus élevée aux basses températures que dans les températures élevées en raison de la différence de diffusion de phonons [137]. L'élaboration de MoS₂ par exfoliation mécanique et par CVD (i.e. dépôt chimique en phase vapeur) a donné des résultats de mobilité similaires, en indiquant une qualité similaire entre les échantillons. Il a été montré que la mobilité de MoS₂ augmente avec l'augmentation de nombres de couches, cela a été attribué à l'existence d'impuretés chargées sur le support qui affectent davantage les échantillons plus minces [139].

IV.2.2.5. Domaines d'applications de MoS₂

Le fait que MoS₂ soit chimiquement inerte induit qu'il peut être utilisé dans de nombreuses applications. Il a été exclusivement utilisé en tant que lubrifiant, dans les transistors [140] [126][141], comme catalyseur chimique, dans la photo-dissociation de l'eau et comme discuté précédemment [128], il est aussi utilisé dans les batteries aux lithium [130] et dans les cellules photovoltaïques [113][114][142][99]. Par ailleurs, si l'utilisation de MoS₂ comme couche active absorbante dans les cellules photovoltaïques a échoué, aujourd'hui, il est proposé mais comme couche tampon anodique [143][129][142][110]. Gu et *al.* ont démontré que l'intégration des couches de MoS₂ comme couches tampons anodiques dans les cellules à hétérojonction en volume de couches actives : P3HT:PC₆₁BM ou PC₇₁BM a donné un rendement de 8.11% ce qui est un résultat meilleur que celui obtenu avec de l'oxyde de molybdène tout seul [144]. J.M. Yun et *al.*

et Le et *al.* ont rapporté la modulation de travail de sortie des nano feuillets de MoS₂ entre 3.5 et 4.8 eV et son influence en tant que couche tampon anodique sur les performances des cellules BHJs [143][145]. K. H. Park et *al.* ont montré par ailleurs des résultats qui confirment que l'utilisation des points quantiques de MoS₂ comme couches tampons anodiques a un grand potentiel pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques [146].

IV.3. Etat de l'art sur MoO₃:MoS₂

Les dichalcogénures de métaux de transitions hybrides ont été largement associés de manière hétérogène avec d'autres matériaux pour différentes applications. Par exemple, ils peuvent être intégrés à un large éventail de matériaux inorganiques/organiques, y compris les métaux nobles, les oxydes métalliques et les nanomatériaux à base du carbon sous diverses formes de composites alliés et de structures 3D hiérarchiques [147] [148]. Le choix du matériau à incorporer aux TMD est déterminé en prenant en compte ses propriétés physico-chimiques intrinsèques et sa stabilité mécanique après la mise en interface. Dans la plupart des TMD hybrides 2D/2D tels que TMD/TMD, TMD/graphène et TMD/oxydes métalliques, l'interaction interfaciale est dictée par les faibles forces de Van der Waals. Dans le cas contraire où les TMD-2D ne sont pas combinés avec des matériaux 2D, tels que les polymères, les nanoparticules métalliques et les oxydes de métaux de transition. Les liaisons ont été observées sur les bords des couches de TMD-2D plutôt que sur leurs plans basaux qui sont chimiquement inertes [148].

MoS₂ a beaucoup été combiné aussi avec d'autres matériaux. Ainsi, il a été combiné avec WS₂ en tant que couche active dans les cellules photovoltaïques. Néanmoins, les rendements énergétiques de la jonction p-n 2D-WS₂/2D-MoS₂ restent inférieurs à 2% [149]. En général, dans la littérature, les hétérostructures photovoltaïques basées sur MoS₂ souffrent souvent d'une mauvaise collection de la lumière, d'un faible contact et d'une faible mobilité de charges due au faible contact interfacial [137].

D'autre part MoO₃:MoS₂ hybride ou le superposé MoO₃/MoS₂ ont connu un bon succès en tant que couches tampons anodiques dans les cellules photovoltaïques organiques, à cause de propriétés électroniques complémentaires de MoO₃ et de MoS₂.

F. Martinez-Rojas et *al.* ont synthétisé des couches de Mo(S_xO_y) sur un substrat de FTO via l'utilisation d'une cellule électrochimique en utilisant un précurseur contenant une solution de

$(\text{NH}_4)_2(\text{MoS}_4)$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/L) et de KCl (0.1 mol/L) dans de l'eau déionisée sous un atmosphère d'azote. Après un traitement thermique, ils ont obtenu des couches hybrides de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. L'intégration de cette couche dans une cellule à hétérojonction planaire CuPc/ C_{60} (**Figure I. 40**) élaborée par évaporation thermique sous vide a donné un rendement de 1.50%. Soit une augmentation de 10% par rapport la cellule avec que de MoO_3 [111].

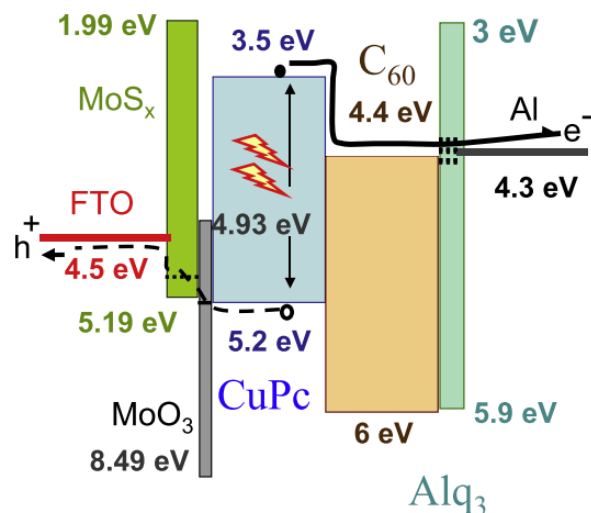


Figure I.40– Diagramme des niveaux énergétiques de la cellule à base de la couche tampon anodique hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ [111]

P. Qin et *al.* ont synthétisé des couches $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ via l'oxydation des couches de MoS_2 par un traitement UV ozone (UVO). Après l'optimisation des paramètres de l'oxydation (température et épaisseur), l'intégration de cette couche hybride dans une cellules à hétérojonction en volume à base de matériaux P3HT:PCBM a donné un rendement de 4.15%, plus élevé que celui de la cellule avec la couche tampon anodique de MoO_3 seule. Ce qui a montré le potentiel de la couche hybride à transporter les trous due à la présence de MoO_3 et à bloquer les électrons grâce à la faible affinité électronique de MoS_2 (**Figure I.41**) [129].

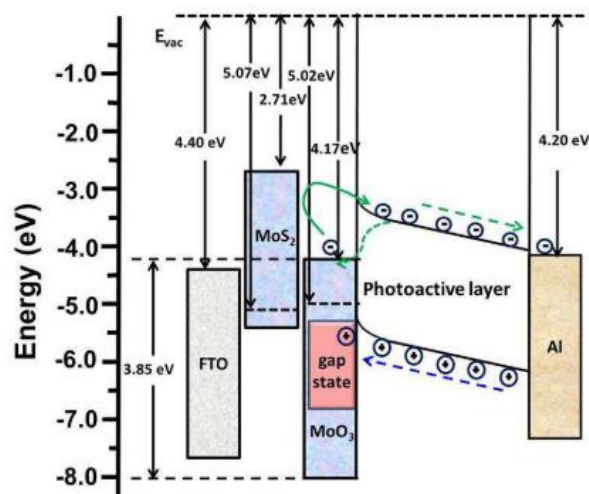


Figure I.41– Schéma représentant le diagramme énergétique de la cellule de cœur actif P3HT:PCBM à base de MoS₂:MoO₃ en tant que couche tampon anodique [129]

J-M. Yun et *al.* ont synthétisé des nano-feuilles bicouches et tri-couches de MoS₂ combinées avec des nanoparticules de MoO₃. Ceci a été effectué par l'exfoliation de MoS₂ massif en poudre via l'intercalation des ions de lithium ; pour l'obtention des nano-feuilles de MoS₂, et au même temps la décomposition de molybdate d'ammonium ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) pour l'obtention de nanoparticules de MoO₃ via l'oxydation des couches de MoS₂, suivant la réaction ci-après :



Les couches hybrides obtenues ont été intégrées en tant que couches tampons anodiques dans une cellule BHJs à base de P3HT:PC₆₁BM. La cellule a donné un rendement de 6.9%. Pourtant des rendements plus bas ont été obtenus en n'utilisant que de MoS₂ (1.5%) ou bien que de MoO₃ (5.2%). Ainsi la cellule avec la couche tampon hybride a montré une bonne stabilité par rapport aux cellules réalisées avec MoO₃ ou MoS₂ seuls [145].

IV.4. Techniques de croissances de MoO₃:MoS₂

Deux méthodologies générales de synthèse des couches de MoS₂ ont été établies : (1) les méthodes descendantes, y compris l'exfoliation mécanique et l'exfoliation chimique [150] [151], et (2) les méthodes ascendantes, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [152] [153], la synthèse chimique [154][155][156], la pulvérisation cathodique à magnétron plat [157], la pulvérisation

réactive [158], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [159] [160] [161][162], des méthodes hydrothermiques [163], des techniques électrochimiques [164], le dépôt par laser pulsé [165], l'exfoliation mécanique [166][167], et la sulfuration ou l'oxydation des couches minces de MoO₃ [149][168].

Ces techniques ne sont pas si faciles à intégrer dans les processus de fabrications des cellules qui excluent toute utilisation de traitement **thermique à haute température** et toute technique qui risque de **détériorer les propriétés des matériaux organiques** ou bien l'interface MoO₃:MoS₂/électrode transparente.

IV.5. Problématique de sujet de thèse

Actuellement, il y a plusieurs défis pour la formation de couches minces hybrides de MoO₃:MoS₂ pour des applications optoélectroniques, et particulièrement dans le photovoltaïque organique. En fait, les techniques de croissances des couches minces hybrides de MoO₃:MoS₂ doivent répondre à beaucoup de critères pour pouvoir être utilisées dans les dispositifs photovoltaïques organiques :

- Être simple
- Être reproductible
- Être appliquée à grande échelle en donnant une grande uniformité en terme d'épaisseur et de composition chimique.
- Contrôle précis de l'épaisseur
- Synthèse à des températures relativement basses
- Facilité de contrôler le rapport Mo/S ou bien le rapport moléculaire MoO₃/MoS₂
- Absence de nécessité d'un apport de soufre supplémentaire lors de la synthèse
- Minimisation de la contamination de la couche par l'air et les substances polluantes.
- Courte durée de synthèse...

La problématique du présent travail de thèse peut être scindée en deux grande voies :

La première voie est l'amélioration des performances des cellules à base de l'hétérojonction α -6T/C₆₀ via l'insertion des couches tampons anodiques hybrides MoO₃:MoS₂.

Dans cette première voie du présent travail de thèse, nous répondrons aux questions suivantes :

- Est-t-il possible de synthétiser des couches minces $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ aux températures modérées ($< 300^\circ\text{C}$) via l'utilisation d'une technique simple de sulfuration de MoO_3 ?
- Est-ce que nous allons réussir à l'intégrer comme couche tampon anodique dans la cellule binaire $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ et à améliorer ses performances ?
- Comment le ratio moléculaire $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ influencerait-t-il les performances des cellules ?
- Est-t-il possible d'améliorer les performances des cellules à base de l'hétérojonction $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ via l'utilisation d'une autre couche tampons hybride ?

La deuxième voie consiste à l'utilisation d'une autre stratégie d'amélioration de performances des cellules $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ via l'insertion d'une couche active ternaire d'AlPcCl de spectre d'absorption complémentaire aux matériaux binaires hôtes ($\alpha\text{-6T}$ et C_{60}) afin d'élargir le domaine de l'absorption de la cellule ce qui peut améliorer le J_{sc} .

Dans cette voie nous allons répondre aux questions suivantes :

- Comment l'épaisseur de l'AlPcCl influence-t-elle les performances des cellules ?
- Est-ce que toutes les interfaces entre les couches actives participent à la séparation des charges ?

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les défis énergétiques mondiaux et nos motivations pour le choix des cellules photovoltaïques organiques comme une alternative future aux sources de production énergétique épuisables et polluantes de l'environnement. Par la suite, nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre un état de l'art sur les cellules photovoltaïques et nous nous sommes intéressés plus spécialement aux cellules photovoltaïques organiques ; leur principe de fonctionnement, leurs différentes structures avec leurs avantages et limitations.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté un bref aperçu sur les différents matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques, Puis nous nous sommes dirigés vers l'état de l'art sur les couches tampons anodiques . Nous avons cerné les fonctions de la couche tampon anodique, dans les points principaux suivants : 1) l'amélioration du contact Anode/matériau organique, 2) le contrôle de l'orientation des molécules et de la cristallinité du matériau donneur, et 3) le blocage des électrons et le transport des trous. Ensuite, nous avons présenté un état de l'art sur le matériau MoO_3 qui a connu un grand succès en tant que couche tampon anodique et nous avons évoqué son incapacité à bloquer les électrons, d'où le besoin de couches tampons anodiques hybrides composées de matériaux qui présentent des propriétés complémentaires tel que le $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ qui est le matériau d'intérêt de cette thèse. Pour cela, nous avons présenté les propriétés de MoS_2 , ses domaines d'applications et les techniques de synthèse du matériau hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Puis nous avons clôturé ce chapitre par la présentation de la problématique de la thèse qui consiste à synthétiser des couches tampons hybrides de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ via une technique simple et sous des températures modérées pour applications dans les cellules photovoltaïques organiques à base de l'hétérojonction $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$.

VI. Références bibliographiques

- [1] S. Beck, *et al.* “Chiffres clés de l’énergie” <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2020->
- [2] « <https://www.cea.fr/multimedia/Pages/videos/culturescientifique/energies/histoire-utilisation-sources-energie.aspx> ».
- [3] B. Sorensen, “A history of renewable energy technology”, p. 5, 1991.
- [4] « <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat/1-observations-du-changement-climatique> »
- [5] « <https://www.insee.fr/fr/statistiques> »
- [6] « https://www.lemonde.fr/economie/article/2019/03/26/pourquoi-la-planete-consomme-de-plus-en-plus-de-gaz_5441338_3234.html »
- [7] « <https://unric.org/fr/odd-7/> »
- [8] « <https://www.iea.org/reports/sdg7-data-and-projections> »
- [9] « <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-solaire-photovoltaïque-en-chiffres> »
- [10] H. C. Willett, “American Air Mass Properties” Pap. Phys. Oceanogr. meteorology, 1933.
- [11] A. E. Becquerel, “Memoire sur les Effects d’Electriques Produits Sous l’Influence des Rayons Solaires”, Comptes Rendus de l’Academie des Sciences. », p. 561 567, 1839.
- [12] C. E. Fritts, “On a new form of selenium photocell”, American Journal of Science 1883 ; 26 : 465-472.
- [13] P. Kumar, “Organic solar cells: device physics, processing, degradation, and prevention”, Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [14] A. Langner, “Photovoltaics Report”, p. 50.
- [15] S. Luo et W. A. Daoud, “Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design”, J. Mater. Chem. A, vol. 3, no. 17, pp. 8992–9010, 2015, doi: 10.1039/c4ta04953e.
- [16] J. M. Ball *et al.*, “Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells”, Energy Environ. Sci., vol. 6, no. 6, pp. 1739–1743, 2013, doi: 10.1039/c3ee40810h
- [17] W. J. Yin *et al.*, “Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance,” Adv. Mater., vol. 26, no. 27, pp. 4653–4658, 2014, doi: 10.1002/adma.201306281
- [18] P. Docampo *et al.*, “A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics,” Acc. Chem. Res., vol. 49, no. 2, pp. 339–346, 2015, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00465
- [19] H. Spanggaard et F. C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 83, no 2 3, p. 125 146, juin 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021.
- [20] A. Pochettino, Acad. Lincei Rend, 15 (1906) 355.
- [21] D. Kearns et M.J. Calvin, Chem. Phys. 29 (1958) 950.

- [22] G. M. Delacote, J. P. Fillard, et F. Marco, *Solid State Commun.* 2 (1964) 373.
- [23] C. W. Tang et A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 953.
- [24] B. R. Weinberger, M. Akhtar, et S. C. Gau, *Synth. Met.* 4 (1982) 187.
- [25] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986, doi: 10.1063/1.96937
- [26] M. Hiramoto, H. Fukusumi, et M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1062.
- [27] M. Hiramoto, H. Fukusumi, et M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2580.
- [28] T. M. Clarke et J. R. Durrant, “Charge Photogeneration in Organic Solar Cells”, *Chem. Rev.*, vol. 110, no 11, p. 6736 6767, nov. 2010, doi: 10.1021/cr900271s.
- [29] S. Günes, H. Neugebauer, et N. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells”, *Chem Rev* 107(4):1324–1338, 2007.
- [30] L. Koster, E. Smits, V. Mihailetschi, et P. Blom, “Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells”, *Phys Rev B* 72(8):085205, 2005.
- [31] D. Dixon, S. Fung, C. Wallace, et H. Choy, *Green Energy and Technology*. Springer London Heidelberg New York Dordrecht, 2013.
- [32] I. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes”, *J Appl Phys* 75(3):1656.
- [33] X. Guo *et al.*, “Polymer solar cells with enhanced fill factors”, *Nat. Photonics*, vol. 7, no 10, p. 825 833, oct. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.207.
- [34] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et F. Wudl, “Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene”, *Science*, vol. 258, no 5087, p. 1474 1476, nov. 1992, doi: 10.1126/science.258.5087.1474.
- [35] A. L. Ayzner, *et al.* “Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer–Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no 46, p. 20050 20060, nov. 2009, doi: 10.1021/jp9050897.
- [36] J. Zhang *et al.*, “Sequentially Deposited versus Conventional Nonfullerene Organic Solar Cells: Interfacial Trap States, Vertical Stratification, and Exciton Dissociation”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no 47, p. 1902145, déc. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902145.
- [37] P.-H. Huang, *et al.* “Investigation of Various Active Layers for Their Performance on Organic Solar Cells”, *Materials*, vol. 9, no 8, p. 667, août 2016, doi: 10.3390/ma9080667.
- [38] Z. El Jouad *et al.* “Improvement of pentathiophene/fullerene planar heterojunction photovoltaic cells by improving the organic films morphology through the anode buffer bilayer”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 74, no 2, p. 24603, mai 2016, doi: 10.1051/epjap/2015150335.
- [39] Z.-K. Tan *et al.*, “Suppressing Recombination in Polymer Photovoltaic Devices via Energy-Level Cascades”, *Adv. Mater.*, vol. 25, no 30, p. 4131 4138, août 2013, doi: 10.1002/adma.201300243.
- [40] S. Kim *et al.*, “Enhanced Device Efficiency of Bilayered Inverted Organic Solar Cells Based on Photocurable P3HTs with a Light-Harvesting ZnO Nanorod Array”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no 6, p. 1301338, avr. 2014, doi: 10.1002/aenm.201301338.

- [41] A. Tada, *et al.* “Tailoring organic heterojunction interfaces in bilayer polymer photovoltaic devices”, *Nat. Mater.*, vol. 10, no 6, p. 450 455, juin 2011, doi: 10.1038/nmat3026.
- [42] K. Cnops *et al.* “8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer”, *Nat. Commun.*, vol. 5, no 1, p. 3406, mai 2014, doi: 10.1038/ncomms4406.
- [43] D. Zhang *et al.* “Overcoming incompatibility of donors and acceptors by constructing planar heterojunction organic solar cells”, *Nano Energy*, vol. 85, p. 105957, juill. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105957.
- [44] « <https://www.heliatek.com/en/> ».
- [45] Y. Firdaus *et al.*, “Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors”, *Nat. Commun.*, vol. 11, no 1, p. 5220, déc. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19029-9.
- [46] G. Yu, *et al.* “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions”, *Science*, vol. 270, no 5243, p. 1789 1791, déc. 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [47] L. Ye *et al.*, “Quantitative relations between interaction parameter, miscibility and function in organic solar cells”, *Nat. Mater.*, vol. 17, no 3, p. 253 260, mars 2018, doi: 10.1038/s41563-017-0005-1.
- [48] L. Duan, *et al.* “Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 193, p. 22 65, mai 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.033.
- [49] Q. Liu *et al.* “18% Efficiency organic solar cells”, *Sci. Bull.*, vol. 65, no 4, p. 272 275, févr. 2020, doi: 10.1016/j.scib.2020.01.001.
- [50] T. Jia *et al.*, “14.4% efficiency all-polymer solar cell with broad absorption and low energy loss enabled by a novel polymer acceptor”, *Nano Energy*, vol. 72, p. 104718, juin 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104718.
- [51] J. Qin *et al.*, “15.3% efficiency all-small-molecule organic solar cells enabled by symmetric phenyl substitution”, *Sci. CHINA Mater.*, vol. 63, no 7, p. 1142 1150, mars 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1269-9.
- [52] D. Cheyons *et al.*, “Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no 3, p. 033301, juill. 2010, doi: 10.1063/1.3464169.
- [53] L. Meng *et al.*, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency”, *Science*, vol. 361, no 6407, p. 1094 1098, sept. 2018, doi: 10.1126/science.aat2612.
- [54] D.-H. Zou, *et al.* “Improved efficiency of small-molecular (S-M) tandem organic solar cells (TOSCs) by employing low work function alloy nanoparticle intermediate layer”, *Chin. J. Phys.*, vol. 56, no 2, p. 683 688, avr. 2018, doi: 10.1016/j.cjph.2018.02.013.
- [55] B. E. Lassiter, *et al.* “Understanding tandem organic photovoltaic cell performance”, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no 21, p. 214505, juin 2013, doi: 10.1063/1.4807910.
- [56] A. P. Yuen, *et al.*, “A simple parallel tandem organic solar cell based on metallophthalocyanines”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no 17, p. 173301, avr. 2011, doi: 10.1063/1.3579250.

- [57] J. Chen *et al.*, “Hole (donor) and electron (acceptor) transporting organic semiconductors for bulk-heterojunction solar cells”, *EnergyChem*, vol. 2, no 5, p. 100042, sept. 2020, doi: 10.1016/j.enchem.2020.100042.
- [58] M. L. Keshtov *et al.* “Ternary polymer solar cells based on wide bandgap and narrow bandgap non-fullerene acceptors with an efficiency of 16.40 % and a low energy loss of 0.53 eV”, *Mater. Today Energy*, vol. 21, p. 100843, sept. 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100843.
- [59] L. Cattin, *et al.*, “Comparison of performances of three active layers cascade OPVCs with those obtained from corresponding bi-layers”, *Sol. Energy*, vol. 171, p. 621 628, sept. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.07.008.
- [60] L. Chang, *et al.*, “Ternary organic solar cells based on non-fullerene acceptors: A review”, *Org. Electron.*, vol. 90, p. 106063, mars 2021, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106063.
- [61] L. Cattin *et al.*, “Smart geometrical approach to intercalate a highly absorbing and quite resistive electron donor layer in ternary organic photovoltaic cells”, *Org. Electron.*, vol. 76, p. 105463, janv. 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105463.
- [62] 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” thèse 2017.
- [63] B. Kang, *et al.* “Ultraviolet-illuminated fluoropolymer indium–tin-oxide buffer layers for improved power conversion in organic photovoltaics”, *Organic Electronics*, vol. 10, no 6, p. 1178-1181, sept. 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2009.05.011
- [64] Q. Qiao, “Next-generation transparent electrode materials for organic solar cells in organic solar cells, devices, circuits and systems”, 2015.
- [65] M. Hsein *et al.*, “Cu-Ag bi-layer films in dielectric/metal/dielectric transparent electrodes as ITO free electrode in organic photovoltaic devices”, *Organic Electronics*, vol. 42, p. 173-180, mars 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2016.12.030.
- [66] J. Chen *et al.*, “Hole (donor) and electron (acceptor) transporting organic semiconductors for bulk-heterojunction solar cells”, *EnergyChem*, vol. 2, n° 5, p. 100042, sept. 2020, doi: 10.1016/j.enchem.2020.100042.
- [67] M. Levichkova *et al.*, “Dicyanovinyl sexithiophene as donor material in organic planar heterojunction solar cells: Morphological, optical, and electrical properties”, *Organic Electronics*, vol. 12, n° 12, p. 2243-2252, déc. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.09.022.
- [68] H. E. Katz *et al.* “Oligo- and Polythiophene Field Effect Transistors”, in *Handbook of oligo- and polythiophenes*, 1^{re} éd., D. Fichou, Éd. Wiley, 1998, p. 459-489. Doi: 10.1002/9783527611713.ch9.
- [69] J. Sakai, *et al.*, “Annealing effect in the sexithiophene : C₇₀ small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells,” vol. 93, pp. 1149–1153, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.007.
- [70] L. Pithan *et al.*, “Light Controls Polymorphism in Thin Films of Sexithiophene”, *Crystal Growth & Design*, vol. 15, n° 3, p. 1319-1324, mars 2015, doi: 10.1021/cg501734w.
- [71] T. Taima *et al.*, “Sexithiophene-Based Photovoltaic Cells with High Light Absorption Coefficient via Crystalline Polymorph Control”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 36, p. 19699-19704, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07953.

- [72] K. Cnops, *et al.*, “8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer”, *Nat Commun*, vol. 5, n° 1, p. 3406, mai 2014, doi: 10.1038/ncomms4406.
- [73] L. Cattin *et al.*, “On the use of multiple stacked active layers in organic photovoltaic cells”, *J Mater Sci*, vol. 55, n° 23, p. 9762-9774, août 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04568-9.
- [74] N. S. Sariciftci, *et al.*, “Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene”, *Science*, vol. 258, n° 5087, p. 1474-1476, nov. 1992, doi: 10.1126/science.258.5087.1474.
- [75] S. Morita, *et al.*, “Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence”, *Solid State Commun.* 82, 249–252 (1992).
- [76] A. Wadsworth *et al.*, “Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 6, p. 1596-1625, 2019, doi : 10.1039/C7CS00892A.
- [77] Q. Yan, *et al.*, “Towards rational design of organic electron acceptors for photovoltaics: a study based on perylenediimide derivatives », *Chem. Sci.* 4, 4389–4394 (2013).
- [78] W. Jiang *et al.*, “Bay-linked perylene bisimides as promising non-fullerene acceptors for organic solar cells”, *Chem. Commun.* 50, 1024–1026 (2014).
- [79] Q. Wei *et al.*, “Y6 and its derivatives: molecular design and physical mechanism”, *National Science Review*, vol. 8, n° 8, p. nwab121, août 2021, doi: 10.1093/nsr/nwab121.
- [80] G. Xie, *et al.*, “16.5% efficiency ternary organic photovoltaics with two polymer donors by optimizing molecular arrangement and phase separation”, *Nano Energy*, vol. 69, p. 104447, mars 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104447.
- [81] J. Meiss, *et al.* « Selective absorption enhancement in organic solar cells using light incoupling layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 5, p. 053117, mars 2010, doi: 10.1063/1.3311559
- [82] J-C. Bernède, *et al.*, “MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor – acceptor triphenylamine,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 107–114, 2013. DOI : 10.1016/j.solmat.2012.12.003
- [83] A. Opitz, *et al.*, “Charge separation at molecular donor-acceptor interfaces : Correlation between morphology and solar cell performance,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 16, no. 6, pp. 1707–1717, 2010. DOI : 10.1109/JSTQE.2010.2048096
- [84] C. Lorch, *et al.*, “Templating Effects of α -Sexithiophene in Donor-Acceptor Organic Thin Films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 40, pp. 23211– 23220, 2015
- [85] Y. Lare, *et al.*, “Influence of the exciton blocking layer on the stability of layered organic solar cells”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no 2, p. 97-103, févr. 2011, doi: 10.1016/j.jpcs.2010.11.006.
- [86] Z. El Jouad *et al.*, “Ca/Alq₃ hybrid cathode buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a planar heterojunction”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 98, p. 128-135, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.06.014.
- [87] H. Lamkaouane, *et al.*, “Improvement of inverted planar heterojunction solar cells efficiency by using KI/Alq₃ hybrid exciton blocking layer”, *Solid-State Electronics*, vol. 186, p. 108165, déc. 2021, doi: 10.1016/j.sse.2021.108165.

- [88] M. Kohlstädt, *et al.*, “Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 98–102, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.023.
- [89] M. Y. Ameen, *et al.*, “Solution processed transition metal oxide anode buffer layers for efficiency and stability enhancement of polymer solar cells”, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 75, pp. 491–500, 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2017.11.006
- [90] H. W. Choi, *et al.*, “ZnO-Ag-MoO₃ transparent composite electrode for ITO-free, PEDOT: PSS-free bulk-heterojunction organic solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 446–450, 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.07.009
- [91] X. Ran, *et al.*, “Anode buffer layer of organic solar cells and recent developments” *Adv. Mater. Res.*, vol. 711, pp. 39–44, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.711.39
- [92] S. Kumar Agnihotri, *et al.*, “Performance analysis of ITO-free PEDOT:PSS/InP nanowire hybrid solar cell”, *Solar Energy*, vol. 228, p. 418-426, nov. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.09.078
- [93] W. Lan *et al.*, “An antimonene modified hole extraction layer for high efficiency PEDOT:PSS-free nonfullerene organic solar cells”, *Organic Electronics*, vol. 93, p. 106163, juin 2021, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106163.
- [94] K. A. Vishnumurthy, *et al.* “Low band gap thienothiophene-diketopyrrolopyrrole copolymers with V₂O₅ as hole transport layer for photovoltaic application”, *Optical Materials*, vol. 109, p. 110303, nov. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110303.
- [95] W. Lee, *et al.*, “Synthesis of Ni/NiO core-shell nanoparticles for wet-coated hole transport layer of the organic solar cell”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 231, p. 93-97, sept. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.024.
- [96] M. Shirvani *et al.*, “Interface engineering of electrochemically deposited ZnO nanorods as electron transport layer in polymer solar cells using organic dyes”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 259, p. 124064, févr. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124064.
- [97] J. Meyer, *et al.*, “Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications”, *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 40, p. 5408-5427, oct. 2012, doi: 10.1002/adma.201201630
- [98] T. S. Sian et G. B. Reddy, “Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films”, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 82 375-386, 2004
- [99] F. Xia *et al.* “Two-dimensional material nanophotonics”, *Nature Photon*, vol. 8, no 12, p. 899-907, déc. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.271.
- [100] T. Borzda *et al.*, “Charge Photogeneration in Few-Layer MoS₂”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no 22, p. 3351-3358, juin 2015, doi: 10.1002/adfm.201500709.
- [101] D. H. Shin *et al.*, “Enhancement of efficiency and stability in organic solar cells by employing MoS₂ transport layer, graphene electrode, and graphene quantum dots-added active layer”, *Applied Surface Science*, vol. 538, p. 148155, févr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148155.
- [102] J. C. Bernède *et al.*, “MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–acceptor triphenylamine”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 110, p. 107-114, mars 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2012.12.003.
- [103] Z. El Jouad *et al.*, “Improvement of pentathiophene/fullerene planar heterojunction photovoltaic cells by improving the organic films morphology through the anode buffer

- bilayer”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 74, no 2, p. 24603, mai 2016, doi: 10.1051/epjap/2015150335.
- [104] Z. El Jouad, *et al.*, “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*, vol. 141, pp. 429–435, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.017.
- [105] J. B. Torrance, *et al.*, “Why are some oxides metallic, while most are insulating?” *Physica C* 1991, 182, 351
- [106] J.C. Bernède, *et al.* “About MoO₃ as buffer layer in organic optoelectronic devices”, *Technology Letters* Vol.1, No. 2 (2014) 5-17.
- [107] P.A. Spevack et N. S. McIntyre, “Thermal Reduction of MoO₃”, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9029-9035
- [108] M. Gacitua, *et al.* “Electrochemical preparation of MoO₃ buffer Layer deposited onto the anode in organic solar cells”, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 1905-1911
- [109] 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 (thèse)
- [110] T. S. Sian et G. B. Reddy, “Optical, Structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films”, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 82 375-386, 2004
- [111] F. Martinez-Rojas, *et al.* “Mo(S_xO_y) thin films deposited by electrochemistry for application in organic photovoltaic cells” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 201, p. 331-338, nov. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.021
- [112] J. Meyer *et al.* “Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications”, *Adv. Mater.* 2012, 24, 5408–5427, DOI: 10.1002/adma.201201630
- [113] A. Irfan, *et al.* “Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no 9, p. 093305, août 2012, doi: 10.1063/1.4748978
- [114] J. C. Bernède, *et al.* “About MoO₃ as buffer layer in organic optoelectronic devices,” *Technol. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 5–17, 2014.
- [115] J. A. Wilson et A. D. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical , electrical and structural properties,” *Adv. Phys.*, vol. 8732, no. September, 1969.
- [116] K. Bouguerrouma, Thèse, “Étude des Chalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂) en couches minces pour des applications photovoltaïques” 2016 <https://dl.ummto.dz/handle/ummto/433>
- [117] F. Li et M. Xue, “Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides for Electrocatalytic Energy Conversion Applications”, in *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications*, P. K. Nayak, Éd. InTech, 2016. doi: 10.5772/63947
- [118] G. Prasad et O.N. Srivastava, “The high-efficiency (17.1%) WSe₂ photo- electrochemical solar cell”, *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 21, no. 1028, 1988. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/21/6/029>
- [119] D. Tonti, *et al.*, “Preparation and photoelectrochemistry of semiconducting WS₂ thin films”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 14, pp.2485–2490, 1997. doi: 10.1021/jp962550i

- [120] E. Gourmelon, *et al.*, “MS₂ (M = W, Mo) photosensitive thin films for solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 46, no. 2, pp. 115–121, 1997. doi: 10.1016/S0927-0248(96)00096-7
- [121] K.S. Novoselov, *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science* 306, 666–669 (2004)
- [122] A. K. Geim et K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007
- [123] H. Wang, *et al.* “Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, nno. 16, pp. 6101–6127, 2018. doi: 10.1039/c8cs00314a
- [124] N. Kondekar, *et al.* “In situ characterization of transformations in nanoscale layered chalcogenide materials: a review”, *Chem. Nano. Mat.*, vol. 7, pp. 1–16, 2021. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000575>
- [125] H. Schmidt, *et al.* “Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7715–7736, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CS00275C>
- [126] K. D. Rasamani, *et al.* “Interlayer-expanded MoS₂”, *Mater. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 83–91, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.004>.
- [127] C. K. Cheng, *et al.*, “Electrochemical deposition of molybdenum sulfide thin films on conductive plastic substrates as platinum-free flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 584, pp. 52–60, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.025>.
- [128] J-M. Yun, *et al.* “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*, vol. 1, no. 24, pp. 3777–3783, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3TC30504J>
- [129] P. Qin, “In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 8, pp. 2742–2756, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3TA13579A>
- [130] Y. Z. Dongyang Zhu, *et al.* “Structural and electronic properties of MO₂/MS₂ heterojunctions and potential application in lithium-ion batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 8, pp. 4391–4396, 2021. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10349
- [131] K. Suzuki, *et al.* , *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 24, 283 (1981)
- [132] T. Spalvins, “A review of recent advances in solid film lubrication,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 212, no. May, 1986, doi: 10.1116/1.574106.
- [133] P. D. Fleischauer, *ASLE Trans.* 27, 82 (1984).
- [134] X. Gu , *et al.* “A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells, *Adv. Energy Mater.*, pp. 1–7, 2013. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300549>
- [135] A. Splendiani, *et al.* “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂” *Nano Lett.* 10, 1271–1275 (2010)
- [136] K. Wang, *et al.* “Ultrafast Saturable Absorption of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets” *ACS Nano*, 2013, 7, 9260–9267

- [137] H. Wang *et al.*, “Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 16, pp. 6101–6127, 2018, doi: 10.1039/c8cs00314a
- [138] M. Shanmugam, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 207890, pp. 10715–10722, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TC02043C>
- [139] S. L. Li, K. Wakabayashi, Y. Xu, S. Nakaharai, K. Komatsu, W. W. Li, Y. F. Lin, A. Aparecido-Ferreira and K. Tsukagoshi, *Nano Lett.*, 2013, 13, 3546–3552
- [140] L. Rapoport, *et al.* “Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites”, *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 18, pp. 1782–1788, 2005. <https://doi.org/10.1039/B417488G>
- [141] X. Tong, *et al.* “Advances in MoS₂-based field effect transistors (FETs)”, *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 203–218, 2015. doi: 10.1007/s40820-015-0034-8
- [142] N. Balis, *et al.* “Graphene and transition metal dichalcogenide nanosheets as charge transport layers for solution processed solar cells”, *Mater. Today*, vol. 19, no. 10, pp. 580–594, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.03.018>
- [143] J-M. Yun, *et al.* “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* **2013**, 1, 3777–3783
- [144] Xing Gu *et al.*, “A Solution-Processed Hole Extraction Layer Made from Ultrathin MoS₂ Nanosheets for Efficient Organic Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 1262–1268, DOI: 10.1002/aenm.201300549
- [145] J.M. Yun, *et al.*, “Exfoliated and partially oxidized MoS₂ nanosheets by one-pot reaction for efficient and stable organic solar cells”, *Small*, vol. 10, no. 12, pp. 2319–2324, 2014, doi: 10.1002/smll.201303648.
- [146] K-H. Park, *et al.*, “Boosting Photovoltaic Performance in Organic Solar Cells by Manipulating the Size of MoS₂ Quantum Dots as a Hole-Transport Material” *Nanomaterials* 202, <https://doi.org/10.3390/nano11061464>
- [147] M. Chhowalla, *et al.*, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets”, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2584–2586
- [148] N. Choudhary, *et al.*, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy”, *Nano Today* 19 (2018) 16–40, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.007>
- [149] Z. Chen, *et al.*, “Core-shell MoO₃–MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials”, *Nano Lett.*, vol. 11, no 10, p. 4168–4175, oct. 2011, doi: 10.1021/nl2020476
- [150] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, 102, 10451–10453.
- [151] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang and H. Zhang, *Small*, 2012, 8, 63–67.
- [152] X. Wang, H. Feng, Y. Wu and L. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 5304–5307
- [153] X. Huang, Z. Zeng and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1934–1946
- [154] H. S. S. Ramakrishna Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati and C. N. R. Rao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 4059–4062.
- [155] Q. Li, J. T. Newberg, E. C. Walter, J. C. Hemminger and R. M. Penner, *Nano Lett.*, 2004, 4, 277–281

- [156] C. Altavilla, M. Sarno and P. Ciambelli, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3879–3885.
- [157] R. Bischel, F. Levy, J. Mathieu, *Thin Solid Films* 131 (1985) 87.
- [158] A. Jaeger-Waldeau, M. Ch, Lux Steiner, R.A. Jaeger-Waldeau, R. Burkhardt, *Thin Solid Films* 189 (1990) 339
- [159] M. Shanmugam, C.A. Durcan, B. Yu, *Nanoscale* 4 (2012) 7399
- [160] I. Endler, *et al.* *Surf. Coat. Technol.* 120 (1999) 482
- [161] Y-H. Lee, X-Q. Zhang, W. Zhang, M-T. Chang, C-T. Lin, K-D. Chang, Y-C. Yu, J.T-W. Wang, C-S. Chang, L-J. Li, T-W. Lin, *Adv. Mater* 24 (2012) 2320
- [162] T. N. Trung, *et al.* “Enhanced photoelectrochemical activity in the heterostructure of vertically aligned few-layer MoS₂ flakes on ZnO”, *Electrochimica Acta* 260 (2018) 150e156
- [163] G. Feng, A. Wei, Y. Zhao, J. Liu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* (2015), <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3476-3>
- [164] Ch-K. Cheng et Ch-K. Hsieh, *Thin Solid Films* 584 (2015) 52
- [165] Š. Chromik, *et al.* “Influence of GaN/AlGaN/GaN (0001) and Si (100) Substrates on Structural Properties of Extremely Thin MoS₂ Films Grown by Pulsed Laser Deposition”, *Appl. Surf. Sci.* 2017, 395, 232-236
- [166] J. Brivio, *et al.*, “Layers in Ultrathin MoS₂ Membranes”, *Nano Lett.* 2011, 11 (12), 5148-5153.
- [167] A. Splendiani *et al.* “Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂”. *Nano Lett.* 2010, 10 (4), 1271-1275
- [168] H. Hadouda, J. Pouzet, J.C. Bernede, A. Barreau, *Mater. Chem. Phys.* 42 (1995) 291.

Chapitre II

Méthodes et techniques

I. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons la technique de l'évaporation thermique sous vide utilisée pour élaborer les cellules photovoltaïques organiques du présent travail de thèse, et nous décrivons aussi le processus de leur fabrication. Ensuite, nous présenterons la technique utilisée pour la synthèse des couches tampons anodiques hybrides de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Elle s'agit d'une technique hybride qui combine entre deux méthodes : le recuit thermique rapide (*RTA, e.i. Rapid thermal annealing*) et le dépôt chimique en phase vapeur (*CVD, e.i. Chemical Vapor deposition*). Puis, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons toutes les techniques utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des couches minces élaborées dans le cadre de ce travail, leurs principes de fonctionnements, et surtout nous présentons au lecteur des précisions sur les conditions expérimentales dans lesquelles nos mesures ont été effectuées.

II. Technique et processus d'élaboration des OPVs

II.1. Technique d'élaboration : Evaporateur thermique sous vide

Cette technique est classée parmi les techniques de dépôt de couches minces par voie physique (voie sèche). Son principe est basé sur la sublimation ou l'évaporation des précurseurs moléculaires

sous vide secondaire. Les matériaux sont placés dans des creusets en métaux réfractaires. L'ensemble est chauffé par effet Joule via le contrôle de la tension électrique appliquée *ex situ*. Par suite le matériau s'évapore ou se sublime suivant sa nature. Le contrôle *in situ* de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur de la couche se fait via une balance à quartz.

Un des avantages de cette technique est que simultanément à la réalisation des couches, elle permet une purification des matériaux organiques déposés via leur sublimation.

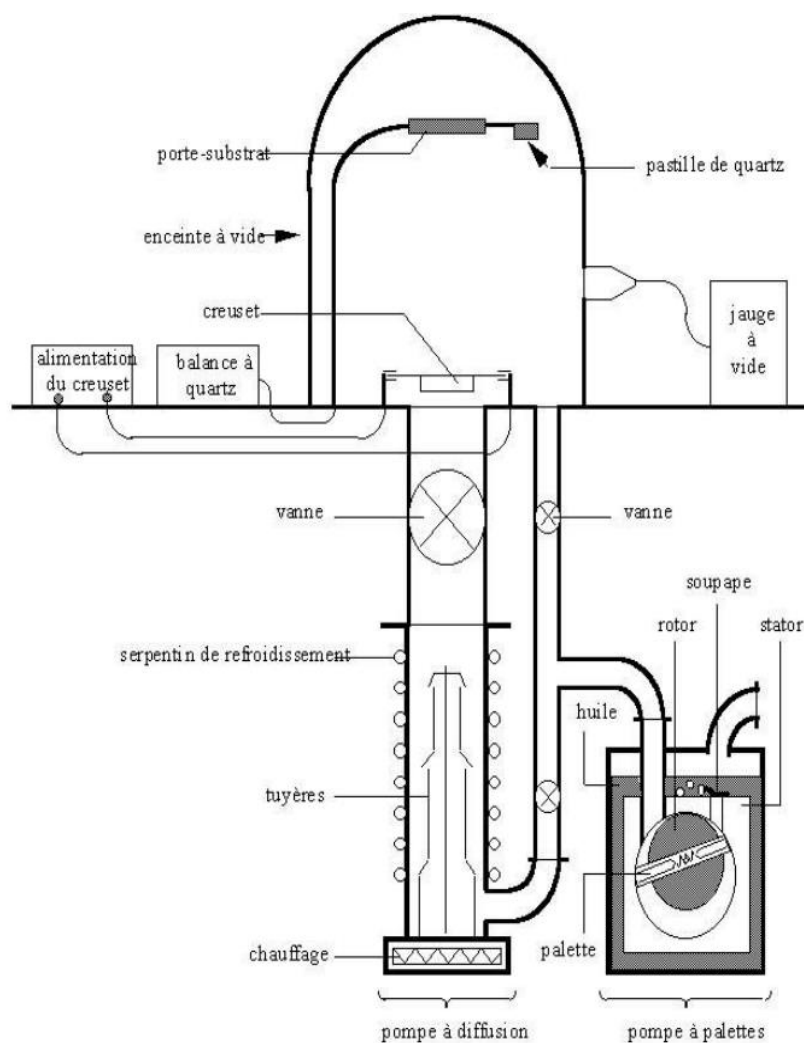


Figure II.1– *Evaporateur thermique à vide et ses accessoires*

II.2. Processus d'élaboration des OPVs

II.2.1. Préparation des substrats

Avant la mise sous vide de l'enceinte, nous procédons à la préparation des substrats qui se fait en quatre étapes :

- a) Gravure des substrats : Pour éliminer une partie de matériau anode (ITO de résistance 15 Ω/sq) du substrat afin d'éviter les problèmes de court-circuit lors de la prise de contact électrique de cellules, on protège la surface qui va être l'anode de la cellule par un ruban adhésif. Puis, on dépose quelque microgrammes de la poudre de zinc sur la partie à graver et on ajoute deux à trois gouttes d'acide chlorhydrique (1:1 de HCl:H₂O) et on laisse la réaction subisse à température ambiante pendant quelques secondes sur toute la partie non protégée jusqu'à ce qu'il ne reste que du verre sur cette partie.
- b) Nettoyage des substrats : Après la gravure des substrats, un rinçage avec de l'eau distillée est nécessaire. On utilise l'acétone pour éliminer les traces du ruban adhésif, puis on effectue un lavage avec un détergent spécifique appelé Micro Son (Réf 4890D) fourni par *Fisher Scientific*, et on réutilise l'eau distillée pour finaliser le rinçage.
- c) Séchage des substrats : D'abord, on utilise une soufflette manuelle de nettoyage pour éviter un séchage direct de gouttelettes sur les substrats, puis on introduit les substrats dans un étuve à une température de 100°C pendant 10 min.
- d) Introduction des substrats dans l'enceinte : Après avoir installé tous les creusets contenant les matériaux à évaporer/sublimier dans l'enceinte à vide, on dépose les substrats sur un port substrats (voir la Figure S1 dans l'annexe) qui fait une distance de 22 cm par rapport au plan des creusets. Par la suite on ferme l'enceinte et on démarre le système de pompage.

II.2.2. Processus d'élaboration des cellules photovoltaïques organiques

Après avoir obtenu un vide dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-4} Pa, on procède à la fabrication des cellules selon la séquence suivante :

- a) Dépôt de la couches tampon anodique :

Dans le cas de la couche tampon anodique MoO₃/CuI, les matériaux utilisés pour le dépôt de ces couches sont la poudre de trioxyde de molybdène, avec une pureté de 99.99% et la poudre de l'iodure de cuivre (I), avec une pureté de 98%. On commence par le dépôt de MoO₃ à une vitesse 0.01 nm/s jusqu'à l'obtention d'une couche d'épaisseur de 3 nm. Puis on passe au dépôt d'une couche de CuI à une vitesse très faible de 0.005 nm/s.

b) Dépôt des couches actives :

Nous avons effectué le dépôt des couches actives successivement. Dans le cas des cellules binaires, on dépose la couche donneuse d'électrons, puis la couche accepteuse d'électrons. Dans le cas des cellules ternaires, on dépose la couche donneuse, la couche centrale, dit aussi « couche ambipolaire » puis la couche accepteuse. Les matériaux organiques utilisés pour le dépôt de toutes les couches actives des cellules élaborées dans ce travail sont : la poudre de alpha-sexithiophène (α -6T) fournis par Moltech, sa pureté était de 98.99%. La vitesse de dépôt et l'épaisseurs de cette couche ont été des paramètres que nous avons optimisé au cours de ce travail. La poudre de chlorure de phtalocyanines d'aluminium (AlPcCl) ; qui a été utilisé aussi bien comme donneur, comme couche centrale que comme accepteur. La vitesse de dépôt et les épaisseurs utilisés dépend forcément de son rôle dans la cellule. Puis, nous avons utilisé la poudre de C₆₀ avec une pureté de 99.90% comme précurseur pour le dépôt de la couche accepteuse, sa vitesse de dépôt et son épaisseur ont été déjà optimisées par notre équipe dans des travaux antérieurs [1].



Figure II.2– Poudres des matériaux organiques utilisés pour le dépôt des différentes couches actives étudiées lors du présent travail

c) Dépôt de couche tampon cathodique: Nous avons utilisé la poudre de tris(8-hydroxyquinoléine) d'aluminium (Alq_3) comme précurseur pour le dépôt de la couche tampon cathodique de toutes les cellules élaborées dans le présent travail. La vitesse de dépôt et l'épaisseur de cette couche ont été : 0.05 nm/s et 9 nm respectivement. Ces valeurs ont aussi été optimisés dans des études précédentes de notre équipe [2].

d) Dépôt de la cathode : Après avoir déposé les couches tampons et les couches actives, on déplace le porte substrats vers une deuxième position (voir la Figure S1 dans l'annexe) sur un cache qui va assurer un dépôt de trois électrodes sur chaque substrat c'est-à-dire trois cellules. La surface active de chaque cellule est de 0.1 cm^2 . On utilise comme précurseur des filaments d'aluminium de 1.5 cm de longueur et 1 mm de diamètre placés sur un filament de tungstène qui fait office de creuset.

e) Dépôt de la couche d'encapsulation : Après le dépôt de toutes les cellules, vient l'étape de leur encapsulation pour prévenir une contamination par l'humidité et l'oxygène de l'ambient. On utilise comme précurseur des boules de sélénium de pureté 99.99%. Lors de cette étape on déplace le porte échantillons vers une troisième position pour assurer un dépôt de la couche de sélénium sur toute la cellule sauf la partie découpée contenant la cathode/verre.



Figure II.3– Précurseurs utilisés pour le dépôt de la cathode et de la couche encapsulante

Après la réussite de toutes les étapes de fabrication des cellules on procède à la prise de contact électrique via l'utilisation de fils de cuivre de diamètre 0.1 mm. La **Figure II.4** présente deux exemples de cellules élaborées lors de ce travail.



Figure II.4– Exemples de cellules élaborées dans le présent travail. (a) cellule binaire de ITO/MoO₃/CuI/ α-6T/C₆₀/Alq3/Al/Se) et (b) cellule ternaire de ITO/MoO₃/CuI/ α-6T/AlPcCl/C₆₀/Alq3/Al/Se.

III. Technique et méthode de synthèse des couches tampons hybrides MoO₃:MoS₂

Nous avons utilisé des substrats de verre revêtus ITO (100 nm) après être passé par le processus de nettoyage : dégraissage à l'acétone, rinçage à l'eau distillée, nettoyage au détergent Micro Son, rinçage à l'eau distillée, séchage dans un étuve à 100 °C, puis on les introduit dans l'enceinte de l'évaporateur thermique sous vide décrit ci-dessus.

On peut décrire le processus de synthèse de couches hybrides MoO₃:MoS₂ par deux étapes essentielles :

a) Le dépôt de MoO₃ par sublimation : Lorsque le vide dans l'enceinte est de l'ordre de 10⁻⁴ Pa, on dépose une couche fine de MoO₃ à partir de la poudre de MoO₃ placée dans un creuset en tungstène. La vitesse de dépôt était de 0.01 nm/s et l'épaisseur de 3.0 nm.

b) La sulfuration des couches minces de MoO₃ : Les couches de MoO₃ déposées par sublimation sont introduites dans un dispositif de sulfuration original monté au sein de notre laboratoire, qui consiste en une enceinte à vide équipée d'un système de recuit monté spécialement pour la sulfuration des couches minces. Ce système est constitué d'un :

- Couvercle équipé d'une lampe chauffante halogène avec un réflecteur en céramique, chauffage par infrarouge.
- Support de substrats,
- Substrat verre/ITO équipé d'un montage thermocouple pour contrôler la température de recuit.
- Creuset contenant la quantité du soufre à évaporer.
- Cache en acier placé entre la lampe chauffante et le creuset contenant le soufre pour permettre un chauffage indirect de la source de soufre de façon à éviter une évaporation trop rapide de celui-ci.

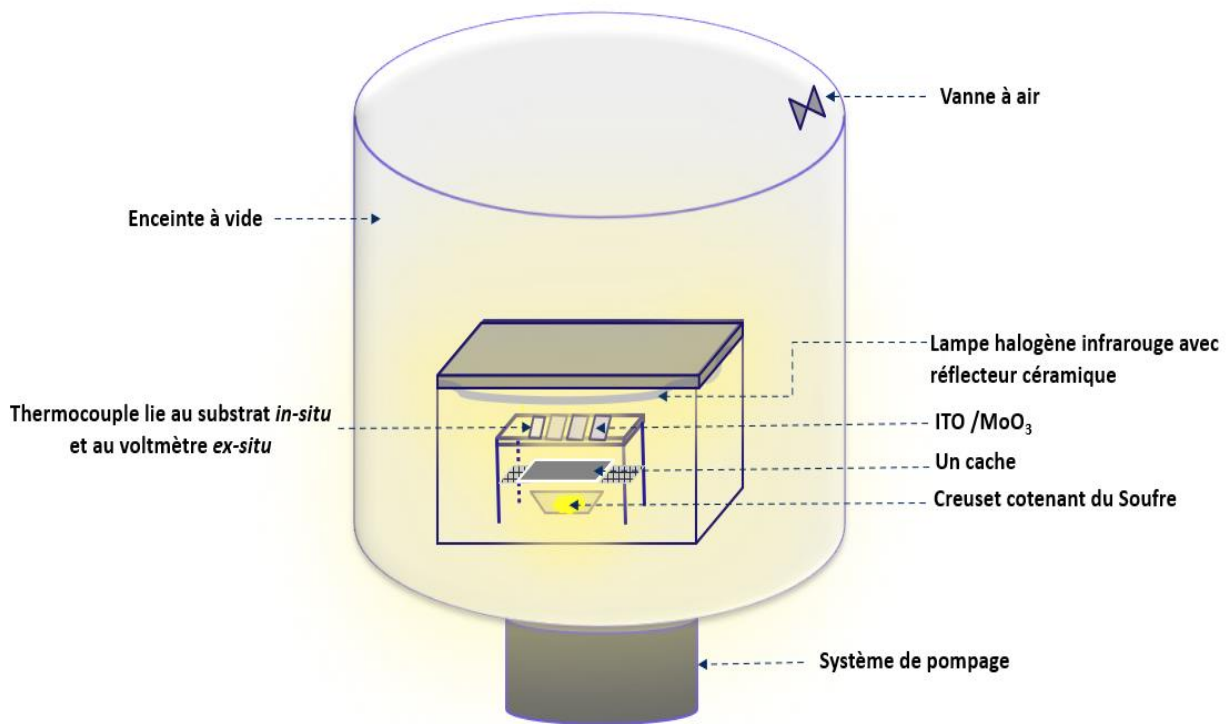
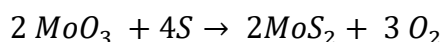


Figure II.5– Enceinte à vide équipée de dispositif de sulfuration fabriqué au laboratoire

Lorsque le vide dans l'enceinte est de l'ordre de 10^{-4} Pa, on commence le processus de sulfuration des couches de MoO₃ par un recuit thermique rapide (RTA). Quand la température de recuit des substrats est supérieure ou égale la température de sublimation de soufre (150 °C), ce dernier

s'évapore et ainsi les réactions chimiques entre les atomes de soufre et les molécules de MoO_3 commencent suivant cette équation de réaction :



On peut dire que cette technique est une combinaison de deux processus de croissance de couches minces : le recuit thermique rapide (RTA) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), et ainsi nous l'avons appelée RTA-CVD.

Le processus de sulfuration et l'optimisation du ratio $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ est contrôlé via les trois paramètres suivants :

- La température de recuit,
- La durée de recuit
- La pression partielle du soufre (P_s), ce paramètre est contrôlé indirectement par la quantité de matière de soufre placée dans le creuset.

La RTA-CVD sous vide nous a permis d'obtenir des couches minces hybrides de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et de MoS_2 sans apparition d'autres phases intermédiaires à des températures relativement basses. En outre, le contrôle des paramètres de sulfuration permet d'obtenir des couches hybrides de différents ratio moléculaire $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$. Ainsi, cette technique ouvre une nouvelle voie pour synthétiser d'autres matériaux de la famille des dichalcogénures des métaux de transitions hybrides.

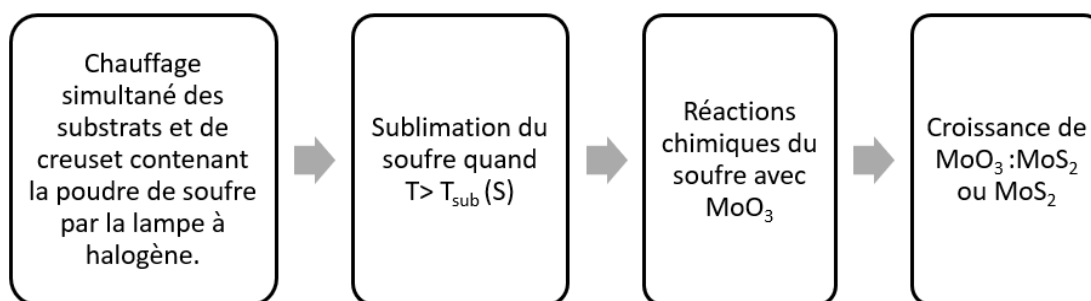


Schéma II.6– Etapes du processus de sulfuration

IV. Techniques et méthodes de caractérisation

IV.1. Caractérisation électriques des cellules : mesures J(V)

Après la réalisation des cellules photovoltaïques organiques vient l'étape de leur caractérisation électrique pour déterminer leurs différents paramètres photovoltaïques afin de s'informer sur leurs performances. Nous avons effectué les mesures des caractéristiques J(V) des cellules via l'utilisation d'un simulateur solaire Oriel 300 W calibré par une cellule CIGS de référence (NREL, USA) de surface active 0.5 cm^2 . La lampe du simulateur permet de respecter l'éclairement normalisé de puissance 100 mW/cm^2 pour un spectre AM 1.5G. Toutes les cellules ont été illuminées du côté anode (ITO). Les mesures ont été effectués dans les conditions ambiantes.

IV.2. Caractérisation optique par le spectrophotomètre UV-Vis-PIR

Le spectrophotomètre UV-Vis-PIR est l'instrument qui sert à analyser l'interaction d'un faisceau des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Toutes les mesures de l'absorption et/ou de transmission optique des couches minces du présent travail ont été effectués via l'utilisation d'un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 1050 (**Figure II.7**) de l'Université de Nantes, Institut de Matériaux Jean Rouxel. C'est un instrument à mono faisceau, toute la lumière passe à travers l'échantillon, et donc pour obtenir une mesure effective de l'échantillon, il doit être remplacé par une référence pour prendre en compte les effets de substrat. L'absorption des rayonnements UV et/ou visible correspond à l'excitation des électrons externes des molécules.

Les analyses ont été effectués à l'ambient. La gamme de longueur d'onde pour les mesures effectuées allait de 300 nm à 1000 nm avec un pas de mesure de 1 nm. La **Figure II.8**, ci-dessous présente le diagramme d'un spectrophotomètre à mono faisceau.



Figure II.7– Spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 1050 (IMN)

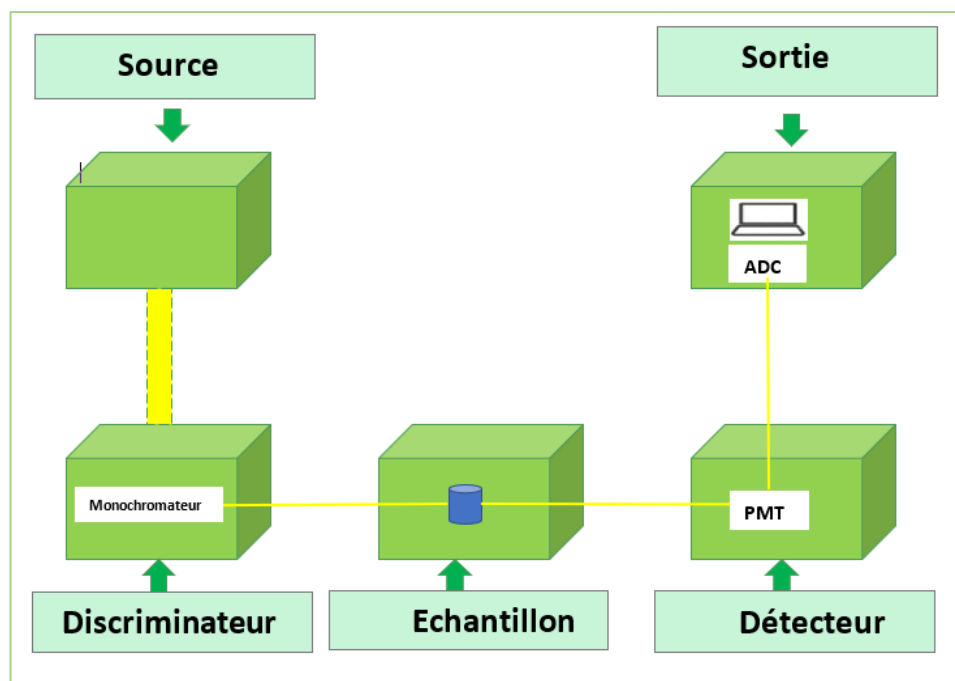


Figure II.8 – Schéma de diagramme d'un spectrophotomètre UV-Vis-Proche infrarouge

IV.3. Caractérisations chimiques par l'XPS et la PESA

IV.3.1. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X que nous appellerons par la suite la spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface qui permet de sonder jusqu'à 10 nm en profondeur de la matière. Son principe consiste à irradier la surface de l'échantillon par des rayons X ce qui entraîne l'émission d'un photoélectron d'une orbitale donnée. Les électrons éjectés sont collectés et sélectionnés par un analyseur puis comptabilisés par un détecteur. La grandeur physique mesurée est l'énergie cinétique de ces électrons, et à partir de principe de conservation de l'énergie on remonte à l'énergie de liaison de l'électron qui informe sur son environnement atomique ou moléculaire.

Dans le présent travail nous avons utilisé le spectromètre Axis Nova (Kratos Analytical)

Ce spectromètre XPS est composé de deux chambres :

- 1) Une chambre d'introduction et de préparation des échantillons,
- 2) Une chambre d'analyse.

Ces deux chambres sont isolées l'une de l'autre par une vanne automatique. Autour de la chambre d'analyse on trouve plusieurs sources de rayonnements, nous avons utilisé comme source une anode en Al qui émet des Rayons – X de la raie $K\alpha$, dont le faisceau est monochromatisé par un monochromateur qui permet de sélectionner l'énergie incidente de 1486.6 eV.

On trouve en suite la partie : Analyse et détection avec des lentilles qui permettent la collection des photoélectrons, un analyseur de type hémisphérique qui permet de sélectionner une énergie cinétique choisie et un détecteur qui permet de comptabiliser les photoélectrons sélectionnés.

Avant tout il faut bien préparer les échantillons sur un porte échantillon :

On fixe les échantillons sur un porte échantillon adéquat, pour cela nous les collons à l'aide d'un morceau de ruban adhésif conducteur (dit « scotch carbone »). Puis les échantillons sont introduits dans la chambre d'introduction, et mis sous vide jusqu'à atteindre une pression d'environ 10^{-8} Torr. Une fois le vide atteint les échantillons peuvent être transférés dans la chambre d'analyse équipée d'un canon à ions (Argon) pour le décapage ou érosion de la surface.

Afin d'effectuer une analyse, on règle tout d'abord les paramètres d'acquisition :

- Allumer la source des Rayons- X,
- Allumer le neutraliseur,
- Identification et enregistrement des positions d'analyse dans le logiciel.

Le coté relatif à la compréhension de la chimie est primordial car il nous permet de sonder le nombre d'états chimiques et donc le nombre de pics. L'acquisition des spectres larges (*Survey spectra*) ont été effectuées avec une « pass energy » de 80 eV ce qui représente une résolution de 0.3 à 0.4 eV. Puis nous étions intéressés par l'acquisition de spectres de zone des pics de Mo_{3d} , S_{2p} , et O_{1s} . Nous avons utilisé une « pass energy » de 20 eV afin d'obtenir une résolution de 0.1 eV. Nous avons effectué l'analyse de données via le logiciel CasaXPS version 2.3.24rev1.0R. Avant de commencer l'analyse de résultats, nous avons effectué une calibration de position de pics d'une manière conventionnelle en prenant comme référence l'énergie de liaison de C_{1s} de 284.8 eV (position ajustée sur le pic de carbone de contamination).

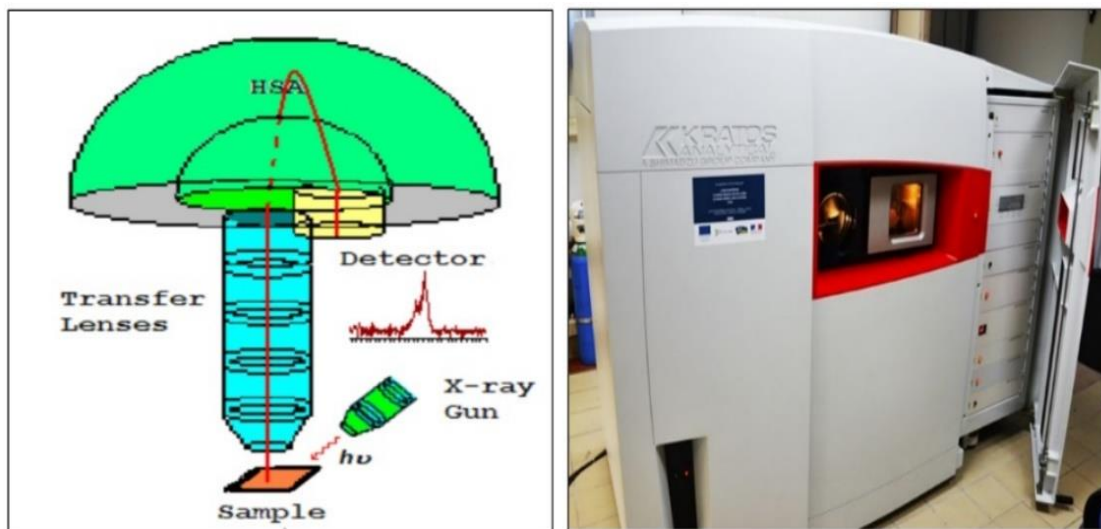


Figure II.9– à gauche la représentation schématique d'un appareil XPS, à droite Spectromètre XPS Axis Nova (Kratos Analytical) (de l'Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN))

IV.3.2. PESA : La spectroscopie photo-électronique à l'air

Pour mesurer le travail de sortie de nos échantillons, nous avons utilisé la technique de spectroscopie photo-électronique à l'air (PESA ; e.i. Photoelectron Spectroscopy in Air). Son principe est basé sur l'effet photoélectrique ; le bombardement de la surface de l'échantillon par un photon UV d'une énergie légèrement croissante produit des électrons. L'émission des photoélectrons commence à un certain niveau d'énergie. Ainsi le système mesure ces émissions d'électrons en fonction de la longueur d'onde. L'utilisation d'un détecteur des photoélectrons permet d'effectuer les mesures dans les environnements ambiants ou gazeux. Dans le cas idéal, les émissions d'électrons augmentent linéairement avec la diminution de la longueur d'onde ; ce qui permet de tracer avec les données deux lignes droites dont leurs intersection définit la valeur mesurée du travail de sortie de la surface de l'échantillon.

Les analyses des films du présent travail ont été effectuées via l'utilisation d'un spectromètre PESA AC-3 qui utilise une lampe UV au deutérium et un détecteur d'électrons de compteur ouvert. Les mesures effectuées des travaux de sortie sont avec une déviation standard de 0.02 eV.

IV.4. Caractérisations structurales par la Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive de diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons. Elle permet de déterminer la structure des matériaux, l'orientation des plans et aussi la nature des défauts, ainsi que plusieurs autres informations qui peuvent être déduite d'un diffractogramme de rayons-X.

Les analyses structurales des films élaborés dans cette étude ont été effectuées via l'utilisation d'un diffractomètre de Rayon-X, Bruker D8 A25 « Da Vinci » c'est un appareil de géométrie θ/θ , il est équipé d'un tube anode de cuivre et d'un détecteur en silicium de deuxième génération (« LynxEye XE »). Toutes les analyses ont été effectuées à température ambiante et sous pression atmosphérique.

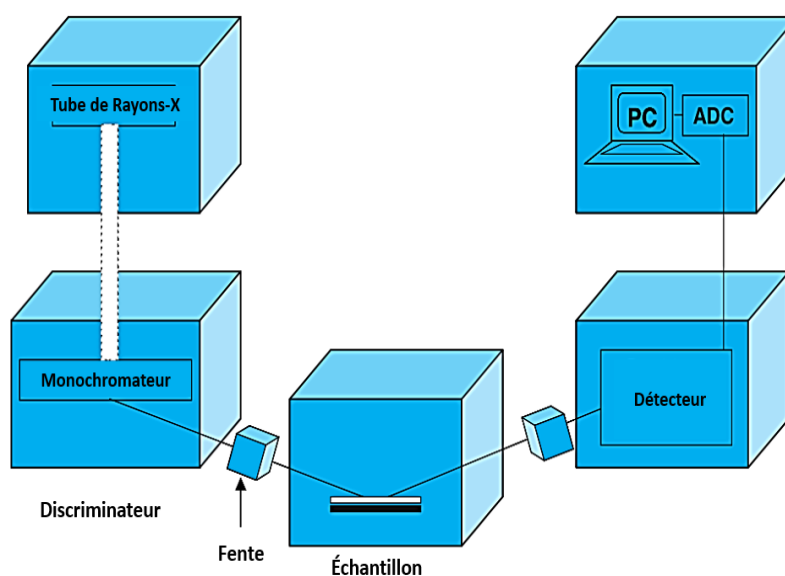


Figure II.10– Schéma de diagramme d'un diffractomètre de Rayons-X

Son principe de fonctionnement repose sur la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$), où λ est la longueur d'onde de rayon X, d est la distance interréticulaire et θ est l'angle de diffraction.

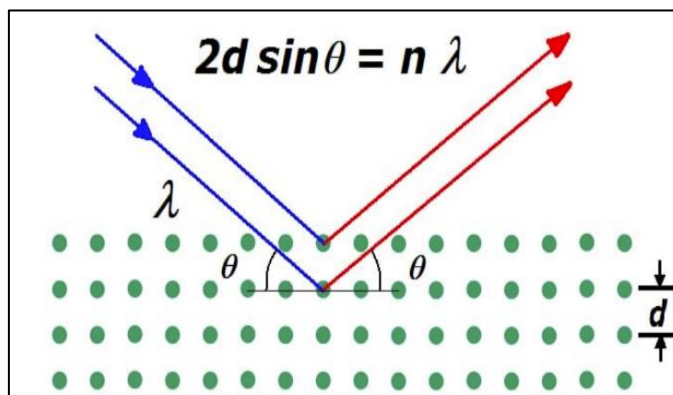


Figure II.11– La loi de Bragg

IV.5. Techniques utilisées pour les études morphologiques

IV.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons visualisé les surfaces de différentes couches minces élaborées dans le cadre de ce travail via l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 7600F).

Son principe de fonctionnement se base sur l'interaction électron-matière, lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie E bombarde la surface d'un échantillon, des électrons se diffusent et les images MEB sont réalisées à partir de la détection des électrons secondaires due à l'excitation de l'échantillon par le faisceau incidents.

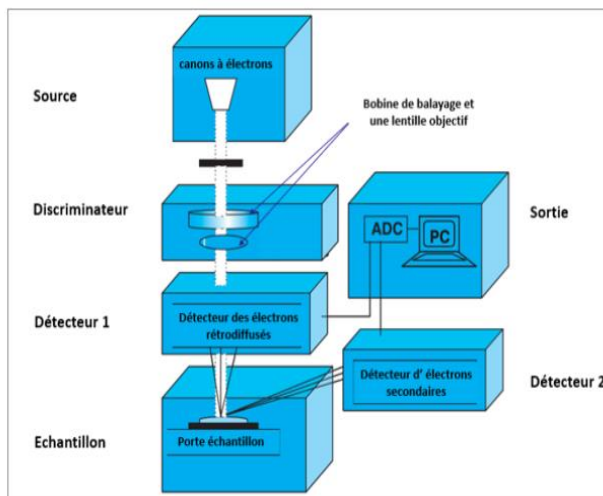
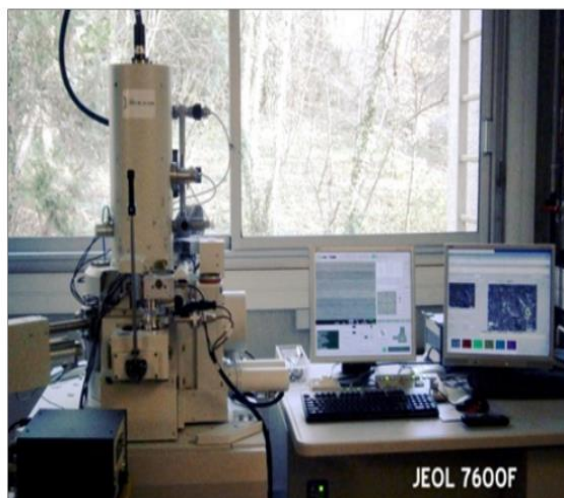


Figure II.12 – A gauche le microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F (Centre de micro -caractérisation, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes), et à droite les dispositifs essentielles composant un microscope électronique à balayage.

La source d'électrons : Sous un vide poussé, les électrons sont produits dans un canon à électrons via l'émission à effet de champs. Les électrons libérés sont ensuite accélérés via l'application d'un champ électrique d'énergie 5-50 kV (cela dépend de la nature de l'échantillon), puis dirigés et focalisés par des lentilles magnétiques à un point de 100 nm (ou moins) sur l'échantillon.

L'échantillon : Les échantillons demandent une préparation avant qu'ils soient introduits dans le microscope. Les échantillons isolants ou semi-conducteurs doivent être recouverts d'un revêtement conducteur pour éviter l'accumulation de charges sur la surface de l'échantillon. A cette fin une ultra fine couche de Pt a été déposée sur les échantillons. De plus, les échantillons étant déposés sur des substrats de verre isolants, afin de permettre l'écoulement des charges, les échantillons ont été reliés à la masse de l'appareil par une laque conductrice. Nous avons utilisé une laque d'argent spécifique pour la microscopie électronique.

Discriminateur : Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon via les bobines de balayage par l'augmentation de la tension suivant les axes x et y (le plan perpendiculaire à la direction de faisceau).

Détecteur : On peut voir les images de l'échantillon grâce à la détection des différents signaux émis par l'échantillon, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les rayons-X. À ce propos, le MEB est équipé de deux détecteurs, un pour la détection des rayons X et l'autre pour la détection les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires.

Sortie : Un ordinateur monté à la sortie du microscope munie des logiciels spécifiques qui assurent le control de paramètres d'acquisition des images et leurs traitement.

Cette technique permet l'obtention d'informations relatives à la topographie (la texture des objets et leurs caractéristiques à la surface de l'échantillon), à la morphologie (la forme, la taille et l'arrangement des particules), la composition chimique des élément constituant l'échantillon en profondeur et une cartographie spectrale en travaillant avec un spectromètre en dispersion d'énergie

(SDD). Il est aussi possible de mesurer les épaisseurs des échantillons avec bonne précision via la réalisation de coupes transversales.

IV.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Due à la forte dépendance entre les propriétés morphologiques des films constituant les cellules photovoltaïques organiques et leurs performances, nous avons souvent fait appel à la microscopie à force atomique pour pouvoir estimer d'autres propriétés morphologique que celles fournies par le MEB et que ce dernier ne parvient pas à obtenir. Nous avons utilisé le microscope NanoWizard II JPK couplé à un microscope inversé Nikon Eclipse.

C'est un microscope électro-analytique, non-optique, qui utilise l'effet tunnel de la mécanique quantique pour déterminer la distance entre la sonde et la surface via le déplacement d'une petite électrode appelé « la pointe » sur la surface et il utilise des mesures de courant électrique pour discerner les caractéristiques à l'échelle atomique de la surface.

Les analyses de tous les échantillons ont été effectuées *ex-situ* à pression atmosphérique et à température ambiante. Les pointes utilisées sont en silicium dopées n antimoine de la marque Bruker, et nous avons utilisé le mode contact. La particularité du mode contact est de maintenir la pointe en contact avec l'échantillon sans aucune oscillation du levier.

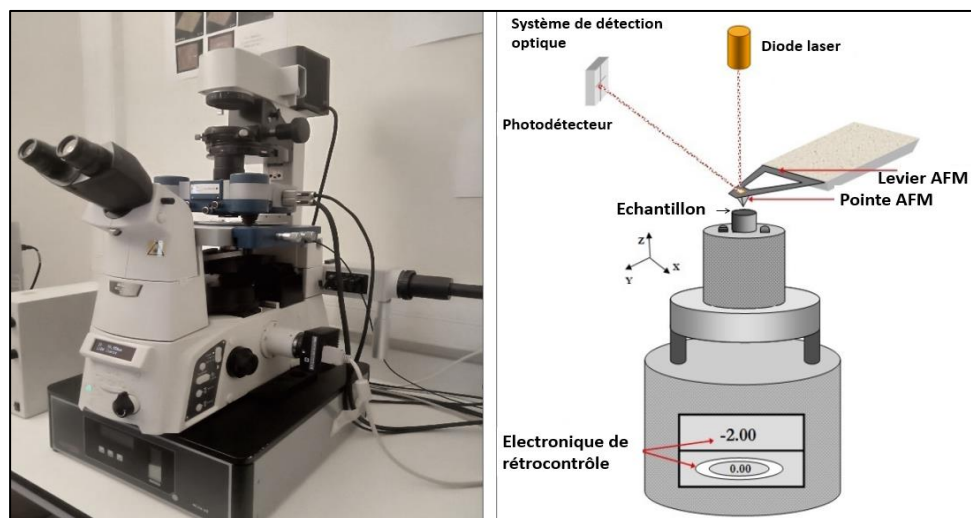


Figure II.13–Le microscope à force atomique NanoWizard II JPK (Centre de micro-caractérisation, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes) (a), les différentes éléments constituant l'AFM (b)

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté au lecteur les techniques et les méthodes utilisées dans le cadre de ce travail, celles qui concernent la fabrication des cellules photovoltaïques organiques (Evaporateur thermique à vide), et la synthèse des couches tampons anodiques $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ (RTA-CVD) et les techniques de caractérisations optiques (UV-Vis-PIR), chimiques (XPS et PESA), structurale (DRX) et morphologiques (MEB et AFM) que nous avons utilisé dans ce travail.

Les références bibliographiques

- [1] L. Cattin et al., “On the use of multiple stacked active layers in organic photovoltaic cells”, *J Mater Sci*, vol. 55, n° 23, p. 9762-9774, août 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04568-9.
- [2] Y. Lare *et al.*, “Influence of the exciton blocking layer on the stability of layered organic solar cells”. *J Phys Chem Solids* 2011 72:97–103

Chapitre III

Synthèse de couches minces de MoS₂ et de couches tampons hybrides MoO₃:MoS₂ : applications dans les OPVs

I. Introduction

Comme décrit dans la problématique du présent travail de thèse (section VI.5 du chapitre I) l'utilisation des couches tampons anodiques hybrides de MoO₃:MoS₂ et de MoS₂ dans les cellules photovoltaïques demande une technique qui permet de synthétiser ce matériau sous des températures modérées (inférieure à 300 °C) pour éviter une perte de conductivité de l'électrode transparente et la dégradation des cellules. Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qui montrent la possibilité de synthèse des couches de MoS₂ et de MoO₃:MoS₂ avec la technique RTA-CVD décrite dans la section III du chapitre II sous des températures modérées. Par la suite nous allons présenter les résultats de leurs applications dans des cellules photovoltaïques organiques à base des hétérojonctions planaires binaires : AlPcCl/C₆₀ et α-6T/C₆₀.

II. Etude de sulfuration de couches épaisses de MoO₃

Notre équipe a déjà montré qu'à partir de couches minces de Mo il est possible de synthétiser des couches minces de MoS₂ par sulfuration [1]. La morphologie du film mince de MoS₂ obtenu dépend fortement des conditions expérimentales, principalement de la température de recuit utilisée lors de la sulfuration. Des films poreux et non homogènes ont été obtenus pour la sulfuration à 300 °C, tandis que des films compacts homogènes ont été obtenus à 500°C. Une température aussi élevée n'est pas compatible avec les films déposés sur ITO, car, sous pression partielle de soufre, l'ITO à 500 °C perd ses propriétés conductrices. Dans la présente étude, le film

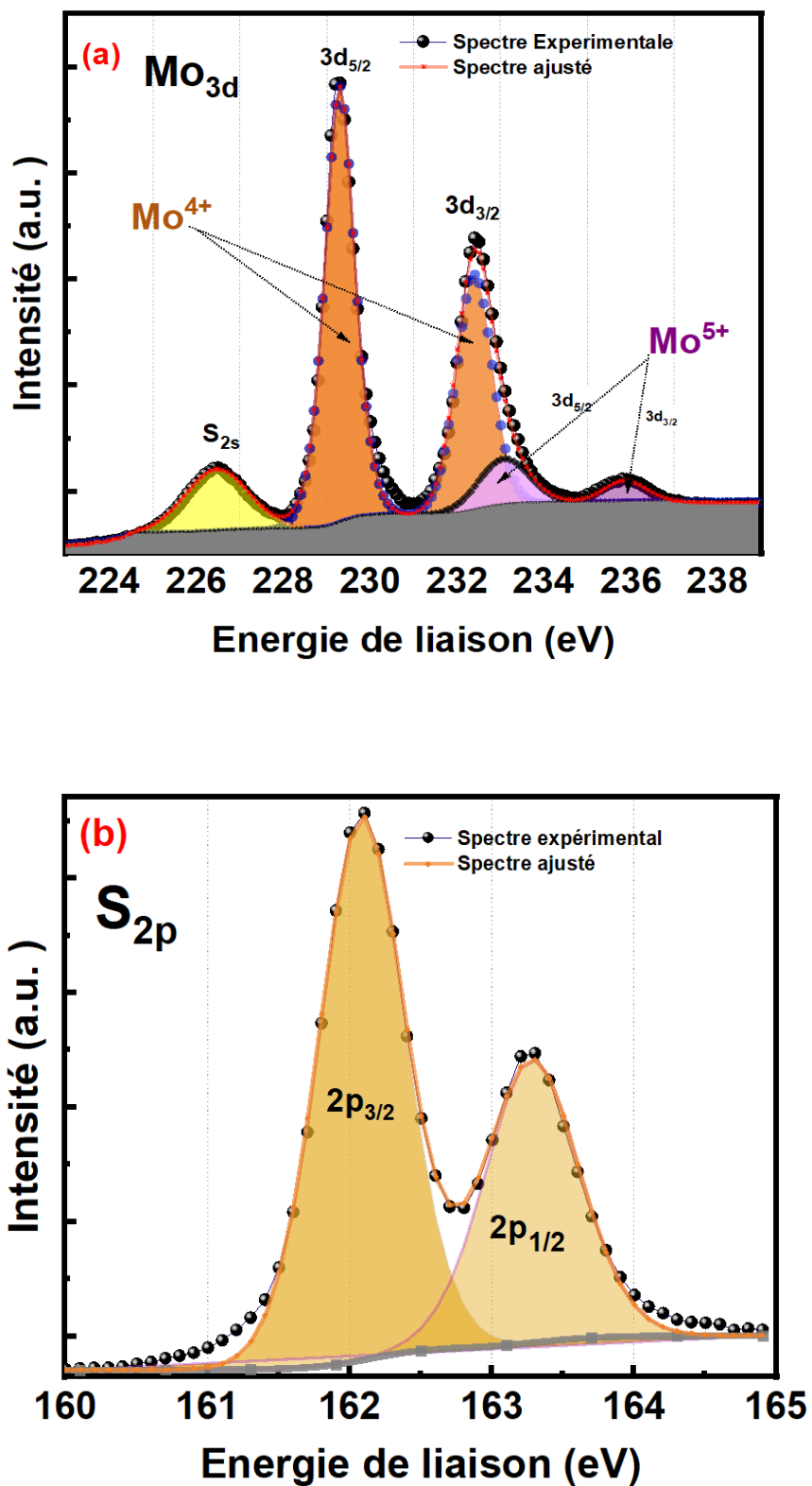
de départ était un film de MoO_3 déposé sur un substrat de ITO/verre. La couche de MoO_3 a été déposée par sublimation sous vide (10^{-4} Pa), la vitesse de dépôt et l'épaisseur du film ont été mesurées par un moniteur à quartz. Les couches de MoO_3 obtenues étaient amorphes et légèrement déficitaires en oxygène ($\text{MoO}_{2.7}$). Nous avons commencé avec une température de sulfuration assez basse, $T_s = 300$ °C puis nous avons augmenté la température progressivement jusqu'à obtenir des couches de MoS_2 . Lors de la première partie de l'étude consacrée à la synthèse de films de MoS_2 à partir de films de MoO_3 , l'épaisseur des films de MoO_3 était de 20 nm – 25 nm et la vitesse de dépôt de MoO_3 était de 0.01 nm/s. Le vide avant sulfuration était $P_v = 10^{-4}$ Pa et pendant le recuit était de $P_v = 10^{-2}$ Pa. Ainsi, afin de mettre au point un processus de sulfuration de courte durée, nous avons limité le temps de sulfuration à 10 min..

II.1. Caractérisations chimiques par l'XPS

Afin de vérifier l'efficacité de notre processus de sulfuration, nous avons d'abord procédé à une analyse XPS pour des échantillons sulfurisés sous différentes températures : 300, 320, 340, 360 et 380°C. Les résultats obtenus sont résumés et présentés dans le **Tableau III.1**, tandis que des spectres d'XPS typiques sont représentés sur la **Figure III.1**.

Tableau – III.1 : Effet de la température de sulfuration sur la composition des couches minces de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

Temperature de sulfuration (°C)	300	320	340	360	380
MoS_2 (%)	64	65	81	93.5	100
MoO_3 (%)	36	35	19	6.5	0
Ratio moléculaire (MoS_2)/(MoO_3)	1.77	1.85	4.26	14.38	---



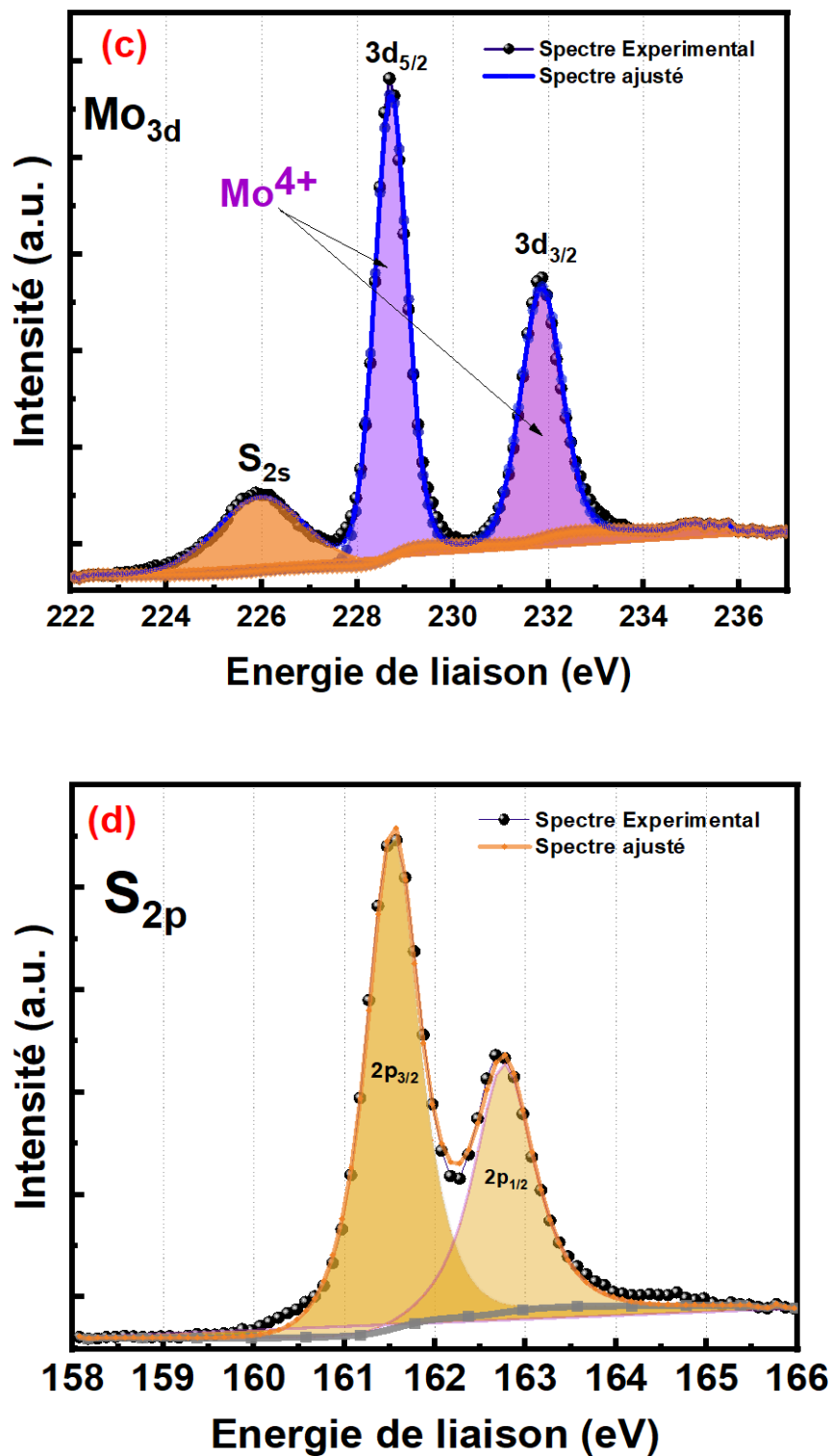


Figure III– 1. Spectres XPS typiques de films de MoO₃ sulfurés à 340°C (a,b) et 380°C (c,d) sous pression partielle de soufre.

D'après le **Tableau 1**, on peut remarquer que pour des températures de 300 °C et 320 °C, la sulfuration des couches de MoO₃ est loin pour d'être complète, mais au-delà de cette température, le ratio moléculaire (MoS₂)/(MoO₃) augmente rapidement, pour obtenir une sulfuration complète à 380°C.

Dans le cas des couches sulfurisées à 340 °C, une sulfuration partielle a été mise en évidence par l'apparition d'un signal de Mo3d qui correspond à au moins deux contributions (**Figure III 1.a**). Dans cette figure, on peut remarquer un pic situé à une énergie de liaison (E_L) de 226.4 eV qui correspond à l'orbitale atomique 2s du soufre (S2s) [2][3][4]. Pour les doublets de Mo3d, la déconvolution, via le logiciel Casa XPS, nous a permis de mettre en évidence deux doublets, un, le plus intense, avec Mo3d_{5/2} et Mo3d_{3/2} situés respectivement à 229.3 eV et 232.4 eV ce qui correspond bien à Mo⁴⁺, c'est-à-dire à MoO₃, alors que le deuxième doublet situé à 233 eV et 236 eV est attribué à MoO₃ [2][4]. Pour les couches de MoO₃ sulfurisées à 380 °C, nous avons trouvé uniquement un seul doublet qui correspond bien à MoS₂ (**Figure III 1.c**). D'autre part, dans les **Figures III 1 b** et **d**, la déconvolution du doublet S2p permet de mettre en évidence les pics de S2p_{3/2} et S2p_{1/2} qui sont situés à 162.1 eV et 163.3 eV, et qui correspondent bien à S⁻² qui vient de l'environnement MoS₂ [5].

Ces résultats préliminaires montrent qu'il est possible d'obtenir des couches minces de MoS₂ via la sulfuration de couches de MoO₃ à une température de 380 °C pendant une durée de sulfuration de 10 min et sous une pression partielle de soufre $P_{\text{soufre}} = 10^{-2}$ Pa.

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

Avant d'aller plus loin dans notre étude nous avons vérifié que la couche MoO₃:MoS₂ obtenue est homogène. Pour ce faire, nous avons procédé à la visualisation des surfaces des échantillons par l'EDX. Un exemple de résultats obtenus, couplé à une image MEB, est présenté dans la **Figure III.2** d'un film de MoO₃:MoS₂ sulfuré à 300°C. A partir de cette figure, on peut constater que les éléments Mo, O et S sont uniformément répartis dans la couche, ce qui témoigne de l'homogénéité des couches hybrides MoO₃:MoS₂.

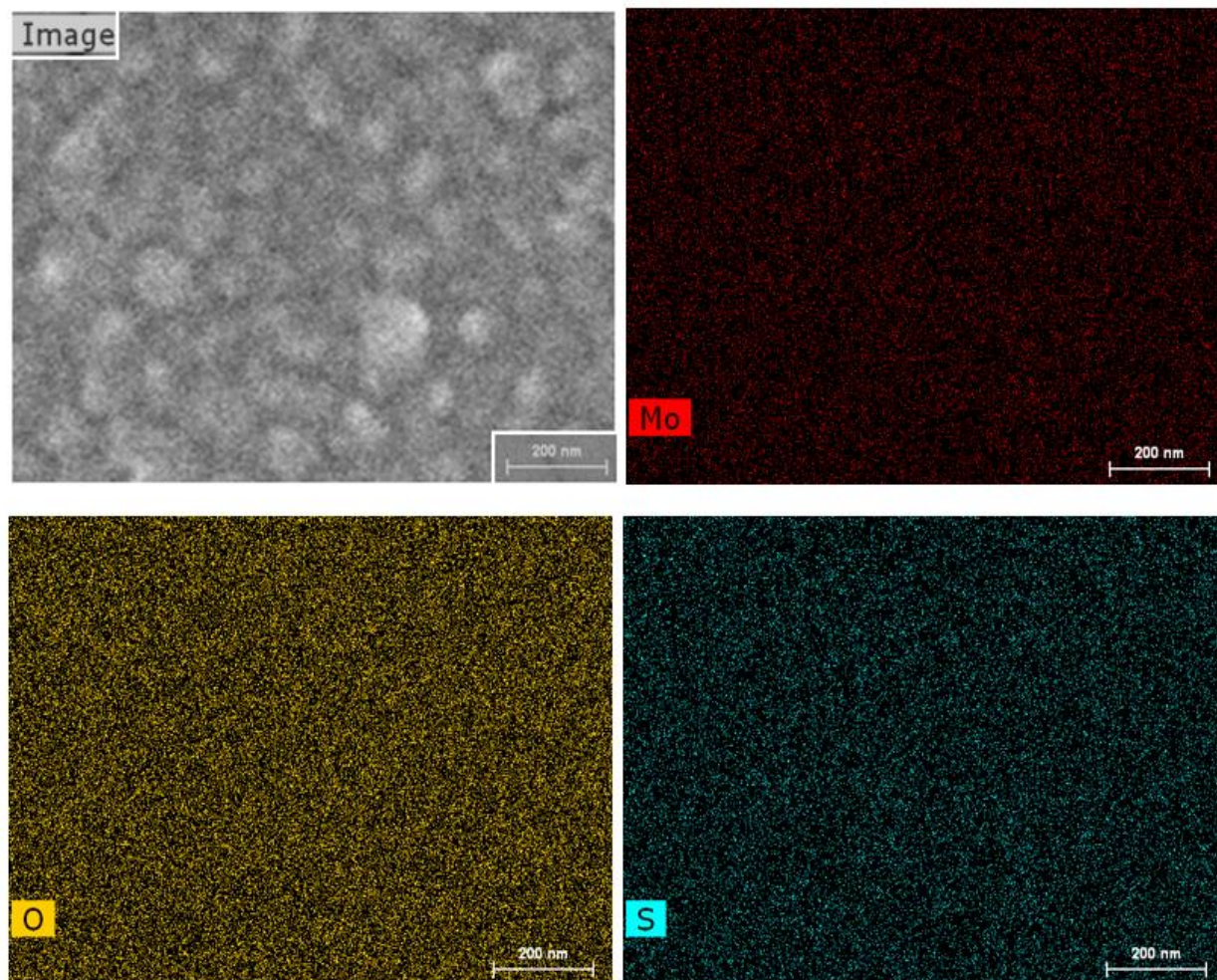


Figure III.2 – Analyse EDX d'un film mince $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ après sulfuration d'un film de MoO_3 à 300°C .

II.3. Etude morphologique par la microscopie électronique à balayage

Nous avons procédé à une visualisation par le MEB de couches de MoO_3 avant et après la sulfuration à une température de 380°C , les images obtenues sont représentées dans la **Figure III.3**. A partir de ces images on peut remarquer que avant la sulfuration de MoO_3 les couches sont assez homogènes avec une distribution uniforme de petits grains de diamètre d'environ 20 nm. Par contre la morphologie de la couche de MoO_3 complètement sulfurisée c'est-à-dire de MoS_2 , présente des grains plus petits et des lignes ou des rides perturbées qui peuvent être expliquées par la présence de contraintes et de tensions dans la couche de MoS_2 . Cela peut être est due à la différence du coefficient de la dilatation thermique entre le substrat et la couche, du fait du refroidissement direct (ou non contrôlé) qui suit le recuit.

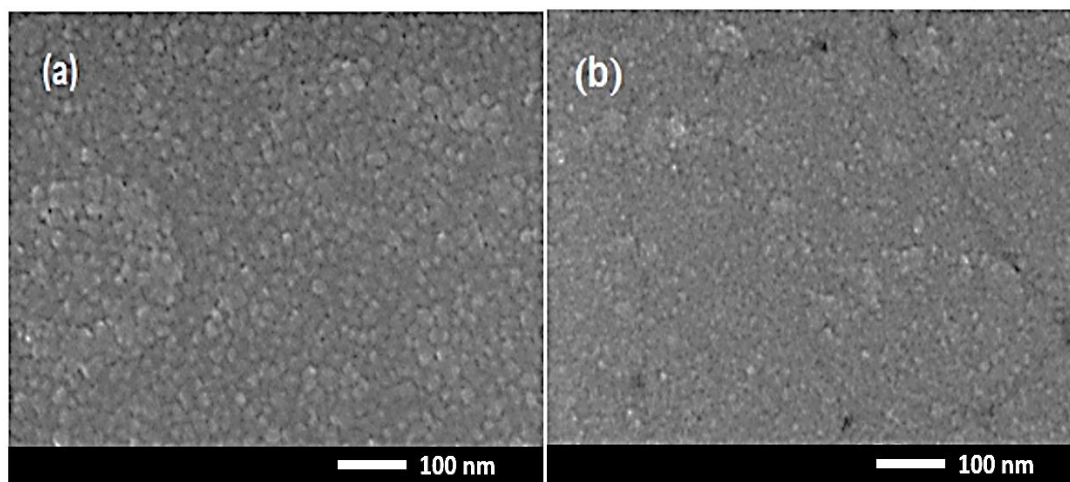


Figure III.3 – Images MEB des couches minces de MoO_3 avant (a) et après sulfuration à $380\text{ }^\circ\text{C}$ (e. i. MoS_2) (b)

II.4. Résultats de la microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons aussi imagé les surfaces des couches de MoO_3 et de MoS_2 par la microscopie à force atomique. Le balayage a été effectué sur une surface de ($5 \times 5\ \mu\text{m}^2$). Les images obtenues sont présentées dans la **Figure III.4**.

L'estimation de la rugosité moyenne quadratique (RMS, de l'anglais : Root Mean Square) a montré que dans le cas de MoO_3 avant sulfuration la RMS est de 1 nm, mais dans le cas de MoS_2 , la RMS est de 6 nm. L'augmentation de la rugosité dans le cas de MoS_2 est peut être due à l'effet du recuit qui a contribué à l'apparition de quelques grains de grandes tailles pendant le processus de sulfuration, comme le montre les images de la **Figure III.3b** et de la **Figure III. 4**.

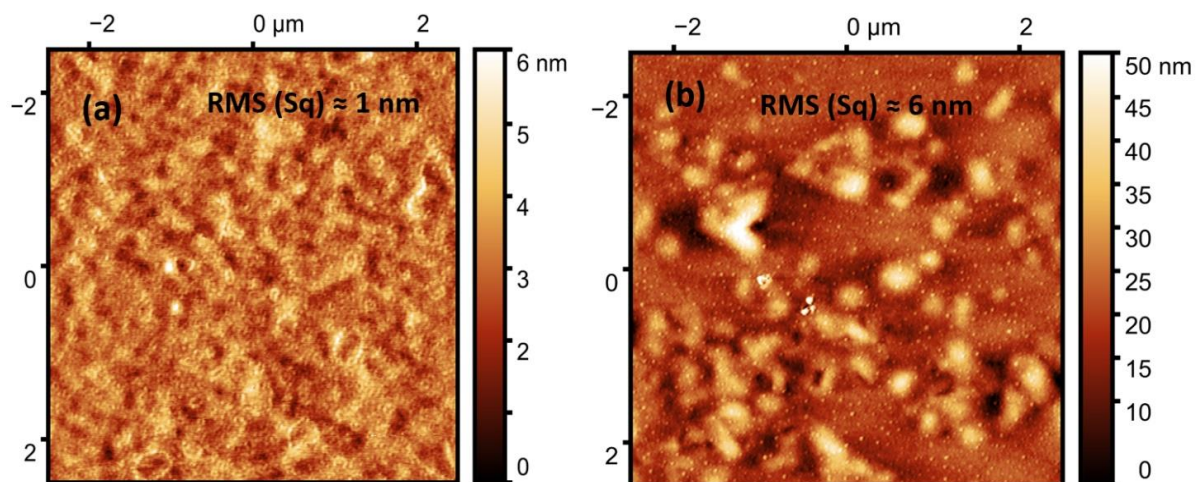


Figure III.4 – Images AFM des couches minces de MoO_3 avant (a) et après sulfuration à 380 °C (e. i.: MoS_2) (b)

II.5. Résultats des mesures de l'absorption optique

Nous avons aussi procédé à la mesure de l'absorption optique de couches de MoO_3 avant et après sulfuration à 220 °C et à 380 °C . Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III.5**.

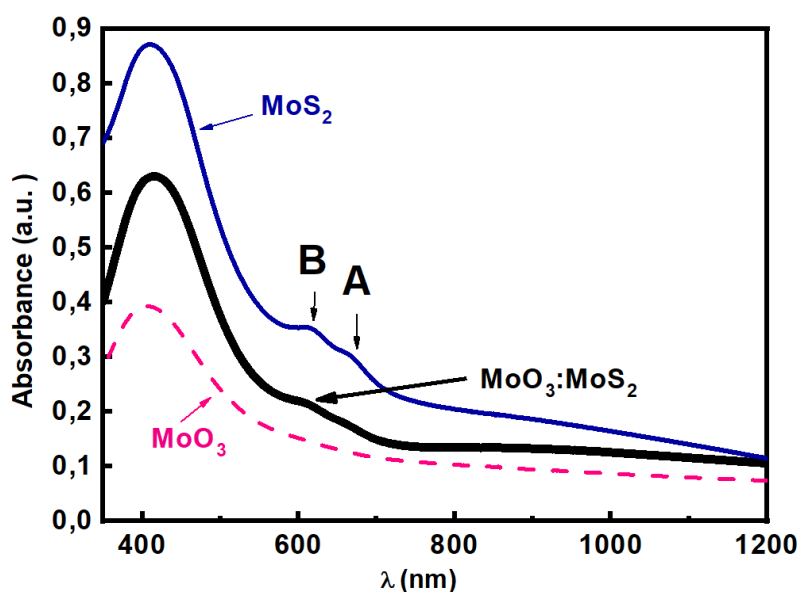


Figure III.5 – Spectres d'absorption de MoO_3 avant sulfuration $-\cdot-\cdot-$, après sulfuration à 220 °C $-\cdot-\cdot-$ c'est-à-dire de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et après sulfuration à 380 °C $-\cdot-\cdot-$ c'est-à-dire de MoS_2

On peut remarquer sur cette figure que la couche de MoO_3 avant la sulfuration ne présente aucun pic caractéristique. Mais les couches de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et de MoS_2 présentent deux pics d'absorption qui sont clairement visibles. En comparant ces résultats avec les résultats de l'absorption d'un mono cristal de MoS_2 [3], on peut identifier ces pics aux transitions excitoniques A (1.945 eV) et B (2.137 eV). Il faut noter qu'une telle contribution excitonique dans les spectres d'absorption n'est généralement observée que dans le MoS_2 qui présente une haute qualité cristalline [6]. Cela signifie que la température de sulfuration nécessaire pour obtenir des films minces de MoS_2 homogènes et de bonne qualité à partir de MoO_3 est inférieure à celle nécessaire lorsque la couche de départ est en Mo. Il faut noter qu'après synthèse du film de MoS_2 à partir de MoO_3 déposé sur ITO, nous avons mesuré la conductivité de l'ITO, et nous avons constaté qu'il n'y a pas de dégradation de sa conductivité, même pour une sulfuration à 380°C . Cela nous a confirmé la possibilité de l'utilisation de ce processus de la technique RTA-CVD pour la croissance de couches tampons hybrides pour applications dans les cellules photovoltaïques organiques.

Ainsi, en nous appuyant sur ces résultats, nous avons étudié le cas de couches minces de MoO_3 dont l'épaisseur correspond à celle utilisée pour les couches tampons anodiques dans les cellules. Bien entendu, d'autres usages peuvent être envisagés pour ces couches de MoS_2 , mais dans ce travail nous concentrerons la suite de notre étude sur l'optimisation des couches hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ pour une application en tant que couche tampon anodique dans les OPV.

II. Etude de sulfuration de couches minces de MoO_3

Cette partie sera dédiée à la présentation des résultats concernant la sulfuration de couches très minces de MoO_3 d'une épaisseur de 3 nm, ceci car il a été montré dans de nombreuses études effectuées au sien de notre laboratoire qu'une épaisseur de MoO_3 de l'ordre de 3 à 5 nm est optimum. Ainsi, nous avons commencé le processus de sulfuration de couches de MoO_3 déposées sur ITO.

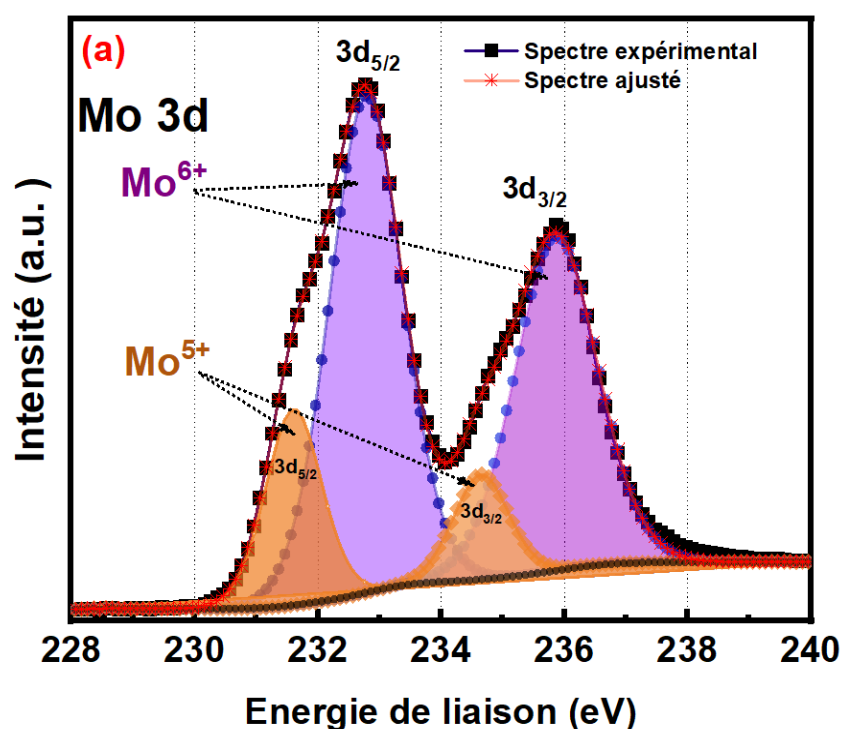
Dans cette partie de notre étude, le but est d'obtenir des couches hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Puisque nous avons montré dans la partie précédente que nous avons réussi à sulfuriser partiellement les couches de MoO_3 épaisses de 20 nm à des températures de recuit de 300°C pour un temps de recuit de 10 min. Nous avons commencé le processus de sulfuration des couches minces de MoO_3 en

utilisant ces même conditions de sulfuration c'est à dite $T_s = 300$ °C et un temps de recuit de 10 min sous une pression partielle de soufre de 10^{-2} Pa.

III.1. Caractérisations chimiques par l'XPS

III.1.1. Résultats de l'XPS pour MoO₃ (3 nm) avant sulfuration

Puisque les couches sont très fines, l'XPS reste la technique la plus adéquate pour les analyser précisément. Pour cela, tout d'abord, nous avons procédé à une analyse par XPS des couches minces de MoO₃ avant sulfuration. Les spectres XPS obtenus sont présentés dans la **Figure III.6**.



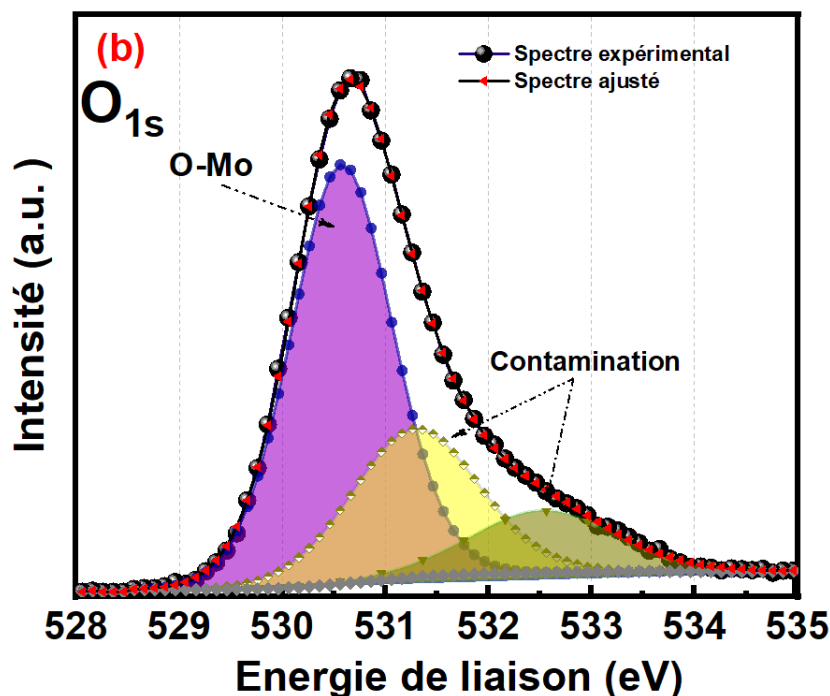


Figure III.6 – Spectre XPS des orbitales Mo_{3d} (a) et O_{1s} (b) de la couche mince de MoO_3 (3 nm).

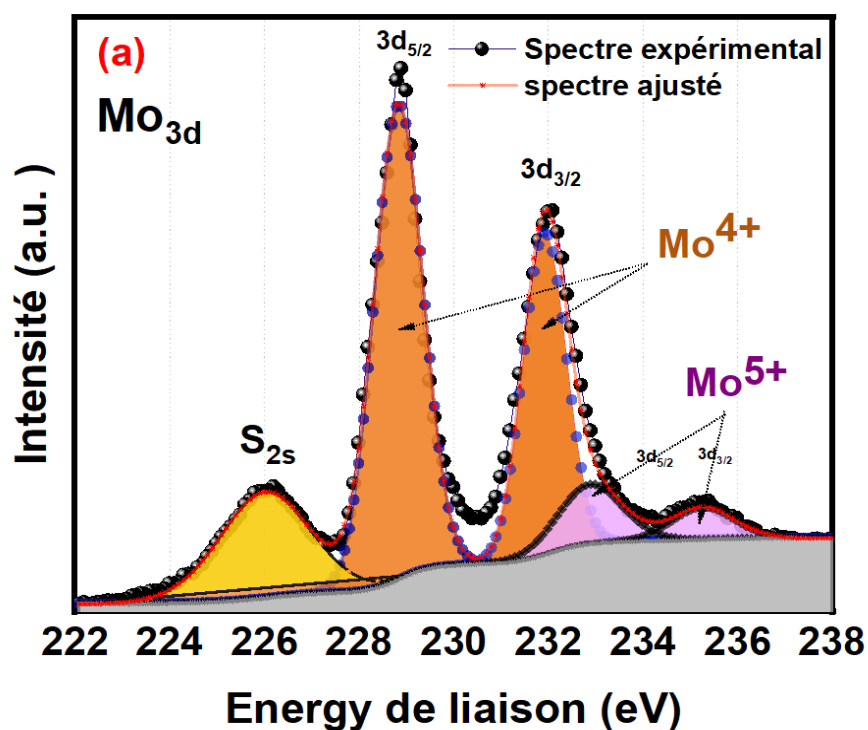
Dans la **Figure III. 6a** on peut remarquer que le spectre de Mo_{3d} présente deux composantes qui sont asymétriques, cela signifie que le spectre correspond à deux doublets. Le premier doublet est situé à 232.8 eV et 235.9 eV qui correspond à $Mo\ 3d_{3/2}$ et $Mo\ 3d_{5/2}$ dues à l'environnement chimique de MoO_3 (Mo^{6+}). Quant au deuxième doublet, il est situé à 231.6 eV et 234.7 eV, ce qui correspond à l'état d'oxydation Mo^{5+} [4]. Cette dernière contribution correspond à 30% de l'ensemble du signal. Un tel résultat n'est pas inattendu, il est connu que les couches de MoO_3 déposées par sublimation à partir d'une poudre chauffée sont systématiquement déficitaires en oxygène. Dans le présent travail, une estimation de la composition des films de MoO_3 a montré que la formule chimique de la couche déposée correspond à $MoO_{2.7}$.

En ce qui concerne le spectre de zone de l'oxygène présenté dans la **Figure III. 6b**, la déconvolution résulte en trois contributions de la raie $O\ 1s$. Celle située à 530.6 eV, peut être attribuée à MoO_3 , tandis que les deux autres contributions à 531.3 eV et à 532.5 eV correspondent à la contamination de la surface. Il faut noter que, le film de MoO_3 étant assez mince (3 nm) comme

il est déposé sur un substrat ITO (In_2O_3), le pic $\text{O}1s$ situé à 530.6 eV correspond, probablement, non seulement à MoO_3 mais aussi à In_2O_3 .

III.1.2. Résultats de l'XPS pour MoO_3 (3 nm) après sulfuration (300°C et $t_s = 10$ min)

Après que nous ayons examiné la couche de départ qui correspond à MoO_3 seul, nous avons commencé l'étude des couches hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ en utilisant le processus suivant. Les couches de MoO_3 , déposées sur ITO par sublimation sous vide d'épaisseur 3 nm ont été introduites dans l'appareil de sulfuration où elles ont été soumises à un recuit à 300°C pendant 10 min, sous pression partielle de soufre ($P_{\text{Soufre}} = 10^{-2}$ Pa). Les spectres XPS de ces couches hybrides sont illustrés dans la Figure III.7.



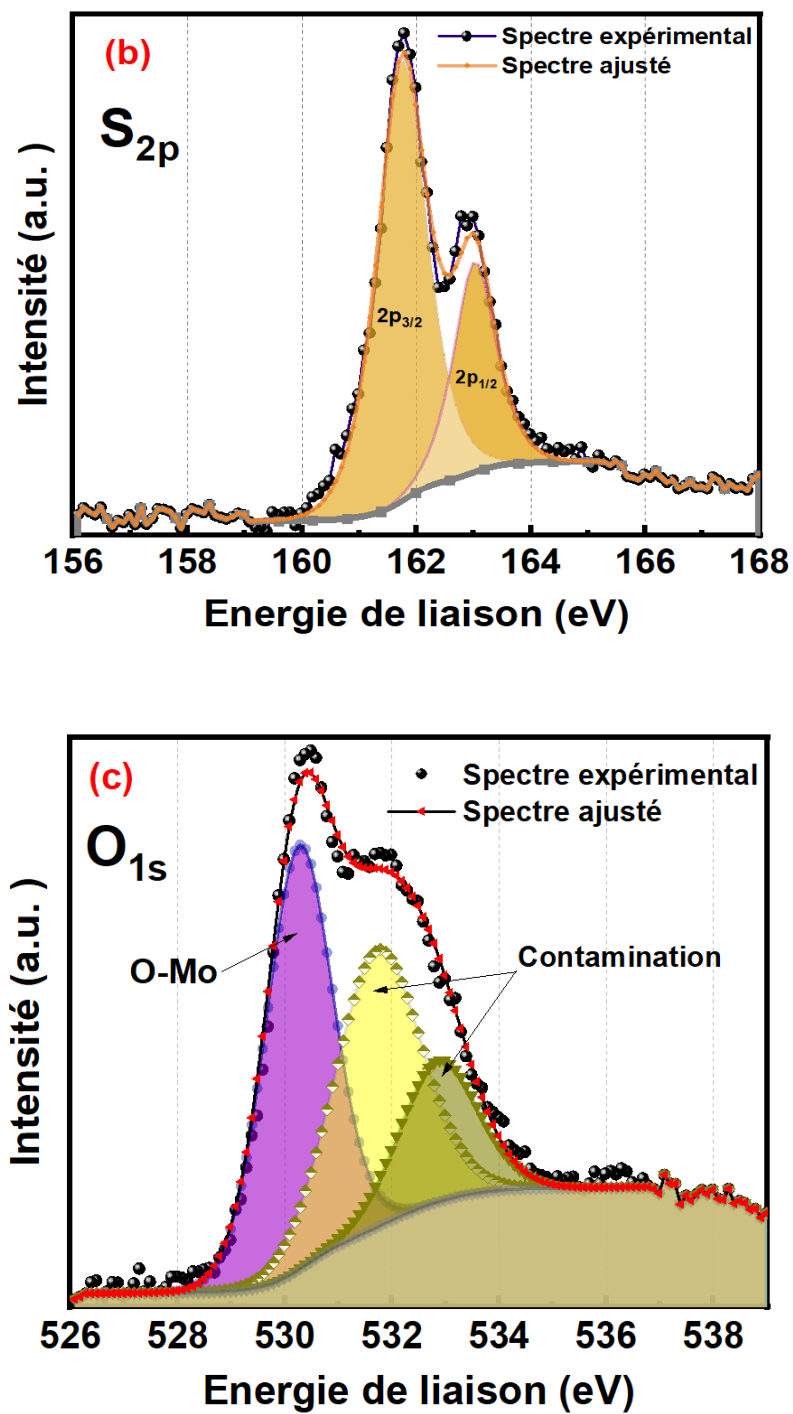


Figure III.7 – Spectre XPS des orbitales Mo 3d (a), S2p (b) et O1s (c) de la couche mince hybride MoO₃:MoS₂, obtenue à une température de sulfuration de 300 °C, et pendant 10 min

A partir de la **Figure III.7a** et comme nous l'avons discuté dans la partie dédiée aux résultats concernant l'analyse XPS des couches hybrides épaisses, il est visible que le doublet de Mo 3d présente deux doublets. Les deux raies qui sont situées à 228.9 eV et à 232.0 eV peuvent être attribuées respectivement à Mo 3d_{5/2} et Mo 3d_{3/2} du MoS₂, tandis que le second doublet de faible intensité, situé à 232.9 eV et 235.5 eV doit être attribué à MoO₃. Par contre, à partir de la **Figure III.7b** on peut voir que le doublet S 2p soit S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2} (161,75 eV, 163,0 eV) correspond à MoS₂. Par ailleurs, le pic O1s (**Figure III.7c**) situé à 530.4 eV correspond à l'oxygène lié à un atome de métal, O—M, (M = Mo et In). Les autres contributions situées à 532.5 eV et à 533 eV correspondent aux contaminations de la surface à l'air.

Pour récapituler, nous avons réussi à obtenir des couches hybrides fines de MoO₃:MoS₂. A ce stade nous avons estimé le ratio moléculaire MoO₃/MoS₂ et nous avons obtenu 0.11% ; c'est-à-dire 90 % de MoS₂ et 10% de MoO₃. Dans nos études préliminaires, lorsqu'une telle couche hybride a été introduite en tant que couche tampon anodique dans les PHJ-OPV, les résultats ont été assez mauvais. En fait, puisque le MoO₃ étant la couche d'extraction des trous, il doit être dominant dans la couche hybride MoO₃:MoS₂. Cette hypothèse a été confirmée par les études préliminaires que nous avons effectuées, dont nous avons conclu que le ratio moléculaire MoO₃/MoS₂ doit être dans les environs de 5.

III.1.3. Effet de la température sur la composition des couches hybrides MoO₃:MoS₂

Afin de réduire le pourcentage moléculaire en MoS₂ dans la couche, nous avons modifié les paramètres de sulfuration, ceci en réduisant le temps de sulfuration à 5 min et en diminuant progressivement la température de sulfuration. Les résultats obtenus concernant l'effet de la variation de la température de sulfuration sur la composition des couches minces hybrides de MoO₃:MoS₂ sont représentés dans le **tableau III.2**

Tableau – III.2 : L'effet de la température de sulfuration sur la composition des couches minces (3 nm) hybrides de MoO₃:MoS₂ (Paramètres de sulfuration autres que la température : durée 5 min et pression partielle de soufre $P_S = 10^{-2}$ Pa)

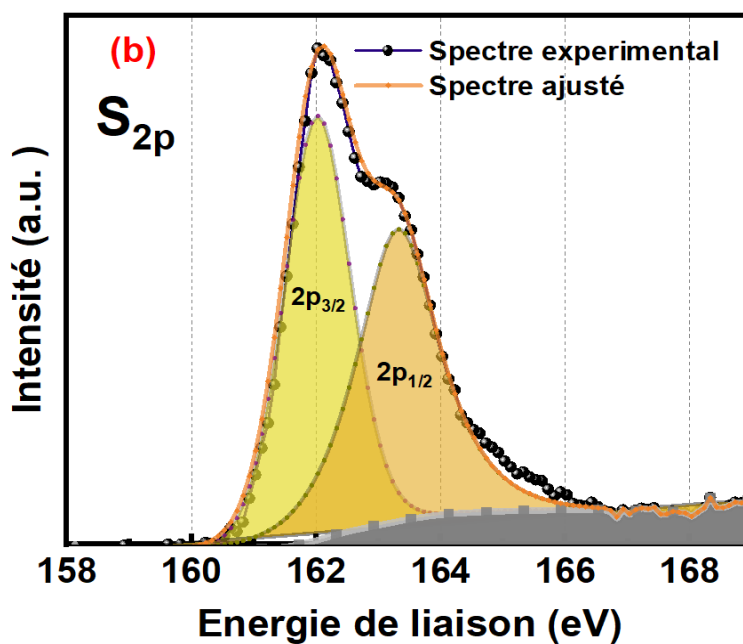
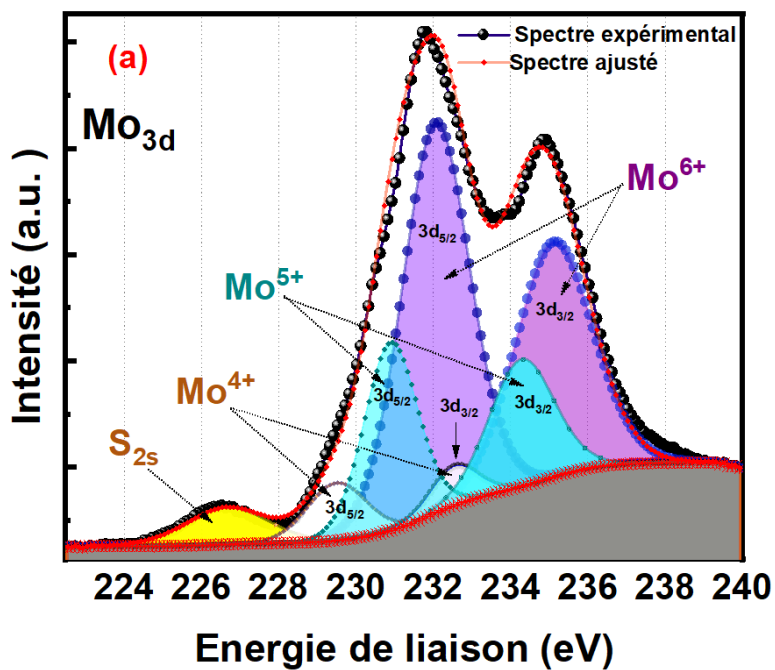
Temperature de recuit (°C)	300	280	250	220	210	190	160
MoS ₂ (%)	90	60	15	8	5	3	1
MoO ₃ (%)	10	40	85	92	95	97	99
Ratio moléculaire MoO ₃ /MoS ₂	0.11	0.66	5.66	11.5	19	32.33	99

N.B. Pour faciliter l'estimation du rapport MoO₃/MoS₂, nous avons additionné les contributions des deux doublets de Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺ dans une seule contribution puisqu'elles appartiennent à la couche de départ de MoO₃. La contribution de MoS₂ correspond seulement à Mo⁴⁺. Nous devons aussi noter que le ratio Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ reste constant quelle que soient les conditions de sulfuration. Cela signifie que la présence de Mo⁵⁺ n'est pas à l'origine de réactions de sulfuration.

La présence de Mo⁵⁺ dans les couches hybrides après la sulfuration constitue un signal positif pour leur application dans les cellules photovoltaïques organiques, parce que, comme nous l'avons discuté dans la partie dédiée à l'état de l'art concernant le MoO₃, la présence de sites vacants (Mo⁵⁺) en oxygène ouvre des états énergétiques dans la bande interdite ce qui contribue à l'augmentation de J_{sc} [7][8].

A partir du tableau III.2, on peut déduire que les couches hybrides qui apparaissent convenables pour application dans les OPVs sont celles qui ont été élaborées dans l'intervalle de températures situées entre 250 °C et 190 °C car elles présentent un ratio moléculaire MoO₃/MoS₂ suffisamment élevé.

Les résultats de l'XPS typiques des couches tampons hybrides MoO₃:MoS₂ après un recuit à 220°C pendant 5 min sont présentés dans la **Figure III.8**.



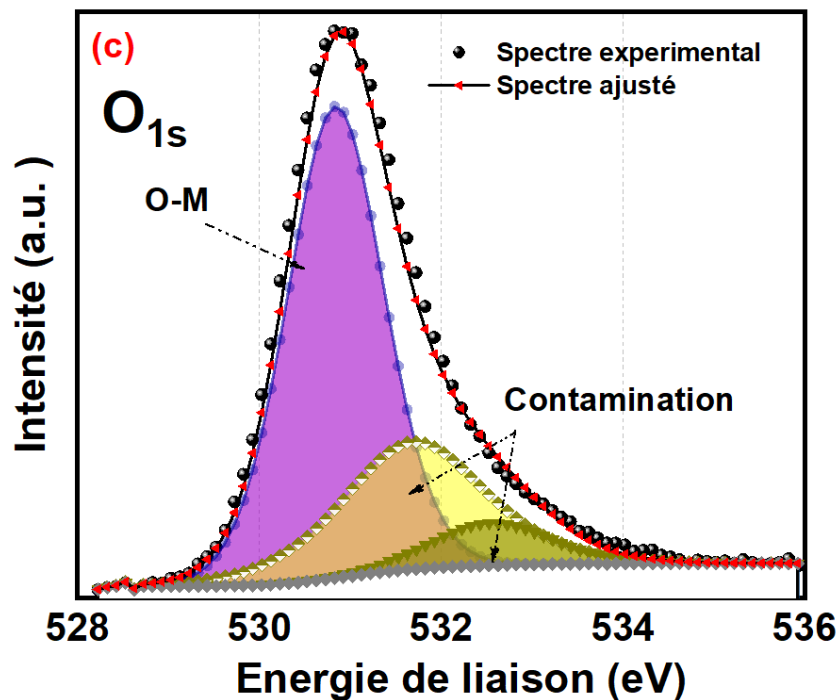


Figure III.8 – Spectre XPS des orbitales Mo_{3d} (a), S_{2p} (b) et O_{1s} (c) de la couche mince hybride $MoO_3:MoS_2$, obtenue à une température de sulfuration de 220 °C, et pendant 5 min.

A partir du spectre de zone de Mo 3d (**Figure III.8a**) nous pouvons remarquer clairement les trois composantes de Mo^{6+} et de Mo^{5+} qui sont attribuées à MoO_3 et aussi Mo^{4+} qui vient de l'environnement chimique de MoS_2 .

Nous pouvons noter que la contribution de MoS_2 est plus faible que celle obtenue dans le cas de sulfuration à 300 °C et pendant 10 min (**Figure III.7a**). D'autre part, comme le montre les **Figures III. 8b et 8c**, le doublet de l'orbitale S 2p peut être attribué à MoS_2 , tandis que la principale contribution de l' O_{1s} correspond à l'oxyde métallique.

III.2. Propriétés morphologiques des couches minces hybrides $MoO_3:MoS_2$

Nous avons ensuite analysé la morphologie de l'échantillon typique sulfurisé à une température de 220 °C et pendant une période de 5 min via l'utilisation de la microscopie à force atomique. L'image obtenue est représentée dans la **Figure III.9**.

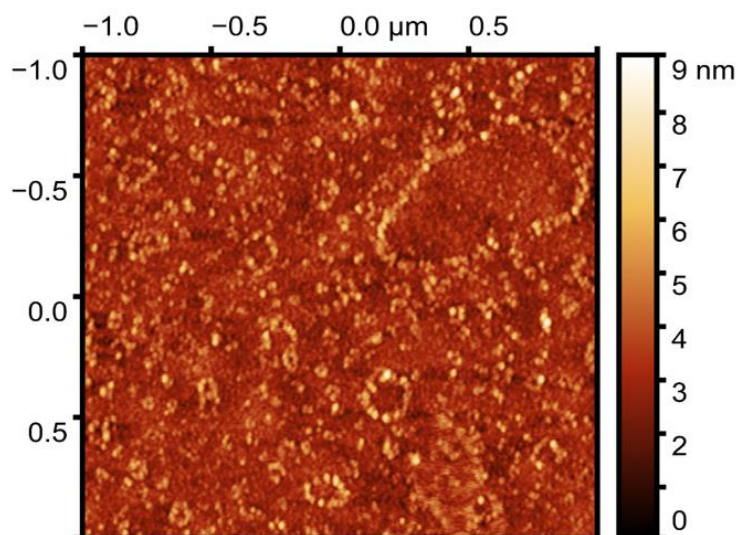


Figure III.9 – Image AFM de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ obtenue après sulfuration à $220\text{ }^\circ\text{C}$ et pendant 5 min.

D'après cette image, nous pouvons remarquer clairement la présence de nombreux petits grains qui sont distribués uniformément sur toute la surface de l'échantillon. Quelques grains semblent former de petits cercles probablement induits par quelques petites inhomogénéités présentes à la surface des couches. L'estimation de la RMS de cette couche a donné une valeur d'environ 1 nm. Cette valeur de la rugosité correspond bien à la rugosité de l'ITO. Cela signifie que la couche tampon hybride d'épaisseur 3 nm ne modifie pas significativement la morphologie de l'anode des OPVs. De plus, une couche tampon de faible rugosité est favorable pour utilisation dans les OPVs car la faible rugosité déminue les courants de fuite.

Puisque nous avons vu que les films obtenus de MoS_2 purs après sulfuration présentent quelques perturbations (des lignes) (**Figure III.3b**), nous avons procédé à une visualisation par le MEB des couches hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ sulfurisées pendant 5 min à $220\text{ }^\circ\text{C}$ et $330\text{ }^\circ\text{C}$. Les images obtenues sont présentées dans la **Figure III.10**. Comme on peut le remarquer sur la **Figure III.10a** qui correspond à la couche sulfurisé à $220\text{ }^\circ\text{C}$ que le film est homogène, son aspect est similaire à celui montré sur l'image AFM (**Figure III.9**), avec de petits grains qui apparaissent parfois sous forme de pseudo-cercles. Pourtant, pour les couches sulfurisées à $300\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure III.10b**), on peut remarquer clairement des lignes distribuées sur toute la surface de la couche. Cette différence des

propriétés morphologiques peut être attribués à la différence de la température de sulfuration qui n'est que 220 °C pour les couches tampons hybrides qui présentent un ratio moléculaire MoO₃/MoS₂ élevé (11.5%), alors qu'elle était de 300 °C dans le cas du film qui présente un ratio moléculaire faible (0.11%).

Donc, on peut conclure que l'utilisation des températures de sulfuration faibles permet de minimiser l'effet induit par la différence du coefficient de la dilatation thermique entre le substrat et la couche, ce qui permet d'éviter l'apparition des perturbations dans les films.

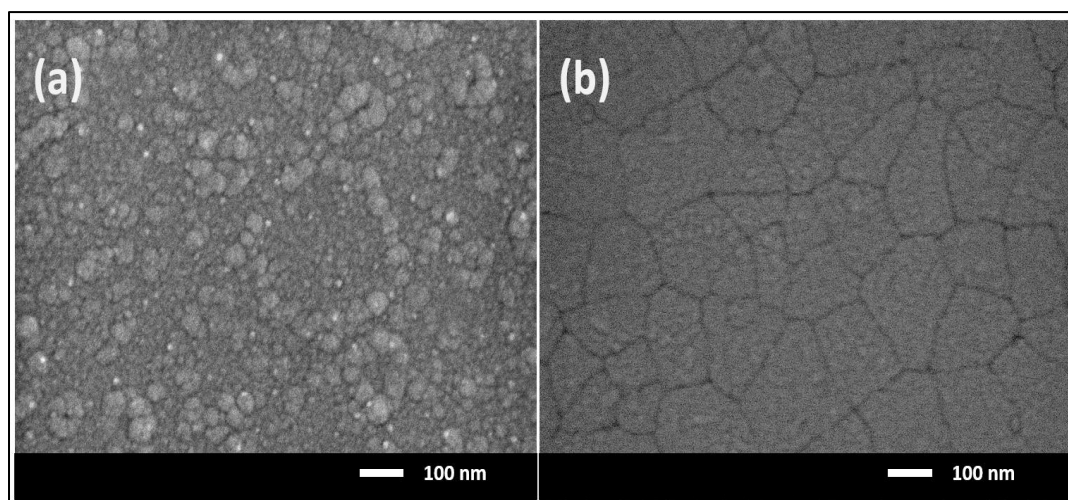


Figure III. 10– Visualisation MEB d'un film de MoO₃ sulfuré pendant 5 min à 220 °C (a) et 300 °C (b)

Après avoir obtenu des couches hybrides de MoO₃:MoS₂ avec de faibles pourcentages en MoS₂ à des températures relativement faibles, avec une bonne homogénéité et une faible rugosité de surface. Nous supposons qu'elles vont être convenables pour application comme couches tampons anodiques dans les OPVs.

La section suivante va être dédiée à la présentation des résultats de leurs applications dans les cellules photovoltaïques organiques planaires à base des hétérojonctions : AlPcCl/C₆₀ et α -6T/C₆₀.

IV. Applications des couches tampons anodiques hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

Les cellules photovoltaïques organiques que nous avons choisi pour application des couches tampons anodiques hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ sont :

- ITO/Couche tampon/AlPcCl/ C_{60} /Alq3/Al
- ITO/Couche tampon/ α -6T/ C_{60} /Alq3/Al

IV.1. Application dans la cellule à base de l'hétérojonction AlPcCl/ C_{60}

Nous devons signaler au lecteur que nous avons commencé par utiliser les couches tampons hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dans la cellule AlPcCl/ C_{60} parce que cette dernière représente une des cellules référence de notre laboratoire. Elle a été largement optimisée de la part A. Mohammed-Krarroubik et *al.* [9].

Après avoir sulfurisé les échantillons de ITO(décapé)/ MoO_3 sous différentes températures (190, 210, 220, ou 250 °C), nous les avons introduits dans l'évaporateur sous vide dédié au dépôt des cellules. Pour chaque cycle de dépôt, nous avons introduit comme référence des échantillons sans couches tampons anodiques.

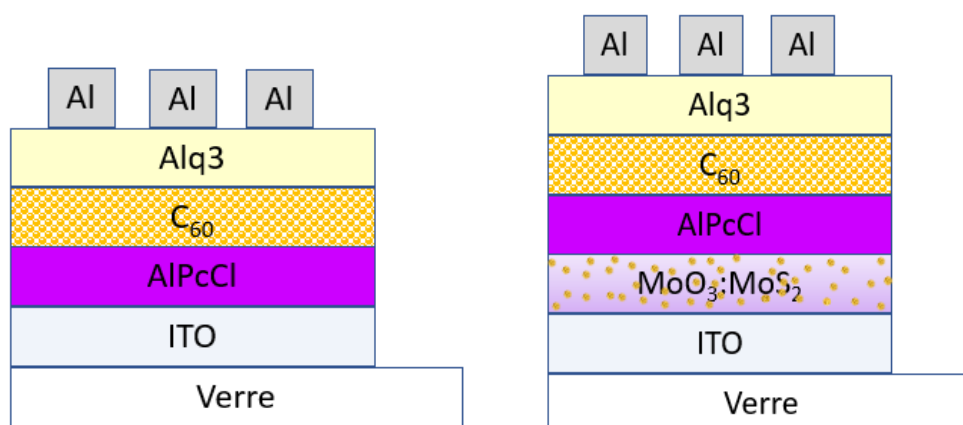


Figure III. 11– Illustration des structures de cellules AlPcCl/ C_{60} sans et avec couche tampon anodique hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$

IV.1.1. Résultats de la caractérisation électrique (J-V)

Les caractéristiques J-V typiques sont présentées dans la **Figure III.12**, tandis que les résultats de de l'effet du ratio moléculaire $\text{MoO}_3/\text{MoS}_2$ sur la variation des paramètres photovoltaïques des cellules sont résumés dans le **tableau III.3**.

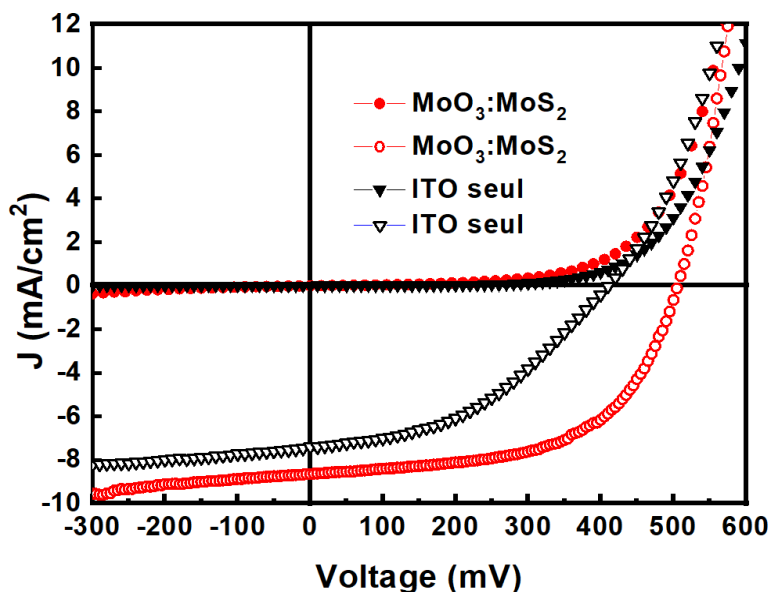


Figure III.12– Caractéristiques J-V dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 des cellules photovoltaïques organiques AlPcCl/C₆₀ sans couche tampon anodique et avec couche tampon hybride MoO₃:MoS₂ (5% en MoS₂) (à l'obscurité les symboles sont remplis et sous illumination les symboles sont vides).

Tableau III.3– Variation des paramètres photovoltaïques des cellules à base de AlPcCl/C₆₀ avec la variation de pourcentage en MoS₂ dans la couche tampon hybride MoO₃:MoS₂

MoO ₃ (%)	Mo ⁵⁺ (%)	MoS ₂ (%)	T _s (°C)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
64	33	3	190	0.61	6.86	52	2.19
65	30	5	210	0.50	8.66	57	2.49
62	30	8	220	0.40	7.94	50	1.59
58	28	14	250	0.38	7.77	48	1.43
ITO seul				0.41	7.41	42	1.29

D'après la **Figure III.12** et le **tableau III.3**, on peut remarquer que la présence de la couche tampon hybride améliore les performances de la cellule. Sans couche tampon hybride la caractéristique J-V est de forme 'S', ce qui est due au désaccord entre l'HOMO de AlPcCl (-5.35 eV) et le travail de sortie de l'ITO (-4.7 eV) ce qui induit à une barrière de potentiel à l'interface [10].

D'autre part, avec l'insertion de la couche tampon $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, les paramètres des cellules, J_{sc} et FF sont améliorés, cela se traduit par un rendement presque le double de celui obtenu sans couche tampon.

Le **tableau III.3** montre que les performances des cellules dépendent de manière significative du ratio moléculaire de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$. Les performances des OPVs augmentent avec l'augmentation de la concentration en MoS_2 , néanmoins, il y a une saturation rapide de cet effet et, au-delà de 5% en MoS_2 , les performances des cellules se dégradent rapidement. J_{sc} et FF diminuent au-delà de cette concentration critique en MoS_2 . En ce qui concerne la tension de circuit ouvert, l'introduction de la couche tampon hybride de 3% en MoS_2 augmente considérablement sa valeur en raison de l'amélioration de l'interface ITO/AlPcCl. Néanmoins, la V_{oc} diminue systématiquement lorsque le pourcentage en MoS_2 augmente. Ce comportement limite l'effet positif de la présence de MoS_2 dans la couche tampon hybride. Cet effet sera discuté plus tard.

IV.1.2. Résultats de la caractérisation structurale

Pour étudier l'effet de la couche tampon hybride sur la croissance du matériau donneur d'AlPcCl, nous avons déposé une couche d'AlPcCl (26 nm) sur de l'ITO tout seul et sur ITO/ $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, nous avons utilisé la couche hybride qui contient le pourcentage optimum en MoS_2 (5%).

Les résultats de la diffraction des rayons X sont représentés dans la **Figure III.13**.

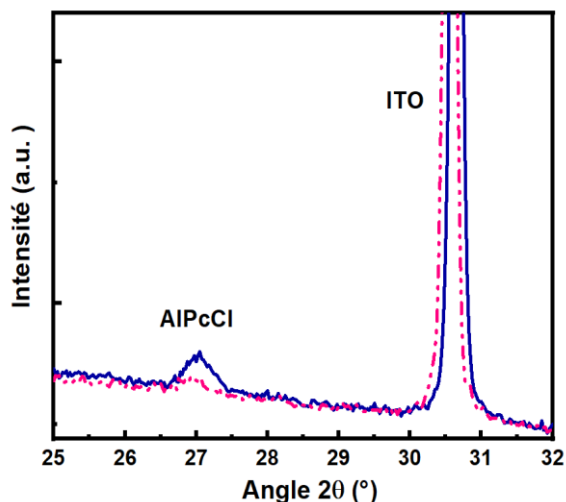


Figure III.13– Diagramme de diffraction des rayons X de la couche d’AIPcCl de 26 nm d’épaisseur déposée sur ITO tout seul (la ligne discontinue) et sur ITO/MoO₃:MoS₂ (la ligne continue).

D’après cette figure, on peut voir que la présence de la couche hybride MoO₃:MoS₂ améliore sensiblement la cristallinité de l’AIPcCl. Comme il est connu que l’amélioration de la cristallinité participe à l’amélioration de la mobilité de transport de charge, ce qui justifie l’augmentation considérable de J_{sc} et de FF.

IV.2. Application dans la cellule à base de l’hétérojonction α -6T/C₆₀

Dans cette section nous allons tester la couche tampon hybride MoO₃:MoS₂ dans les cellules ayant pour base l’hétérojonction α -6T/C₆₀.

Nous n’avons testé que la couche MoO₃:MoS₂ qui présente un pourcentage en MoS₂ de 5%, puisque ce pourcentage a permis d’obtenir de bonnes performances dans la cellule d’AIPcCl/C₆₀. De plus, comme il est indiqué dans les diagrammes énergétiques, la valeur de l’HOMO de α -6T peu différente de celle de l’AIPcCl ce qui permet d’espérer une amélioration des performances des cellules basées sur l’hétérojonction α -6T/C₆₀ en utilisant la couche tampon MoO₃:MoS₂ contenant 5% en MoS₂.

Afin de comprendre l’effet de cette couche sur les performances de la cellule, nous avons aussi réalisé d’autres cellules avec les couches tampons : MoO₃ et MoS₂ et nous avons comparé les résultats obtenus avec les résultats des cellules sans couche tampon à savoir l’ITO seul.

La structure des cellules est la suivante : ITO (100 nm)/Couche tampon/ α -6T (20 nm)/C₆₀ (45 nm)/Alq3 (9nm)/Al. Les illustrations des structures de toutes les cellules réalisées sont présentées dans la **Figure III.14**.

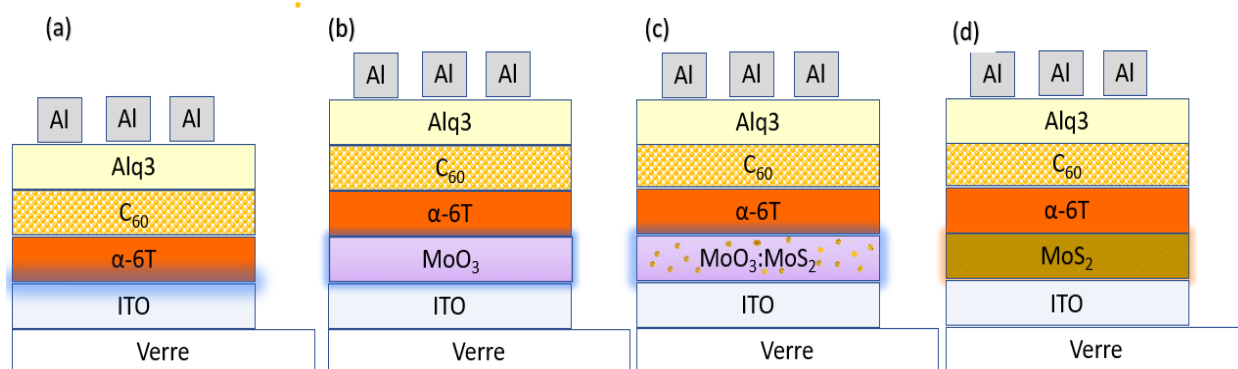


Figure III. 14– Illustration des structures des cellules à base de l’hétérojonction α -6T/C₆₀ sans (a) et avec les différentes couches tampons anodiques ; MoO₃ (b), MoO₃:MoS₂ (5% en MoS₂) (c) et MoS₂ (d).

IV.2.1. Résultats de la caractérisation électrique J-V

Les caractéristiques J-V des cellules à base de l’hétérojonction α -6T/C₆₀ sans et avec les différentes couches tampons MoO₃, MoO₃:MoS₂ et MoS₂ sont représentées dans la **Figure III.15**. Quant aux paramètres photovoltaïques correspondants, ils sont résumés dans le **Tableau III.4**.

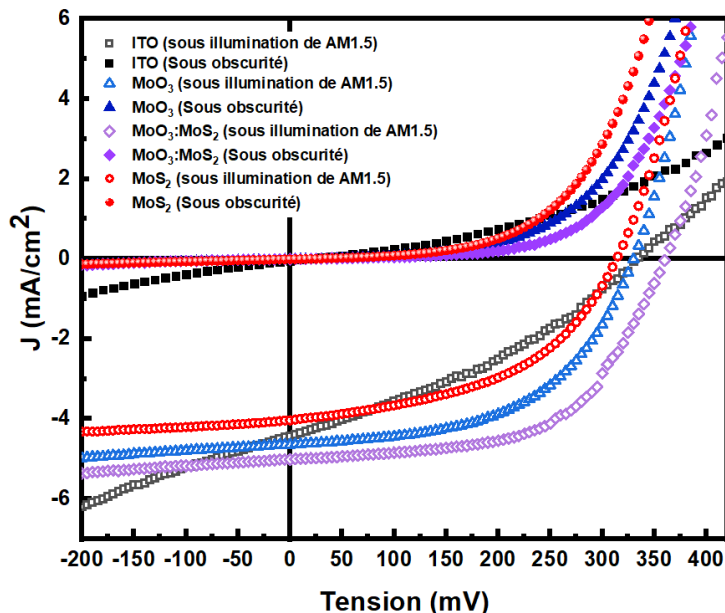


Figure III.15– Caractéristiques J-V dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 des cellules photovoltaïques organiques α -6T/C₆₀ sans et avec les couches tampons anodiques : MoO₃, MoS₂ et la couches hybride MoO₃:MoS₂ (5% en MoS₂).

Tableau III.4– Variation des paramètres photovoltaïques des cellules à base de α -6T/C₆₀ sans et avec les couches tampons anodiques : MoO₃, MoO₃:MoS₂ (5% en MoS₂) et MoS₂.

HTL	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
ITO	0.32	4.40	34.34	0.50
MoO ₃	0.33	4.64	52.68	0.80
MoO ₃ :MoS ₂	0.36	5.00	56.92	1.03
MoS ₂	0.31	4.01	47.44	0.60

Comme on peut le voir sur la **Figure III.15** la caractéristique J-V de la cellule α -6T/C₆₀ sans couche tampon présente une forme de type 'S' ceci peut être justifié par la présence d'une barrière de l'énergie à l'interface ITO/ α -6T (le travail de sortie de l'ITO (\sim 4.7 eV) et le niveau HOMO de α -6T (5.2 eV)). Comme il est expliqué par le modèle de Mott-Schottky, si W_F est le travail de sortie de l'électrode, nous aurions une barrière d'énergie W_B à l'interface qui s'oppose à la collection de

trous vers l'anode : qui est défini par : $W_B = (W_F - \text{HOMO}_{\text{ED}}) - \Delta$, où, Δ ¹ l'énergie dipolaire créée à l'interface anode/matériau organique [11]. Après l'insertion de la couche tampon de MoO₃, nous avons remarqué une amélioration des performances de la cellule, puisque MoO₃ permet d'aligner les niveaux d'énergies entre le travail de sortie de l'ITO et le niveau HOMO de α -6T. En effet, cet alignement des niveaux énergétiques est assuré via l'accumulation de charges ce qui permet la formation d'un dipôle Δ [12]. Cela justifie l'augmentation remarquable du FF à la valeur de 52.68% avec l'utilisation de la couche tampon de MoO₃.

Quant à l'insertion de la couche tampon hybride MoO₃:MoS₂, les paramètres photovoltaïques de la cellule sont effectivement modifiés. Nous pouvons remarquer une légère augmentation de J_{sc} à une valeur de 5.00 mA/cm². Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet complémentaire de MoS₂ qui possède une structure de bande qui lui permet de bloquer le passage des électrons du matériau donneur vers l'ITO. Ce qui peut être expliqué par une amélioration du contact ohmique à l'interface.

En ce qui concerne l'utilisation de la couche tampon complètement sulfurisée ; c'est-à-dire de MoS₂, nous pouvons remarquer une diminution remarquable de V_{oc} , J_{sc} et de FF. Cela peut être expliqué par le décalage entre le travail de sortie de MoS₂ qui est de l'ordre de 4.36 eV à 4.52 eV [13] et le niveau HOMO de α -6T (5.2 eV).

En bref, on peut dire qu'une couche tampon hybride MoO₃:MoS₂ avec un pourcentage faible en MoS₂ de 5% permet d'améliorer les performances des deux cellules α -6T/C₆₀ et AlPcCl/C₆₀. Néanmoins, malgré l'amélioration légère des performances de la cellule à base de l'hétérojonction α -6T/C₆₀, nous avons obtenu une perte considérable dans la V_{oc} 0.36 V vs. 0.90 V de la V_{oc} théorique.

IV.2.2. Résultats de la caractérisation structurale de α -6T

Pour comprendre l'effet de la couche tampon hybride MoO₃:MoS₂ sur les propriétés structurales de α -6T, nous avons caractérisé les échantillons de ITO/ α -6T et ITO/MoO₃:MoS₂/ α -6T par la DRX. Les diffractogrammes obtenus sont représentés dans la **Figure III.16**.

¹ Le terme Δ est ajouté après modification de modèle de Mott-Schottky [11]

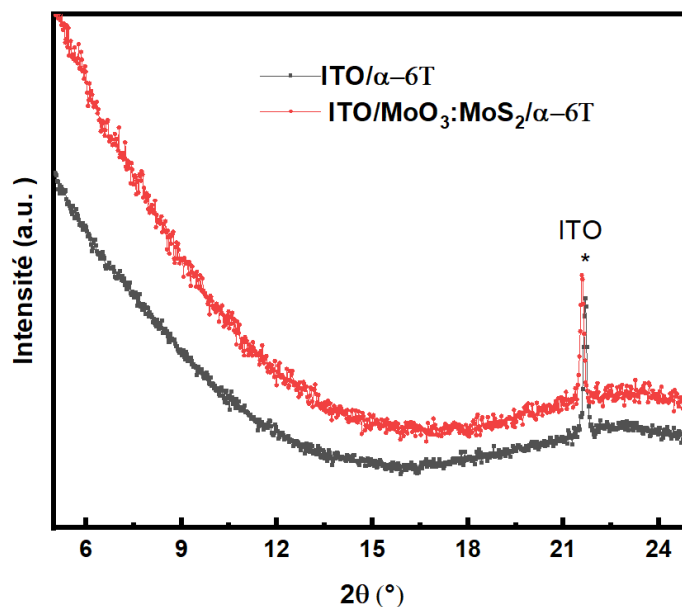


Figure III.16– Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de α -6T de 20 nm d'épaisseur déposée sur ITO tout seul et sur ITO/MoO₃:MoS₂

Comme on peut clairement le voir sur cette figure que les diffractogrammes des deux échantillons ITO/ α -6T et de ITO/MoO₃:MoS₂/ α -6T présentent une structure amorphe de α -6T. On peut dire que la couche tampon hybride n'a pas influencé le mode de croissance de α -6T. Comme nous le savons, qu'une structure ordonnée influence positivement les propriétés du matériau donneur et il se trouve que α -6T présente des propriétés anisotropes suivant son orientation moléculaires, propriétés qui ne sont pas mises en valeur par la couche tampon MoO₃:MoS₂.

V. Discussion

Dans cette étude, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des couches minces pures de MoS₂ à partir des couches minces de MoO₃ et ceci pour une durée très courte de traitement thermique soit de 5 à 10 min et sous des températures relativement basses en utilisant la technique RTA-CVD. En effet, la technique CVD a été déjà utilisée pour la synthèse de MoS₂, les couches minces de départ étaient souvent des couches de Mo déposées par évaporation via l'utilisation d'un faisceau d'électrons [14][15]. Dans ce cas il est nécessaire d'utiliser des températures très élevées (750 °C) pour obtenir des couches minces homogènes de MoS₂. Ceci est en bon accord avec les travaux de notre équipe qui ont montré qu'une température de 500°C est nécessaire pour synthétiser des couches homogènes de MoS₂ à partir des couches de Mo [1] D'autre part, dans plusieurs autres

études, il a été montré qu'il est possible d'obtenir de MoS₂ à partir de la sulfuration des couches de MoO₃ [16][17]. Par exemple, à partir de films minces de MoO₃, d'une épaisseur de 5 nm et 90 nm, déposés par pulvérisation cathodique réactive, des films minces de MoS₂ ont été synthétisés par CVD, mais avec des températures de recuit entre 400°C et 550°C pendant 1h et 850°C pendant 15 min [18]. D'autres méthodes ont proposé des températures d'environ 200°C pour synthétiser de MoS₂ par la technique hydrothermique mais le processus de synthèse demande 24h pour qu'il soit efficace [19].

Néanmoins, comme nous l'avons montré lors du présent travail, il est possible de synthétiser des couches minces homogènes de MoS₂ sous des températures modérées, $T \approx 340$ °C et pendant une durée de 10 min. Nous avons aussi montré qu'il est possible de synthétiser des couches hybrides MoO₃:MoS₂ de 3 nm d'épaisseur en utilisant des températures entre 300°C et 190°C pour une durée de 5 min. Cela est dû, d'abord, aux dimensions géométriques de notre appareillage RTA-CVD qui assure une courte distance entre le creuset contenant du soufre et les substrats de MoO₃ (4 cm). Ainsi, cette technique nous permet d'obtenir un ratio de pression partielle du soufre $P_{\text{Soufre}}/P_{\text{Oxygène}}$ important $\sim 10^{-2}$ Pa. Ce qui permet d'assurer une présence de la vapeur de soufre pendant toute la durée de processus de sulfuration. La **Figure III.17** présente une illustration qui résume le processus de sulfuration des couches de MoO₃.

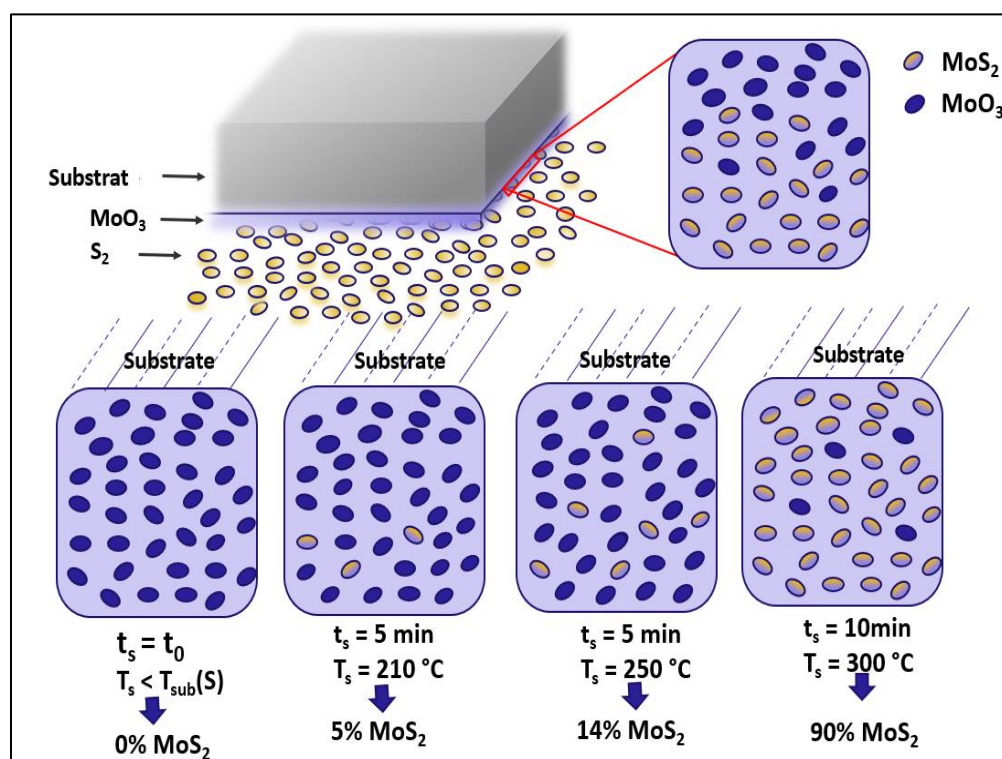


Figure III.17–Illustration de processus de sulfuration des couches de MoO_3 (T_{sub} est la température de sublimation du soufre et T_s est la température de sulfuration)

On ce qui concerne l'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques organiques planaires à base de $\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$ et $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ en utilisant la couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, elle peut être justifiée en regardant plus précisément certaines propriétés spécifiques de MoO_3 et de MoS_2 . En effet, les couches minces de MoO_3 déposées par sublimation sous vide sont déficientes en oxygène, ce qui leur procure le caractère d'un semi-conducteur de type n avec un travail de sortie entre 5.9 et 5.3 eV [20][21]. Pour autant, comme nous l'avons évoqué, quoique MoO_3 soit un bon collecteur de trous, sa structure de bande ne lui permet pas de bloquer les électrons (bande de conduction est de 4.93 eV et la bande de valence est de 8.49 eV) pour minimiser les courants de fuites [23][4][22]. En plus, il est résistif ($10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [24]). Toutes ces raisons se rejoignent pour confirmer que les rendement des cellules photovoltaïques organiques pourraient être améliorées si une couche bloqueuse d'électrons avec une bonne conductivité est ajouté à la couche tampon anodique de MoO_3 . Comme nous l'avons discuté le MoS_2 possède des niveaux énergétiques qui lui donnent la capacité de bloquer les électrons [4][25][26].

Ceci fait que, comme nous avons vu, l'insertion de la couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ améliore les performances de la cellules à base de $\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$. Néanmoins, cet effet de la couches hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ s'oppose rapidement à l'amélioration de rendement de la cellule lorsque la concentration en MoS_2 est supérieur à 5%. Afin de comprendre ce comportement, nous avons procédé aux mesures des travaux de sortie des couches de MoO_3 , MoS_2 et de la couche hybride typique de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ en utilisant la technique PESA décrite dans le chapitre II. Pour MoO_3 nous avons trouvé $W_{F-\text{MoO}_3} = 5.31$ eV, comme nous l'avons dit, la valeur de W_F de MoO_3 change avec les conditions d'analyse. Une valeur de 6.86 eV a été obtenu quand les mesures ont été effectués sous un vide très poussé [22][27]. Il a été démontré que cette valeur peut diminuer de 1 eV en fonction du vide résiduel [20]. On peut donc considérer que la valeur mesurée correspond à la valeur attendue. On ce qui concerne le MoS_2 , nous avons trouvé une valeur de $W_{F\text{MoS}_2} = 4.95$ eV. En comparaison avec les études antérieures, qui présentent des valeurs de ~ 4.5 eV [25], cette valeur est élevée, cela peut être dû à la présence des états d'oxydation partielle de Mo car nous n'avons pas pu effectuer les mesures de PESA immédiatement après la sulfuration de la couche de MoO_3 .

Dans le cas de la couche de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ obtenue après une sulfuration à 220°C et pendant 5 min et qui présente un pourcentage de 5% en MoS_2 , son travail de sortie est de $W_{\text{F MoO}_3:\text{MoS}_2} = 5.13 \text{ eV}$, cela signifie que lorsque le pourcentage de MoS_2 augmente la valeur de travail de sortie diminue lentement. Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes qui montrent que la présence des états d'oxydation de Mo^{6+} et Mo^{5+} augmente le travail de sortie des couches de MoS_2 [4][28][29].

L'amélioration des performances des cellules peut être justifiée par les valeurs des niveaux HOMO d'AlPcCl et de $\alpha\text{-6T}$ qui sont de 5.35 eV et 5.2 eV respectivement en bon accord avec le travail de sortie de MoO_3 et par la présence modérée en MoS_2 qui a participé à l'augmentation de la conductivité de la couche hybride et de sa capacité de bloquer les électrons. Cela explique l'amélioration observée dans le J_{sc} et le FF des deux cellules.

VI. Conclusion

Pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques organiques en utilisant une couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ nous avons proposé dans cette étude de contrôler simplement la composition de cette couche hybride en utilisant la technique originale de sulfuration RTA-CVD d'un film mince de MoO_3 . Les couches minces de MoO_3 ont été déposées par sublimation sous vide, ce qui signifie qu'elles sont déficientes en oxygène. Ensuite, elles ont été sulfurisées par recuit thermique sous vide sous pression partielle de soufre. D'abord, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des films de MoS_2 par la sulfuration des couches de MoO_3 épaisses (20 – 25 nm) et par traitement thermique à 320°C pendant 10 min. Les films de MoS_2 purs ont été obtenus à 380°C . Ces résultats montrent le potentiel de notre technique RTA-CVD pour synthétiser des couches de MoS_2 et de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ sous des températures relativement basses. Par la suite nous avons procédé à la sulfuration partielle des couches minces de MoO_3 (3 nm) pour obtenir des couches hybrides de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ pour cumuler les avantages des deux matériaux ; MoO_3 comme une couche de collection de trous et MoS_2 comme couche bloqueuses d'électrons. L'application des couches tampons anodiques hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dans la cellule AlPcCl/ C_{60} montre qu'il y a une saturation rapide de l'effet positif de MoS_2 pour un pourcentage de 5%. Au-delà de ce pourcentage, les performances de la cellule se dégradent. Ceci a été expliqué par la diminution de travail de sortie de la couche hybride avec l'augmentation du pourcentage de MoS_2 .

Par conséquent, il est nécessaire d'obtenir un meilleur compromis entre les avantages et les inconvénients de la présence de MoS₂ dans la couche tampon anodique hybride MoO₃:MoS₂.

L'application de la couche hybride contenant 5% de MoS₂ dans la cellule α -6T/C₆₀ a permis d'obtenir une amélioration en terme de J_{sc} et de FF.

Pour aller plus loin dans l'étude de l'effet des couches tampons hybrides sur les performance de la cellule à base de α -6T/C₆₀, il est donc souhaitable de tester une couche susceptible de changer le mode de croissance de α -6T, ce qui va faire l'objet du chapitre suivant.

VI. Références bibliographiques

- [1] H. Hadouda, *et al.*, “MoS₂ thin film synthesis by soft sulfurization of a molybdenum layer”, *Materials Chemistry and Physics* 42 (1995) 291-297. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(96\)80017-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(96)80017-4)
- [2] L. Gitti *et al.* “Solution-processed anodes from layer-structure materials for high-efficiency polymer light-emitting diodes”, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 19, 5998–6007. <https://doi.org/10.1021/ja020913o>
- [3] C.B. Roxlo, *et al.* “Bulk and Surface optical absorption in molybdenum disulfide”, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 5 Issue 4 July 1987, pp. 555-557.
- [4] P. Qin, *et al.* “In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 8, pp. 2742–2756, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3TA13579A>
- [5] M. Shanmugam, *et al.* “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 207890, pp. 10715–10722, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TC02043C>
- [6] H. Hadouda, *et al.* “Physicochemical characterization of MoS₂ films obtained by solid state reaction between the constituents of a multilayer Mo/S.../Mo/S structure”, *Mater. Sciences & Engineering B45* (1997) 9-16. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)02011-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)02011-9)
- [7] S.Y. Chiam, *et al.* “Enhanced extraction rates through gap states of molybdenum oxide anode buffer”, *Energy Mater. Sol. Cells* 99 (2012) 197. <https://doi.org/10.1021/jp3114013>
- [8] J.Y. Sun, *et al.* “The effects of MoO₃ treatment on inverted PBDTTT-C:PC₇₁BM solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 109 (2013) 178. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.048>
- [9] A. Mohammed-Krarroubik, *et al.*, “The Influence of Deposition Rates on Properties of AlPcCl Thin Films and on the Performance of Planar Organic Solar Cells”, *Phys. Status solidi*, vol. 214, no. 12, p. 1700367, Dec. 2017, doi: 10.1002/pssa.201700367
- [10] P. Zamora, *et al.* “New electron donor in planar heterojunction: optimization of the cells efficiency through the choice of the hole extracting layer”, *European Physical Journal Applied Physics* (2020). <https://doi.org/10.1051/epjap/2020190346>
- [11] J. C. Bernède, *et al.* “Influence of the highest occupied molecular orbital energy level of the donor material on the effectiveness of the anode buffer layer in organic solar cells” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 208, no. 8, pp. 1989–1994, 2011, doi :10.1002/pssa.201127047
- [12] S. Y. Park, Y. H. Noh, and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 88, 113503 (2006)

- [13] J.-M. Yun, *et al.* “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>
- [14] Y. Zhan, *et al.* “Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on SiO₂ substrate”, *Small* 2012, 8, 966-971. <https://doi.org/10.1002/sml.201102654>
- [15] M. Shanmugam, *et al.* “Layered semiconductor molybdenum disulfide nano membrane based Schottky-barrier solar cells”, *Nanoscale*, 2012, 4, 7399-7405, <https://doi.org/10.1039/C2NR32394J>
- [16] Y.-C. Lin, *et al.* “Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization”, *Nanoscale*. 4 (2012) 6637, <https://doi.org/10.1039/c2nr31833d>.
- [17] M. Španková, *et al.* “Influence of precursor thin-film quality on the structural properties of large-area MoS₂ films grown by sulfurization of MoO₃ on c-sapphire” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 540, no. October 2020, pp. 1–6, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148240
- [18] A.R. Waite, *et al.* “Tailoring ultra-thin MoS₂ films via post-treatment of solid state precursor phases”, *Thin Solid Films* 2018, 649, 177-186. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.034>
- [19] G. Feng, *et al.* “Synthesis of flower-like MoS₂ nanosheets microspheres by hydrothermal method”, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3476-3>
- [20] Irfan, *et al.* “Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films”, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 243307. <https://doi.org/10.1063/1.3454779>
- [21] L. Cattin, *et al.* “Effect of the Ag deposition rate on the properties of conductive transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayers”. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 117 (2013) 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.026>
- [22] J. Meyer, *et al.* “Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications”, *Adv. Mater* 24 (2012) 5408. <https://doi.org/10.1002/adma.201201630>.
- [23] M. Shanmugam, *et al.* “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 207890, pp. 10715–10722, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TC02043C>.
- [24] L. Cattin, *et al.* “MoO₃ surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultra-thin films”, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034507. <https://doi.org/10.1063/1.3077160>
- [25] J. K. Yun Mun Jin, *et al.* “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*, vol. 1, no. 24, pp. 3777–3783, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3TC30504J>.

-
- [26] D. Bourgeteau, *et al.* “Enhancing the Performances of P3HT:PCBM-MoS₃-Based H₂-Evolving Photocathodes with Interfacial Layers”, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (30) (2015) 16395. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03532>.
- [27] M. Kröger, *et al.* “Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films”, Appl. Phys. Lett. 95, 123301(2009). <https://doi.org/10.1063/1.3231928>.
- [28] F. Martinez-Rojas, *et al.* “Mo(S_xO_y) thin films deposited by electrochemistry for application in organic photovoltaic cells”, Mater. Chem. Phys., vol. 201, pp. 331–338, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.021>
- [29] X. Gu, *et al.*, “A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS₂ nanosheets for efficient organic solar cells”, Adv. Energy Mater., pp. 1–7, 2013. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300549>

Chapitre IV

Etude de l'effet de la couche tampon hybride MoO_3/CuI sur les performances de la cellule basée sur l'hétérojonction $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$

I. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ permet d'améliorer des performances de la cellule binaire $\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$, par contre, les performances de la cellule $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ n'ont pas été suffisamment améliorées, essentiellement parce que nous avons obtenu un grand décalage entre la valeur théorique maximum de V_{oc} et la valeur expérimentale. Peut-être cela est dû à l'inefficacité de la couche tampon anodique hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à améliorer les propriétés structurales de la couche donneuse d'électrons $\alpha\text{-6T}$. Puisque nous savons que $\alpha\text{-6T}$ est un matériau anisotrope, nous allons chercher à utiliser une autre couche tampons anodique hybride qui pourrait changer le mode de croissance de $\alpha\text{-6T}$ afin d'améliorer la mobilité des porteurs de charge, sa morphologie, son absorption optique et par conséquent les paramètres photovoltaïques de la cellule.

Dans ce chapitre nous allons donc nous focaliser sur l'étude de l'amélioration des performances de la cellule $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ en utilisant la couche tampon hybride composée de deux matériaux différents de MoO_3 et de l'iodure de cuivre (CuI). Nous allons comparer les performances de cette cellule utilisant MoO_3/CuI , avec celles des cellules utilisant les couches tampons simples de MoO_3 ou de CuI .

II. Généralités sur l'iodure de cuivre (CuI)

Le CuI est un composé inorganique qui possède trois structures cristallographiques α , β et γ . Le CuI se cristallise dans un système blende ($\gamma\text{-CuI}$) à une température inférieure à 643K. La phase

γ -CuI est la plus stable. La structure de CuI devient ZnS Wurtzite (β -CuI) à une température située entre 643 et 673K, alors que la phase α -CuI de la structure cubique apparaît à une température supérieure à 673K [1][2][3].

Les couches minces de CuI ont été déposées via différentes techniques : par voie humide telle que la pulvérisation chimique et l'électrochimie [4][5], et par voie sèche telle que la sublimation thermique sous vide. Le dépôt de CuI par sublimation sous vide donne des couches de haute qualité qui présentent une rugosité très faible de ~ 2 nm [6].

En ce qui concerne les propriétés électroniques de la phase γ -CuI, qui présente une stabilité élevée à des températures inférieures à 350°C, c'est un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite mesurée de 3.118 eV [7] dont la conductivité dépend de la présence d'ions iodure en excès.

III. Etat de l'art sur la couche tampon MoO₃/CuI

Le CuI a été beaucoup utilisé dans le domaine de l'électronique organique comme couche interfaciale. Par exemple, il a été utilisé entre l'électrode métallique et le pentacène dans les transistors à effet de champs [35]. Les résultats ont montré une injection efficace de trous due à la diminution de la barrière énergétique entre les deux couches. CuI a été aussi utilisé comme couche tampon anodique dans les cellules photovoltaïques organiques planaires. Par exemple le rendement de la cellule planaire PbPc/C₆₀ est passé de 1.3 à 2.5% lorsque une couche fine de CuI a été insérée à l'interface ITO/PbPc [8]. Et aussi d'autres études ont montré une amélioration de l'absorption optique du matériau donneur ZnPc après l'insertion d'une couche fine de CuI [9].

L'utilisation de MoO₃ seul comme couche tampon anodique dans les OPVs permet une excellente extraction de trous, néanmoins, il ne permet pas de contrôler le mode de croissance ni l'orientation moléculaire du matériau donneur. Le contrôle de l'orientation des molécules de α -6T peut être assuré via différentes techniques : comme un recuit thermique, un chauffage radiatif via l'utilisation d'un faisceau laser ou bien via l'utilisation de sous couches hyper fines [10][11]. Beaucoup d'études ont montré que l'utilisation d'une fine couche de CuI peut contrôler l'orientation des molécules conjuguées π [12][13][36]. De plus, notre équipe a beaucoup travaillé sur ce sujet. Dans une étude il a été montré que l'utilisation de la couche tampon anodique double MoO₃/CuI conduit à une amélioration très intéressante des performances d'une cellule planaire à

base de matériau donneur thiénylènevinylène-triphénylamine avec des groupes dicyanovinylène périphériques (TDCV-TPA) [13]. Dans une autre étude, il a été montré que la cellule à base du matériau oligothiophène donneur d'électron : 5-[2,6-bis(E-2-{3',4'-di-n-hexy [2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl}vinyl)-4H-pyran-4-ylidene] pyrimidine-, 4,6(1H, 3H, 5H) tri-one (TTB) donne de bonnes performances après utilisation de MoO₃/CuI comme couche tampon anodique. Il a été remarqué une augmentation de V_{oc} et de J_{sc}. Ces travaux ont montré que MoO₃ est responsable de la diminution de la barrière de potentiel entre le HOMO du TTB et le travail de sortie de l'ITO, alors que le CuI participe à l'amélioration de J_{sc} via l'amélioration de la conductivité du TTB [14]. Ainsi, beaucoup d'autres études ont montré que l'utilisation de MoO₃/CuI permet une excellente collection de trous grâce à la présence de MoO₃ et l'amélioration de la morphologie de la couche donneuse d'électrons due à la présence du CuI. Dans le même contexte, il a été démontré que l'utilisation de CuI améliore l'absorption optique de différentes phtalocyanines de métaux, telles que le CuPc, le ZnPc et le PbPc via le changement de l'orientation moléculaire vers une orientation spécifique [15][16].

IV. Application de MoO₃/CuI dans la cellule à base de l'hétérojonction α -6T/C₆₀

Pour comprendre l'effet de la double couche tampons anodique MoO₃/CuI sur les performances des cellules binaires à base du cœur actif α -6T/C₆₀, nous avons étudié la cellule ITO (100 nm) / couche tampon/ α -6T (x nm) / C₆₀ (45 nm) /Alq3 (9 nm) / Al (100 nm) avec différentes couches tampons : MoO₃ (4nm), CuI(1.5 nm) et MoO₃ (4 nm)/CuI. Les trois séries de cellules ont été élaborées en utilisant une épaisseur standard de α -6T de 20 nm. En général cette épaisseur est utilisée pour commencer l'optimisation de l'épaisseur du matériau donneur (Nous avons consacré la section V à l'optimisation de la couche de α -6T).

La structure et le diagramme des niveaux d'énergies des différents matériaux de la cellule étudiée sont représentés dans la **Figure IV.1**, Les travaux de sortie de ITO, MoO₃ et de CuI ont été estimé via la technique de la sonde Kelvin $W_{F-ITO} = 4.7$ eV, $W_{F-MoO_3} = 5.3$ eV et $W_{F-CuI} = 5.2$ eV comme décrits dans cette référence [17].

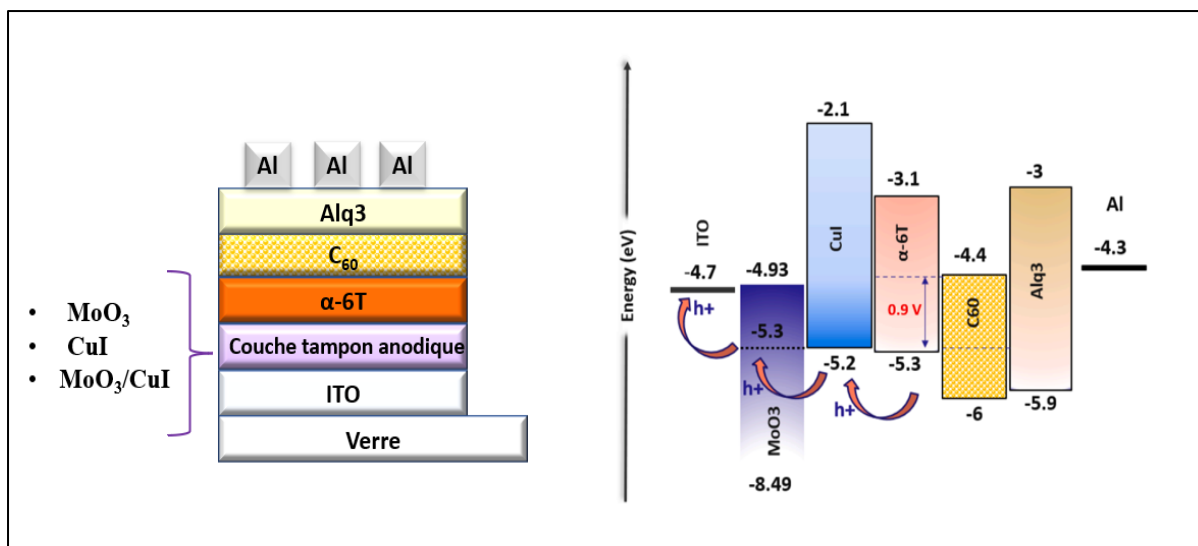


Figure IV.1– A gauche, structure de la cellule étudiée et à droite une représentation du diagramme énergétique de la cellule.

Les caractéristiques J-V des cellules avec les couches tampons MoO_3 et MoO_3/CuI sont représentées dans la **Figure IV.2** et les paramètres photovoltaïques sont regroupés dans le **tableau IV.1**.

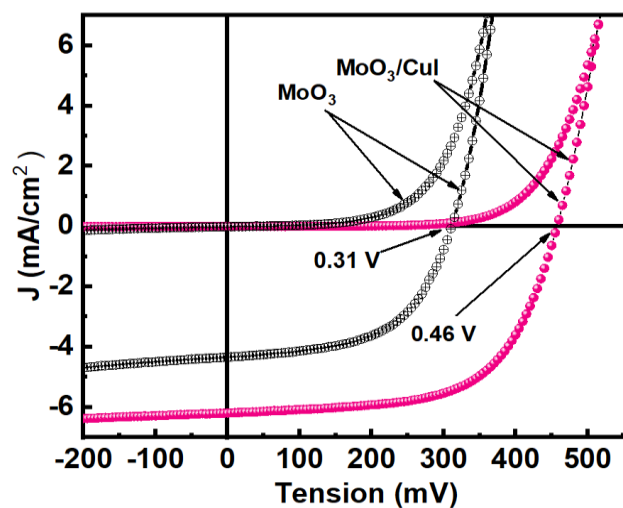


Figure IV.2– Les caractéristiques électriques des cellules $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ avec les couches tampons MoO_3 et MoO_3/CuI

Tableau IV.1– Variation des paramètres photovoltaïques des cellules α -6T/C₆₀ avec différentes couches tampons anodiques : MoO₃, CuI (1.5 nm), MoO₃/CuI (1.5 nm) et MoO₃/CuI (3 nm).

Couche tampon	Épaisseur de CuI (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
MoO ₃	----	0.31 ± 0.04	4.33 ± 0.50	55 ± 3	0.74 ± 0.30
MoO ₃ /CuI	1.5	0.46 ± 0.03	6.19 ± 0.40	61 ± 3	1.74 ± 0.25
MoO ₃ /CuI	3	0.41 ± 0.05	5.99 ± 0.50	54 ± 4	1.33 ± 0.35
CuI	1.5	0.41 ± 0.05	5.80 ± 0.60	44 ± 5	1.06 ± 0.40

A partir de la **Figure IV.2** et le **tableau IV.1**, on peut voir clairement que l'insertion de la couche de CuI conduit à une augmentation considérable de V_{oc} de 0.15 V et de J_{sc} de 1.86 mA/cm² alors que FF croit de 6%. Ceci résulte en une amélioration du rendement de la cellule de 0.75% dans le cas où MoO₃ est utilisé seul et de 1.75% dans le cas de la couche tampon hybride MoO₃/CuI (1.5 nm), soit une augmentation de 57% en rendement.

Dans l'objectif de vérifier précisément l'influence de CuI sur les performances de ces cellules, nous avons augmenté l'épaisseur de CuI à 3 nm dans le cas de la couche hybride MoO₃/CuI et aussi nous avons utilisé la couche CuI seule avec une épaisseur de 1.5 nm. Les paramètres photovoltaïques obtenus sont présentés aussi dans le **Tableau IV.1**. L'augmentation de l'épaisseur de CuI à 3 nm entraîne une diminution importante du facteur de forme de 61% à 54%. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la rugosité de surface de CuI due à l'augmentation de son épaisseur. Une telle augmentation de rugosité de surface induit une augmentation des courants de fuite dans la cellule et donc une diminution de FF. Le même comportement a été observé lors d'une étude de M. Makha et *al.* [14].

De plus, l'utilisation de CuI seul comme couche tampon anodique conduit à une diminution des performances photovoltaïques par rapport à la cellule préparée avec MoO₃/CuI (1.5 nm). Le FF diminue de 61% à 44%, J_{sc} de 6.19 à 5.80 mA/cm² et V_{oc} de 0.46 V à 0.41 V. Par conséquent le rendement de la cellule a diminué de 1.74% à 1.06%. Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation des courants de fuites suite à l'absence de MoO₃. Le même comportement a été antérieurement observé par L. Cattin et *al.* et Makha et *al.* [14][18][19].

V. Optimisation des performance de la cellule α -6T/C₆₀

Après que nous ayons montré que la couche tampon qui donne les résultats optimaux pour la cellule α -6T/C₆₀ est MoO₃/CuI avec 1.5 nm d'épaisseur de CuI, nous avons cherché à améliorer les performances de cette cellule en optimisant les paramètres de dépôt du matériau donneur α -6T. En effet, les paramètres photovoltaïques des cellules dépendent fortement de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt du matériau donneur. A ce propos, nous avons utilisé trois vitesses de dépôt ; 0.03-0.04 nm/s (faible), 0.04-0.06 nm/s (moyenne) et 0.06-0.08 nm/s (rapide) et différentes épaisseurs 18, 22, et 24 nm. Ces paramètres ont été contrôlés *in-situ* via l'utilisation d'une microbalance à quartz calibré.

V.1. Effet de la vitesse de dépôt

Nous avons caractérisé les différents échantillons "ITO/MoO₃/CuI/ α -6T" déposés à différentes vitesses par la microscopie électronique à balayage puis nous les avons analysées par le spectrophotomètre UV-Vis. Les images MEB obtenues sont présentées dans la **Figure IV.3**. Comme on peut le voir sur cette figure, tous les échantillons présentent une texture en forme de bâtonnets uniformes répartis sur toutes les surfaces balayées. A partir des observations préliminaires, on peut dire qu'il n'y a pas de modification significative des propriétés morphologiques de α -6T. Néanmoins, on peut remarquer sur les images avec des grossissements élevés une augmentation du diamètre des bâtonnets, ainsi qu'une multiplication des interconnexions entre les bâtonnets dans le cas du α -6T déposé à une vitesse de 0.04 – 0.06 nm/s.

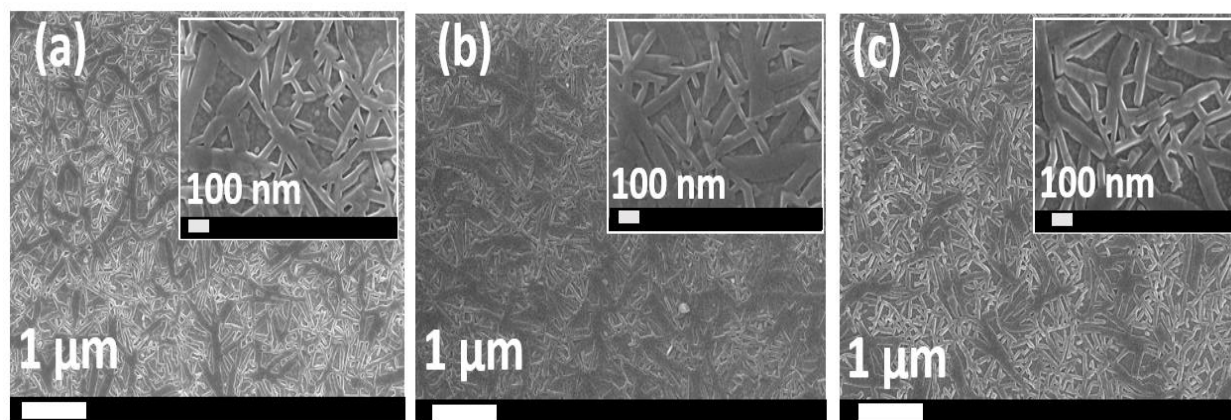


Figure IV.3– Images MEB de α -6T déposé par différentes vitesses de dépôts : (a) 0.01-0.03 nm/s), (b) 0.04 – 0.06 nm/s et 0.06-0.08 nm/s. Les images intérieures sont avec des grossissements élevés (X 100.000).

La **Figure IV.4** présente les résultats de l'analyse de l'absorption optique des échantillons de MoO₃/CuI/ α -6T déposés à différentes vitesses de dépôt. D'après cette figure on peut remarquer que la couche de α -6T déposée avec une vitesse de 0.06-0.08 nm/s montre une petite augmentation en absorption de 3.5% entre 400 nm et 520 nm et un léger élargissement du spectre vers le rouge. Cet élargissement vers le rouge peut être expliquer par l'augmentation de diamètres des bâtonnets de α -6T et de leurs interconnexions observées dans les images MEB pour une vitesse moyenne de 0.04-0.06 nm/s.

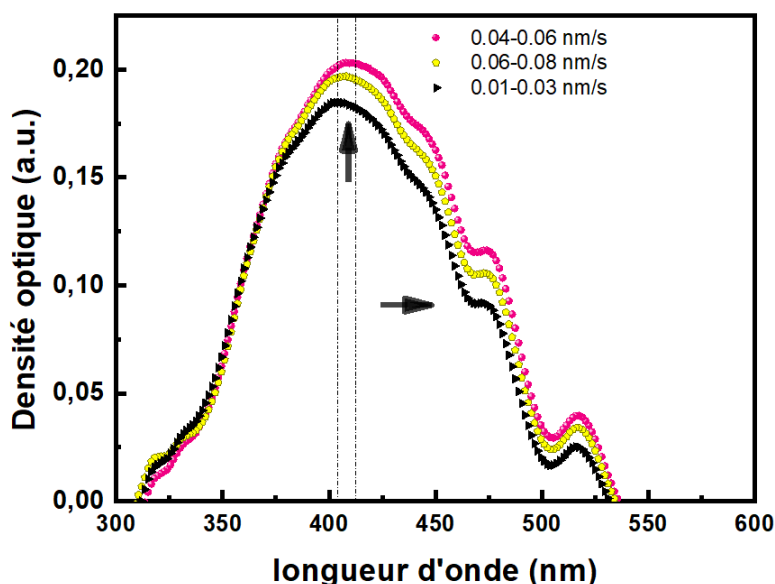


Figure IV.4– Spectres d'absorption de la couches de α -6T déposées par différentes vitesses de dépôt : 0.01 – 0.03 nm/s, 0.04 – 0.06 nm/s, et 0.06 – 0.08 nm/s.

V.2. Optimisation de l'épaisseur de α -6T

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche donneuse d'électrons α -6T sur les performances de la cellule ITO/MoO₃/CuI(1.5nm)/ α -6T (x nm) /C₆₀(45 nm) /Alq₃(9 nm)/Al. Nous avons utilisés trois épaisseurs : x = 18, 22 et 24 nm. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau V. 2**. Comme prévu, les paramètres photovoltaïques des cellules sont influencés par l'augmentation de l'épaisseur de α -6T. Nous avons observé une augmentation de V_{oc} et de J_{sc} en

augmentant l'épaisseur à 22 nm. Cependant, 24 nm d'épaisseur de α -6T, les deux paramètres : V_{oc} et J_{sc} diminuent. Il peut être remarqué que FF diminue lorsque l'épaisseur de α -6T augmente. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de probabilité de la recombinaison des excitons due à l'augmentation de la résistance série avec l'augmentation de l'épaisseur du matériau donneur. En effet, les faibles longueurs de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs organiques nous obligent à réduire l'épaisseur du matériau donneur pour éviter la perte de charges par recombinaison. De plus, cette épaisseur est encore limitée par la faible mobilité des porteurs de charge [20]

Tableau IV.2–Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule α -6T/ C_{60} avec l'augmentation de l'épaisseur de α -6T de 18 nm à 24 nm

Couche tampon	α -6T (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
MoO ₃ /CuI(1.5 nm)	18	0.43 ± 0.04	3.40 ± 0.50	63 ± 4	0.93 ± 0.30
	20	0.46 ± 0.03	6.19 ± 0.40	61 ± 3	1.74 ± 0.25
	22	0.50 ± 0.03	6.10 ± 0.35	58 ± 4	1.77 ± 0.25
	24	0.46 ± 0.03	5.44 ± 0.45	55 ± 5	1.38 ± 0.30
MoO ₃	22	0.31 ± 0.04	4.25 ± 0.5	56 ± 3	0.74 ± 0.30

Ensuite, nous avons procédé à quelques caractérisations spécifiques pour comprendre pourquoi la couche tampons MoO₃/CuI (1.5 nm) provoque une telle amélioration des paramètres PV de la cellule par rapport à la cellule avec MoO₃ seul. Nous avons déposé des couches minces α -6T sur MoO₃ et sur MoO₃/CuI (1.5 nm), et nous avons caractérisé ces échantillons par la diffraction de rayon X, par spectrophotométrie UV-Vis et par les microscopies MEB et AFM.

V.3. Etude structurale par la diffraction des rayons-X

La **Figure IV.5** présente les diffractogrammes des deux échantillons : ITO/MoO₃/ α -6T(22 nm) et ITO/MoO₃/CuI(1.5 nm)/ α -6T(22 nm). Comme on peut le voir clairement sur cette figure le α -6T déposé sur ITO/MoO₃ présente une structure amorphe, alors que celui déposé sur ITO/MoO₃/CuI présente une structure polycristalline monoclinique, structure justifiée par l'apparition des pics de diffractions. Le pic situé à $2\theta = 20^\circ$ provient du plan (11-2) du polymorphe HT (e.i. polymorphe de haute température) (COD 4001360). L'autre pic qui apparait à $2\theta = 22.7^\circ$ représente le plan

(020) du polymorphe LT (e.i. polymorphe de basse température) de α -6T (COD 7212937). Ces pics indiquent une orientation moléculaire quasi-parallèle au plan du substrat [11].

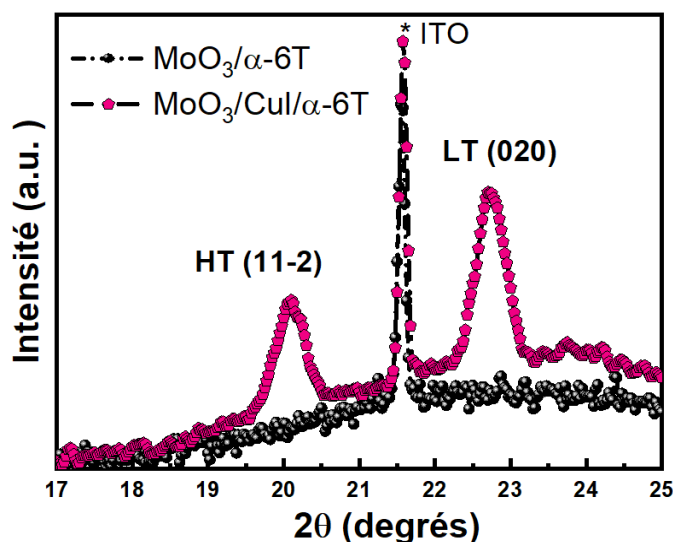


Figure IV.5– Diffractogrammes des couches de α -6T (22 nm) déposées sur ITO/MoO₃ et ITO/MoO₃/CuI

V.4. Etude de l'absorption optique

La **Figure IV.6** représente les spectres d'absorption de α -6T déposé sur MoO₃ et MoO₃/CuI. Le CuI améliore fortement l'absorption de la couche de α -6T. L'absorption est maximale à 405.6 nm, elle est attribuée à la présence d'agrégats dans le film, tandis que les autres pics à 476 nm et 516 nm sont dus à la présence des molécules isolées de α -6T [21]. En plus, les images des échantillons ITO/MoO₃/ α -6T et ITO/MoO₃/CuI/ α -6T insérées dans la **Figure IV.6** montre un changement intense de la coloration de l'échantillon après insertion de CuI. D'une couleur presque transparente dans le cas de MoO₃/ α -6T à une couleur jaune dans le cas de MoO₃/CuI/ α -6T. Ce comportement révèle dans ce matériau la propriété de biréfringence. Ce changement de propriétés optiques due à la présence de CuI confirme aussi une orientation des molécules parallèle au plan du substrat. Le même comportement a été observé par Misokuro et *al.* lorsqu'ils ont déposé α -6T sur un substrat de polymère polythiophène (PT) [22].

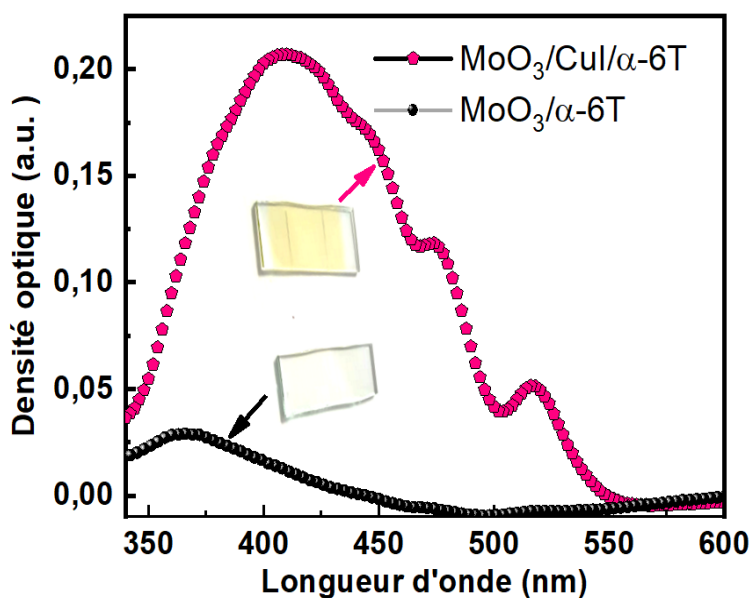


Figure IV.6– L'absorption de la couche de α -6T (22 nm) déposée sur ITO/MoO₃ et ITO/MoO₃/CuI

V.5. Etude morphologiques

Nous avons aussi étudié la morphologie de surface des échantillons ITO/MoO₃/CuI/α-6T et ITO/MoO₃/α-6T à l'aide du MEB. Les images obtenues sont présentées dans la **Figure IV.7**. Comme on peut le remarquer la morphologie de la couche de α-6T déposée sur MoO₃ seul présente une surface continue, avec apparition de quelques agrégats, ce qui peut engendrer une augmentation de la rugosité du film (Figure IV.7a). Tandis que la couche de α-6T déposé sur MoO₃/CuI présente une surface de texture continue formée de tiges ou de bâtonnets interconnectés. Ces derniers se retrouvent distribués aléatoirement sur la surface de CuI avec un diamètre moyen de 30 nm.

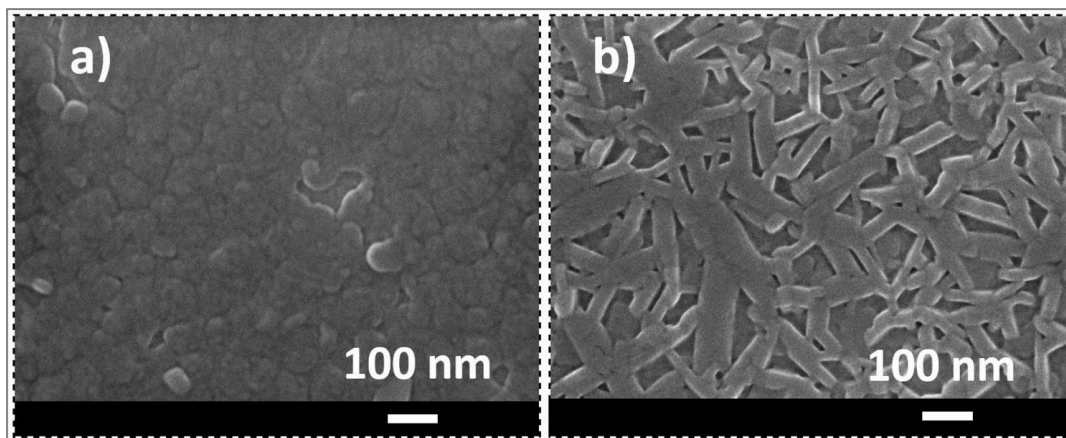


Figure IV. 7– Images MEB de α -6T déposé sur ITO/MoO₃ (a) et sur ITO/MoO₃/CuI (b)

Les rugosités des surfaces ont été estimées à partir des images AFM qui sont présentées dans la **Figure IV.8**. Comme on peut le remarquer sur la **Figure IV.8a** que l'échantillon de α -6T déposé sur MoO₃ présente deux régions de topographies différentes. Dans la zone supérieure (marquée par des tirets discontinus) apparaît quelques "collines et vallées" avec une rugosité moyenne d'environ RMS = 12.7 nm, tandis que la région en-dessous (indiquée par des traits continus) présente une morphologie homogène constituée de petits grains. La rugosité (RMS) de cette région est d'environ 1.9 nm. Par contre, comme on peut le voir sur l'image AFM de l'échantillon MoO₃/CuI/ α -6T (**Figure IV.8b**), il y a des petits grains distribués d'une manière homogène sur toute la surface de l'échantillon, avec une RMS d'environ 2.7 nm. L'augmentation de la rugosité de surface de α -6T quand il est déposé sur MoO₃ diminue la R_{sh} , et par conséquent, l'augmentation de la probabilité de perte de charges par recombinaison ce qui affecte négativement la V_{oc} et le FF [15].

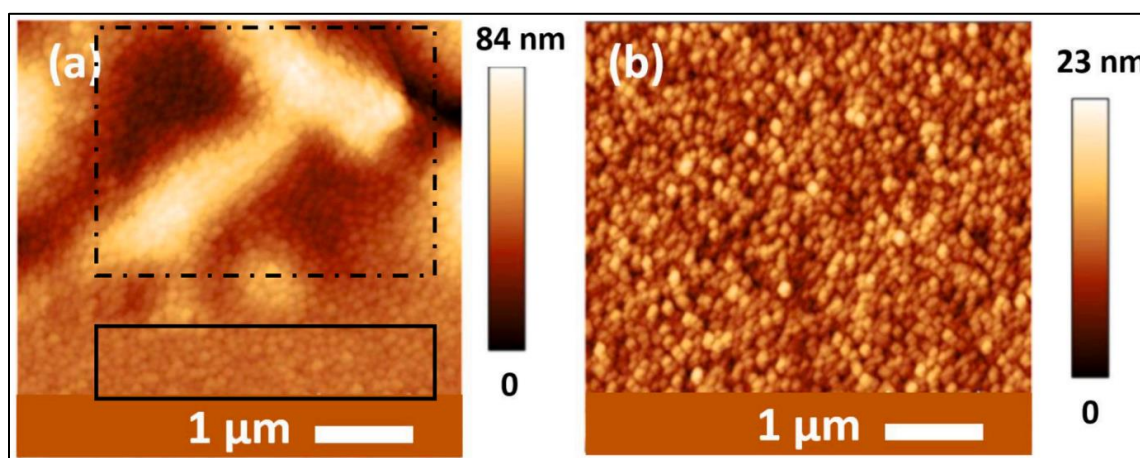


Figure IV. 8– Images AFM de α -6T déposé sur ITO/MoO₃ (a) et sur ITO/MoO₃/CuI (b)

V.6. Résultats de la caractérisation électrique : mobilité des trous

Dans l'objectif de la vérification de l'effet des couches tampons anodiques MoO_3 et MoO_3/CuI sur la mobilité des trous dans la couche de $\alpha\text{-6T}$, nous avons procédé aux mesures de la mobilité des porteurs de charges en utilisant la méthode de courant limité par la charge d'espace (SCLC, de l'anglais : space charge limited current) proposé par J.C. Blakesley et *al.* [23]. Cette méthode consiste à effectuer une caractérisation électrique d'un dispositif conçu de façon à ce que seuls les trous puissent circuler. Les structures permettant le seul transport de trous sont appelées 'hole only'. Le principe de cette méthode est d'enserrer le matériau donneur d'électrons, ici est le $\alpha\text{-6T}$, entre deux électrodes; une électrode doit avoir comme rôle une injection efficace de trous, ici nous avons utilisé ITO/ MoO_3 (4 nm) ou ITO/ MoO_3 (4nm)/CuI (1.5 nm) pour tester leur effet sur la valeur de la mobilité des trous de $\alpha\text{-6T}$. Et l'autre électrode doit empêcher l'injection d'électrons, pour cela nous avons utilisé une couche de MoO_3 (7 nm) entre le $\alpha\text{-6T}$ et l'électrode opposée (Al). Nous devons noter ici que nous avons utilisé une couche de $\alpha\text{-6T}$ d'épaisseur 60 nm car elle doit être suffisamment épaisse pour éviter que les phénomènes d'interfaces dominent ceux du volume. La **Figure IV.9** représente le schéma du dispositif utilisé pour mesurer la mobilité de trous de $\alpha\text{-6T}$.

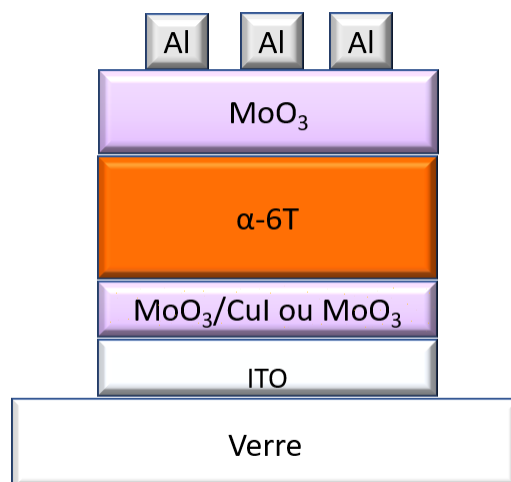


Figure IV.9– Structure du dispositif utilisé pour calculer la mobilité de trous via la méthode SCLC

Dans le régime SCLC, si nous admettons qu'il y a une distribution uniforme de la mobilité de porteurs de charges, la courbe de la caractéristique J-V suit la loi de Motte-Gurney [23] :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad \text{Eq. IV.1}$$

Où ε_0 est la permittivité de vide, ε_r est la constante diélectrique, μ_h est la mobilité des trous, V est la tension et L l'épaisseur de la couche active.

Les valeurs de la mobilité des trous dans le cas de α -6T déposé sur MoO₃/CuI est de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et dans le cas de α -6T déposé sur MoO₃/CuI la mobilité est de $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à la moitié de la mobilité obtenue via l'utilisation de la double couche tampon anodique MoO₃/CuI. Cette augmentation de la mobilité via l'insertion de MoO₃/CuI a été aussi observée dans le matériau donneur tris(dicyanovinyl-triphenylamine) (TDCV-TPA) [17][18].

VI. Discussion

Comme montré dans les sections précédentes l'effet de CuI sur les performances des cellules binaires α -6T/C₆₀ est très important. L'augmentation observée de J_{sc} en utilisant la couche tampon anodique MoO₃/CuI (1.5 nm) peut être expliquée théoriquement par les propriétés avantageuses et complémentaires des deux matériaux MoO₃ et CuI. MoO₃ permet un bon ajustement des niveaux d'énergie entre l'ITO (4.7 eV) et l'HOMO de α -6T (5.3 eV). Quant au CuI, les ions iodure sont des bon accepteurs d'électrons, et par conséquent la densité et la mobilité des trous pourrait augmenter dans la bande de valence ce qui explique l'augmentation de J_{sc} dans la cellule avec la couche tampon MoO₃/CuI (**Tableau IV.2**) [24].

A partir des résultats de DRX présentés dans la **Figure IV. 5**, nous avons noté qu'après insertion de CuI, il se produit un changement radical de la structure de la couche de α -6T. Il y a un passage d'une structure amorphe (orientation moléculaire désordonnée) dans le cas où MoO₃ est la couche tampon à une structure cristalline avec une orientation moléculaire quasi-parallèle au plan du substrat dans le cas de MoO₃/CuI. Cette structure ordonnée obtenue après l'insertion de CuI augmente la probabilité de transition électronique en raison de la direction quasi-parallèle entre $\pi - \pi^*$ des molécules de α -6T et le vecteur du champ électrique de l'onde lumineuse [25]. Comme il a été estimé à partir des mesures SCLC que la mobilité de trous dans α -6T augmente après insertion de CuI, ce comportement est en bon accord avec les travaux de T. Taima *et al.* et J. Sakai *et al.* qui ont aussi montré qu'une orientation moléculaire ordonnée est très favorable pour améliorer la mobilité et le transport de trous [11][26]. De plus, l'augmentation de la mobilité des trous

augmente aussi la conductivité de la couche de α -6T ce qui pourrait aussi expliquer l'augmentation légère de FF dans les cellules avec de MoO₃/CuI [13].

La **Figure IV.6** montre une amélioration spectaculaire de l'absorption des couches minces de α -6T lors de l'utilisation de la couche tampon MoO₃/CuI, amélioration due à l'orientation moléculaire quasi-parallèle au plan du substrat. Cela est dû au fait que la direction du moment dipolaire est le long de l'axe moléculaire. Dans le cas de α -6T déposé sur MoO₃ seul, sa structure est amorphe, par conséquent, l'absorption optique est beaucoup plus faible. Ces résultats confirment les propriétés optiques hautement anisotropes de α -6T [27]. Nous avons essayé d'expliquer ce comportement par une illustration présentée dans la **Figure IV.10**. Les résultats de la mesure de l'absorption optique corroborent les résultats de la diffraction de rayons X pour expliquer l'amélioration obtenue de J_{sc} dans les cellules avec la couche tampon MoO₃/CuI (1.5 nm).

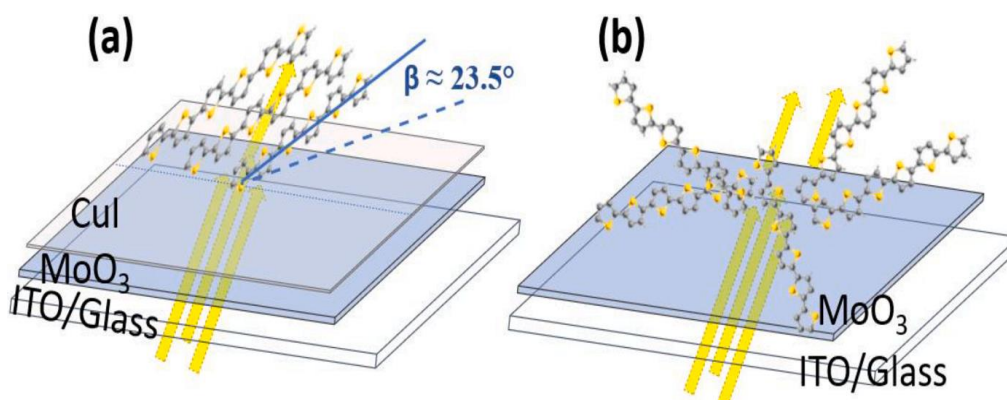


Figure IV.10 – Illustration schématique de l'absorption optique de α -6T dans le cas de la structure cristalline avec une orientation moléculaire parallèle au plan du substrat (ITO/MoO₃/CuI/ α -6T) (a) et dans le cas de la structure désordonnée (ITO/MoO₃/ α -6T) (b)

En outre, nous avons obtenu une amélioration très importante de V_{oc} de 0.31 V à 0.50 V après utilisation de la double couche tampon anodique MoO₃/CuI. En général la V_{oc} dépend de la différence entre le HOMO du matériau donneur et de le LUMO du matériau accepteur comme explicité précédemment dans l'équation I.4 (chapitre I, section II.4.2). Mais, il dépend également d'un certain nombre de paramètres, tels que le taux de génération d'excitons, le taux de recombinaison des excitons, la mobilité des porteurs de charge et la densité de défauts présents dans le matériau donneur. Ainsi, l'augmentation observée de V_{oc} dans la cellule avec MoO₃/CuI,

peut être expliquée par la structure cristalline de α -6T, parce que les petites molécules conjuguées cristallines sont très avantageuses pour améliorer les propriétés du matériau donneur car une structure cristalline contribue à l'augmentation de V_{oc} en raison de la réduction de la densité de défauts dans le matériau donneur. Donc, l'augmentation observée de V_{oc} peut être expliquée par l'obtention de la structure cristalline de α -6T [28]. D'autre part l'augmentation de la mobilité des trous dans α -6T augmente sa conductivité, par conséquent les mécanismes de recombinaison peuvent être réduits comme décrit dans le théorème de Langevin [29]. De plus, Duhm et *al.* ont montré qu'un changement d'orientation des molécules d'une direction perpendiculaire à une direction horizontales de α -6T augmente son potentiel d'ionisation (IP) de 0.4 eV en raison de la modification dipolaire de la surface [30], ce qui est en bon accord avec nos résultats. Par conséquent, nous supposons que l'augmentation de IP provient de orientation horizontale de α -6T, et qu'elle est responsable de l'augmentation de V_{oc} .

Dans le même contexte, et à partir des résultats des analyses morphologiques que nous avons effectuées, la diminution de la rugosité de la surface de α -6T de 12.7 nm à 2.7 nm après insertion de la couche tampon double de MoO₃/CuI encourage et augmente la probabilité des excitons à rejoindre l'interface Donneur/Accepteur (D/A) [15]. Par conséquent, ces raisons expliquent l'augmentation de J_{sc} , de V_{oc} et de FF des cellules avec MoO₃/CuI(1.5 nm) comme couche tampon anodique ce qui augmente son rendement à 1.77%. En comparant nos résultats avec les résultats de Cnops et *al.* qui ont étudié aussi cette cellule de α -6T/C₆₀ mais en utilisant le polymère PEDOT:PSS comme couche tampon anodique, les résultats que nous avons obtenus présentent une amélioration des paramètres photovoltaïques V_{oc} , J_{sc} , et FF par une augmentation de 0.08 V, 1.5 mA/cm² et 3.4% respectivement par rapport à la cellule à base de PEDOT:PSS. Cela peut être dû à l'effet de la double couche tampon MoO₃/CuI, MoO₃ est un bon extracteur de trous et CuI conduit à une augmentation de conversion de photons de la couche active en raison de son potentiel à cristalliser la couche α -6T. D'autre part, nos résultats sont en bon accord avec Taima et *al.* qui ont également démontré que l'utilisation de CuI sur le PEDOT:PSS dans la cellule α -6T/SubPc augmente le rendement de 1.19 % à 1.77 %, en gardant les films pendant une nuit sous vide [11].

Afin d'aller loin dans l'interprétation de l'effet de la couche tampon anodique MoO₃/CuI(1.5 nm), nous avons exploité les courbes J-V obtenus pour estimer le courant de saturation (J_{sat}). Nous avons estimé J_{sat} de la courbe $J_{ph} = f(V_{eff})$. Ici, la densité de photo-courant J_{ph} correspond à la différence

entre J_L ; la densité de courant sous illumination $AM_{1.5}$ et J_D la densité de courant dans l'obscurité. la tension effective (V_{eff}) est défini par la différence entre le V_0 la tension de circuit ouvert, c'est-à-dire lorsque $J_{ph} = 0$ et V_a la tension appliquée. Les courbes de J_{ph} en fonction de V_{eff} de la cellule α -6T/ C_{60} avec les deux couches tampons anodique MoO_3 et MoO_3/CuI (1.5 nm) sont représentées dans la **Figure IV.11**. Comme on peut le constater sur cette figure le courant de saturation des deux cellule sans ou avec CuI est atteint à un V_{eff} d'environ 1V. Les valeurs de J_{sat} déduites de ces courbes sont présentées dans le **Tableau IV. 3**

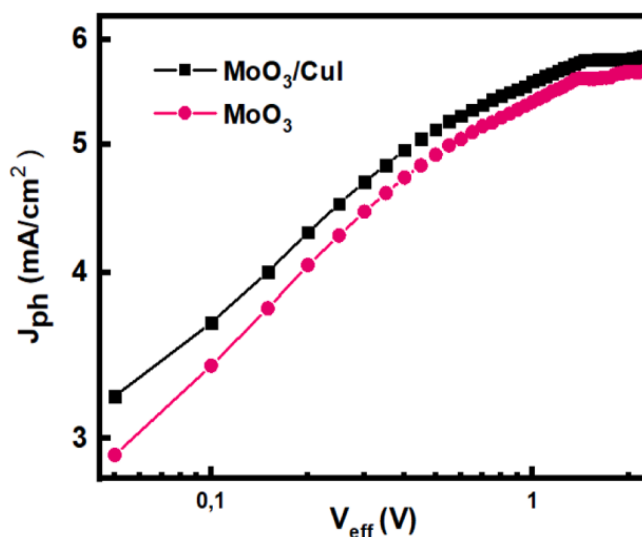


Figure IV.11 – Courbes J_{ph} vs. V_{eff} des cellules α -6T/ C_{60} avec les deux couches tampons anodiques MoO_3 et MoO_3/CuI (1.5 nm)

Tableau IV.3– Différents paramètres physiques estimés à partir de la courbe $J_{ph} = f(V_{eff})$ de la cellule avec MoO_3 seul et avec MoO_3/CuI (1.5 nm)

	J_{sat} (mA/cm ²)	J_{ph} (mA/cm ²)	G_{max} (Photon/m ³ .s)	P(E,T)(%)
MoO_3	5.65	3.51	$5.04 \cdot 10^{27}$	78.75
MoO_3/CuI	5.85	3.72	$5.22 \cdot 10^{27}$	79.14

D'après les paramètres physiques du **tableau IV.3**, nous pouvons encore estimer le taux de génération maximal des excitons ; G_{max} et la probabilité de dissociation des excitons $[P(E,T)]$ en utilisant les formules suivantes [31][32] :

$$G_{max} = \frac{J_{sat}}{q \cdot L} \quad \text{Eq. IV.2}$$

$$P(E, T) = \frac{J_{ph}}{J_{sat}} \quad \text{Eq. IV.3}$$

Où :

L : est l'épaisseur de la couche active

q : est la charge électrique élémentaire

A partir de ce tableau, on peut remarquer qu'il y a une augmentation du courant de saturation de la cellule α -6T/C₆₀ en utilisant la couche tampon anodique MoO₃/CuI. Par conséquent, le taux maximal de génération d'excitons, G_{max} , aussi a augmenté. Ceci peut être dû à l'effet de la couche tampon MoO₃/CuI sur les propriétés structurales et optiques de α -6T. Les valeurs calculées de la probabilité de dissociation des excitons, $P(E,T)$, dans des conditions de court-circuit donnent une estimation sur l'efficacité de la séparation et de la collection de charges. Nous avons obtenu une augmentation de $P(E,T)$ en utilisant MoO₃/CuI (1.5 nm) comme couche tampon anodique. Ceci peut être expliquer par une diminution de phénomène de recombinaison bimoléculaire dans la cellule avec la double couche tampon anodique MoO₃/CuI (1.5 nm).

VII. Etude de vieillissement

Dans le but d'étudier la relation entre la couche tampon anodique et le vieillissement de la cellule α -6T/C₆₀, nous avons exploité les cellules élaborées en examinant dans le temps l'évolution de leurs paramètres PV selon la couche tampon utilisée. Nous avons effectué les mesures en suivant le protocole proposé dans la référence [33]. La procédure utilisée pour étudier le processus de vieillissement de nos cellules correspond au niveau intermédiaire dit « Niveau 2 ». Les durées de vie opérationnelles ont été mesurées sous illumination de AM1.5, dans l'air et à température ambiante, entre chaque mesure les cellules ont été gardées à l'air et à la lumière du jour, et sous conditions de circuit ouvert. La variation du rendement des cellules dans le temps montre que la vitesse de diminution du rendement dépend de la nature de la couche tampon anodique.

En effet, le vieillissement des deux cellules avec les couches tampons anodique MoO_3 et MoO_3/CuI est presque similaire. Dans le but de comprendre cette réponse nous avons étudié le vieillissement de la cellule avec une couche tampon anodique de CuI tout seul. Les résultats ont montré que la dégradation du rendement de la cellule avec CuI est plus rapide. Cela signifie que la présence de MoO_3 dans la couche tampon permet d'améliorer la durée de vie des cellules.

Par exemple, nous avons estimé la durée de vie opérationnelle $T_{\eta_0/2}$, qui est définie comme étant le temps auquel le rendement initial de la cellule est divisé par deux [34]. Pour la cellule avec MoO_3 ce facteur est de 32 h, alors qu'il est de 21 h avec CuI (1.5 nm). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure IV.12**. En effet, le transfert de charges au niveau des électrodes est très sensible aux phénomènes de dégradation de la cellule. Étant donné que l'effet de dégradation est plus rapide lorsque CuI est utilisé seul comme couche tampon anodique, alors qu'il n'est pas le cas lorsque CuI est séparé de l'ITO par une couche mince de MoO_3 . A partir de ces résultats, on peut supposer qu'il y a une certaine dégradation de l'interface ITO/ CuI . Cette dégradation peut être expliquée par la présence d'une réaction progressive entre ITO et CuI . Ceci pourrait être empêché via l'insertion d'une couche de MoO_3 entre ITO et CuI .

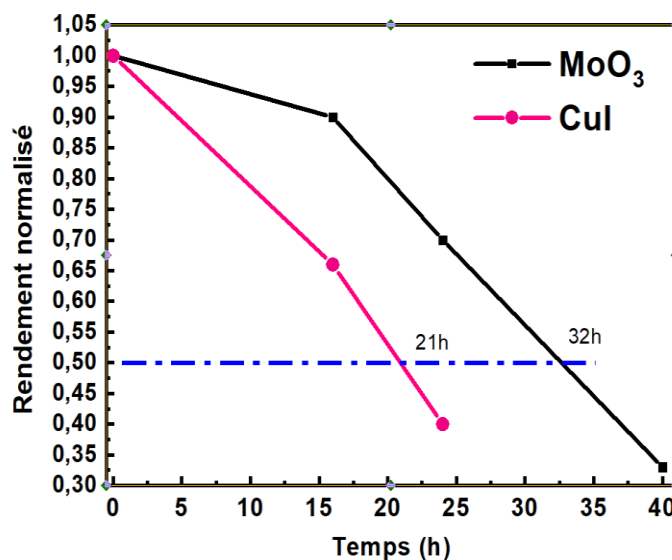


Figure IV. 12– Variation dans le temps des rendements de la cellule $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ avec des couches tampons anodique MoO_3 et CuI

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de différentes couches tampons anodiques : MoO_3 , CuI , et MoO_3/CuI sur les performances de la cellule α - $6\text{T}/\text{C}_{60}$. Les résultats ont montré que l'utilisation de la double couche MoO_3/CuI permet d'obtenir une amélioration considérable dans les performances de la cellule binaire α - $6\text{T}/\text{C}_{60}$. En comparant avec les cellules de couches tampons : MoO_3 ou CuI , nous avons obtenu une augmentation significative de V_{oc} , J_{sc} et de FF. Une explication plus approfondie de ces résultats a été basée sur les résultats des caractérisations structurales, optiques, et morphologiques des couches de α - 6T déposées sur les différentes couches tampons. L'étude des résultats de la diffraction des rayons X a montré que le CuI a un effet spectaculaire sur les différentes propriétés de α - 6T . Les couches de α - 6T sont passées de la phase amorphe à la phase cristalline monoclinique avec une orientation moléculaire quasi-parallèle au plan du substrat, ceci a conduit à une augmentation importante de l'absorption.

De plus, les mesures de la mobilité des trous par la méthode SCLC a révélé une augmentation de la mobilité de trous dans la couche de α - 6T via l'utilisation de MoO_3/CuI (1.5 nm). Par ailleurs, nous avons suivi la variation dans le temps de leurs rendements. Les résultats ont révélé que la présence de MoO_3 dans la couche tampon conduit à une augmentation de la durée de vie du dispositif. Ces résultats nous ont encouragé à aller plus loin dans la voie de l'optimisation de cette cellule à base de α - $6\text{T}/\text{C}_{60}$, en passant à un dispositif ternaire de cœur actif : α - $6\text{T}/\text{Couche centrale}/\text{C}_{60}$ afin d'élargir le domaine d'absorption des matériaux actifs. Le chapitre suivant va être consacré à la présentation des résultats obtenus des cellules ternaires.

Références bibliographiques

- [1] J.X.M. Zheng-Johansson, R.L. McGreevy, *Solid State Ionics*, 83, 35, 1996
- [2] W. Buhner, W. Halg, *Electrochim. Acta* 22, 701, 1977
- [3] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys. : Condens. Matter* ,7, 5793, 1995
- [4] Honglan Kang, Run Liu, Keli Chen, Yifan Zheng, Zhude Xu, *Electrochimica Acta*, 55, 8121–8125, 2010
- [5] YAN You-hua, LIU Ying-chun, FANG Ling, LU Zhi-chao, LI Zheng-bang, ZHOU Shao-xiong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21, 359–363, 2011
- [6] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi, H. Nishimura, *Phys. Rev. B* 60, 13879, 1999.
- [7] O. V. Gogolin, J. L. Deiss, E. G. Tsitichvili. *Il Nuovo Cimento D* 11, 1525, 1989
- [8] C. H. Cheng, J. Wang, G. T. Du, S. H. Shi, Z. J. Du, Z. Q. Fan, J. M. Bian, M. S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 97, 083305, 2010
- [9] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, Y. Yoshida, *Nano Lett.* 12, 4146, 2012.
- [10] L. Pithan, *et al.* “Light Controls Polymorphism in Thin Films of Sexithiophene”, *J. Crystal Growth and Design* (2015) 1–6, 10.1021/cg501734w.
- [11] T. Taima, *et al.*, “Sexithiophene-Based Photovoltaic Cells with High Light Absorption Coefficient via Crystalline Polymorph Control”, *J. Phys. Chem. C* 121 (36) (2017) 19699–19704, 10.1021/acs.jpcc.7b07953.
- [12] K. Yamamoto *et al.*, “Molecular orientation control of semiconducting molecules using a metal layer formed by wet processing”, *Org. Electron.* 63 (2018) 47–51. May <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.09.008>
- [13] J-C. Bernède, *et al.* “MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–acceptor triphenylamine,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, pp. 107–114, 2013
- [14] M. Makha, *et al.*, “Effect of the nature of the anode buffer layer – MoO₃, CuI or MoO₃/CuI on the performances of organic solar cells based on oligothiophene thin films deposited by sublimation,” *EPJ Appl. Phys.*, vol. 60, no. 3, 2012, doi : 10.1051/epjap/2012120372.
- [15] Md. Shahiduzzaman, *et al.* “Crystal Phase and Orientation of Evaporated Zinc Phthalocyanine Films for Efficient Organic Photovoltaics”, *J. Phys. Chem. C* 124 (39) (2020) 21338–21345, 10.1021/acs.jpcc.0c07010.

- [16] H.-J. Kim, *et al.*, “CuI interlayers in lead phthalocyanine thin films enhance near-infrared light absorption”, *AIP Appl. Phys. Lett.* 263303 (2012) 2010–2014, 201310.1063/1.4730604
- [17] J.-C. Bernède, *et al.*, “MoO₃/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor–acceptor triphenylamine”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2013) 107–114, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.003>.
- [18] M. Makha, *et al.*, “Study of CuI thin films properties for application as anode buffer layer in organic solar cells,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 51, no. 8, pp. 569–582, 2013.
- [19] L. Cattin, *et al.*, “Improved performance of organic solar cells by growth optimization of MoO₃/CuI double-anode buffer,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 4, pp. 802–808, 2013. DOI : 10.1002/pssa.201228665
- [20] Y. Zang, *et al.* “Fill factor of planar heterojunction organic solar cells with varied donor materials”, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (17) (2012), 10.1088/0022-3727/45/17/175101.
- [21] P.A. Lane, *et al.*, “Absorption spectroscopy of charged excitations in α -sexithiophene: evidence for charge conjugation symmetry breaking”, *Chem. Phys.* 210 (1–2) (1996) 229–234. SPEC. ISS.10.1016/0301-0104(96)00075-4.
- [22] T. Mizokuro, *et al.*, “Orientation of α -Sexithiophene on friction-transferred polythiophene film”, *J. Phys. Chem. B* 116 (1) (2012) 189–193, 10.1021/jp207487z.
- [23] J.-C. Blakesley, *et al.* “Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors”, *Org. Electron.* 15 (6) (2014) 1263–1272, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.02.008>
- [24] M. Grundman, *et al.*, “Cuprous iodide – A p-type transparent semiconductor: history and novel applications”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 210 (9) (2013) 1671–1703, <https://doi.org/10.1002/pssa.201329349>
- [25] T. Mizokuro, *et al.*, “Orientation management of a -sexithiophene layer for the application in organic photovoltaic devices”, *Org. Electron.* 13 (12) (2012) 3130–3137, 10.1016/j.orgel.2012.09.017.
- [26] J. Sakai, *et al.*, “Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells”, *Org. Electron.* 9 (5) (2008) 582–590, 10.1016/j.orgel.2008.03.008
- [27] A. Opitz, *et al.*, “Charge separation at molecular donor-acceptor interfaces: correlation between morphology and solar cell performance”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 16 (6) (2010) 1707–1717, 10.1109/JSTQE.2010.2048096.
- [28] N.K. Elumalai, *et al.*, “Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review”, *Energy Environ. Sci.* 9 (2) (2016) 391–410, <https://doi.org/10.1039/C5EE02871J>.
- [29] B. Ebenhoch, *et al.*, “Chargecarrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance”, *Org. Electron.* 22 (2015) 62–68, 10.1016/j.orgel.2015.03.013

- [30] S. Duhm, *et al.*, “Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies”, *Nat Mater* 7 (2008) 326–332, 10.1038/nmat2119
- [31] Q. An, *et al.*, “Efficient organic ternary solar cells with the third component as energy acceptor”, *Nano Energy* 26 (2016) 180–191, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.018>.
- [32] M.B. Siad, *et al.*, “Comparison of Performances of Organic Photovoltaic Cells Using SubPc as Central Ambipolar Layer in Ternary Structures and as Electron Acceptor in Binary Structures”, *Surf. Rev. Lett.* 1950184 (2019) 1–10. December 10.1142/S0218625X19501841
- [33] M.O. Reesea, *et al.*, “Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices” Vol 95, Issue 5, May 2011, Pages 1253–1267, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>.
- [34] G. Dennler, *et al.*, “A new encapsulation solution for flexible organic solar cells”, *Thin Solid Films* (2006) 511–512, 349–353 <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.091>.
- [35] G.-Z. Nie, J.-B. Peng, R.-L. Zhou, *Acta Phys. Sin.* 60, 127304, 2011
- [36] Y. Zhou *et al.*, “Glancing angle deposition of copper iodide nanocrystals for efficient organic photovoltaics,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4146–4152, 2012, doi: 10.1021/nl301709x.

Chapitre V

Etudes de la cellule ternaire α -6T/AlPcCl/C₆₀ et résultats de l'utilisation de l'AlPcCl comme matériau accepteur

I. Introduction

Lors du chapitre précédent, nous avons optimisé les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction binaire α -6T/C₆₀ via l'optimisation de l'interface ITO/ α -6T, en utilisant la couche tampon hybride MoO₃(3 nm) /CuI(1.5 nm) et en optimisant les paramètres de dépôt du matériau donneur α -6T. Le rendement obtenu est de **1.77%**. Ce rendement reste faible. En fait, les semi-conducteurs organiques présentent une bande d'absorption assez étroite, ce qui entraîne une collection limitée de photons dans des couches actives des cellules binaires classiques [1][2].

Dans ce chapitre, nous allons essayer d'améliorer le rendement des cellules binaires, en passant par l'utilisation de la « stratégie ternaire » qu'a montré un grand potentiel pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques grâce à l'utilisation d'un troisième composant entre le matériau donneur et le matériau accepteur, appelé, couche centrale, qui présente des propriétés bien adaptées avec les deux autres matériaux actifs. L'utilisation de cette couche ternaire permet d'élargir le domaine d'absorption de la cellule. Bien évidemment, en utilisant un matériau organique approprié avec un spectre d'absorption complémentaire à ceux des couches donneuses et accepteuses d'électrons.

D'autre part, les niveaux d'énergie des trois semi-conducteurs organiques doivent être choisis afin d'éviter au maximum la perte de porteurs de charge aux interfaces de ces matériaux. Cela signifie que les niveaux d'énergie du troisième matériau doivent se situer entre ceux des deux autres

couches de α -6T et C_{60} afin de faciliter le transport de charge par effet de cascade d'énergie. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des trois matériaux doivent respecter quelques conditions : Ils doivent être progressivement décalés sous forme d'une hétérojonction en cascade de telle sorte que la couche centrale permet de dissocier les excitons du côté donneur (α -6T) et du côté accepteur (C_{60}). Cela veut dire que la couche centrale doit être ambipolaire ; c'est-à-dire, elle doit présenter des mobilités de trous et d'électrons suffisamment élevées. Dans notre étude nous avons opté pour l'utilisation d'AlPcCl comme couche centrale « donneuse et accepteuse » (DA), d'abord parce qu'il présente un spectre d'absorption complémentaire avec celui de α -6T et aussi ces niveaux d'énergie HOMO et LUMO, se retrouvent en cascade avec les niveaux HOMO et LUMO de α -6T et de C_{60} . De plus, AlPcCl est connu par son efficacité en tant que matériau donneur d'électron dans les cellules photovoltaïques organiques. La cellule binaire AlPcCl/ C_{60} a été déjà étudiée et optimisée au sein de notre laboratoire [3][4]. Mais l'utilisation d'AlPcCl en tant que accepteur d'électron n'a été jamais étudiée.

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord présenter les résultats de l'utilisation d'AlPcCl en tant que accepteur d'électron dans la cellule binaire α -6T/AlPcCl et nous allons effectuer une étude comparative avec l'accepteur C_{60} , puis nous allons présenter et discuter les résultats obtenus de la cellule ternaire à base de α -6T/AlPcCl/ C_{60} .

II. Etude de l'AlPcCl comme accepteur d'électrons : comparaison avec C_{60}

II.1. Réalisation de la cellule binaire α -6T/AlPcCl

Pour la réalisation de la cellule binaire α -6T/AlPcCl, nous avons utilisé le même protocole que celui employé pour la réalisation de la cellule basée sur les couches actives α -6T/ C_{60} . La configuration de la cellule est la suivante : ITO (100 nm)/MoO₃ (3 nm)/CuI(1.5 nm)/ α -6T (22 nm)/AlPcCl(x nm)/Alq₃ (9 nm)/Al (45 nm). L'épaisseur de l'accepteur AlPcCl va être optimisée pendant cette étude. La structure de la cellule et une représentation de son diagramme énergétique sont présentées dans la **Figure V.1**.

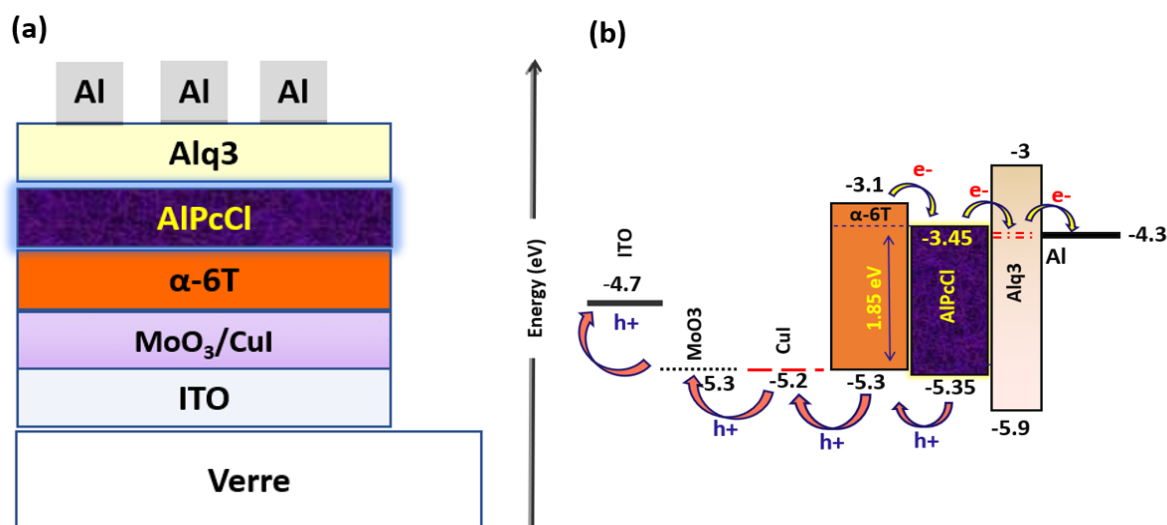


Figure V.1– Structure de la cellule binaire à base de α -6T/AlPcCl (a), et représentation du diagramme énergétique de la cellule (b)

II.2. Effet de l'épaisseur d'AlPcCl

Puisque c'est la première fois que nous avons utilisé AlPcCl comme matériau accepteur, nous a dû passer par l'optimisation de son épaisseur. Pour cela nous avons commencé par 10 nm comme valeur standard pour débiter l'étude, puis nous avons augmenté l'épaisseur à 15, 17, 20, 25, et à 27 nm. Les caractéristiques montrant la variation de la densité de courant en fonction de la tension sont présentées dans la **Figure V.2** et les paramètres photovoltaïques correspondant sont rassemblés dans le **Tableau V.1**. à partir de cette figure on peut remarquer clairement que l'épaisseur de l'accepteur AlPcCl a un effet significatif sur les performances de la cellule. Comme on peut l'observer dans le **Tableau V.1** il y a une augmentation de J_{sc} , V_{oc} et de FF en augmentant l'épaisseur d'AlPcCl de 10 à 25 nm, mais au-delà de cet épaisseur de 25 nm, les performances commencent à diminuer. L'augmentation de la valeur de V_{oc} en augmentant l'épaisseur de l'AlPcCl jusqu'à 25 nm, peut être expliquée par l'augmentation de l'absorption d'AlPcCl ce qui pourrait augmenter le nombre des excitons générés. Alors que nous pouvons observer une légère diminution de J_{sc} à cette épaisseur de 25 nm, cela pourrait être dû à une augmentation de la recombinaison de charge à cause de la contrainte de la longueur de diffusion des excitons. Lorsque nous avons augmenté l'épaisseur à 27 nm, nous avons remarqué une diminution de V_{oc} et de J_{sc} et nous avons

noté une augmentation significative de R_{sh} . En effet, l'augmentation excessive de l'épaisseur du matériau accepteur au-delà d'une valeur critique, cause une diminution des paramètres photovoltaïques de la cellule. Cela est dû au fait que les porteurs de charge libres qui sont formés à l'interface α -6T/AlPcCl doivent parvenir aux électrodes, et si la distance entre interface D/A et l'électrode est supérieure à la longueur de diffusion des porteurs de charges, ces derniers peuvent se recombiner, entraînant une diminution des paramètres de la cellule.

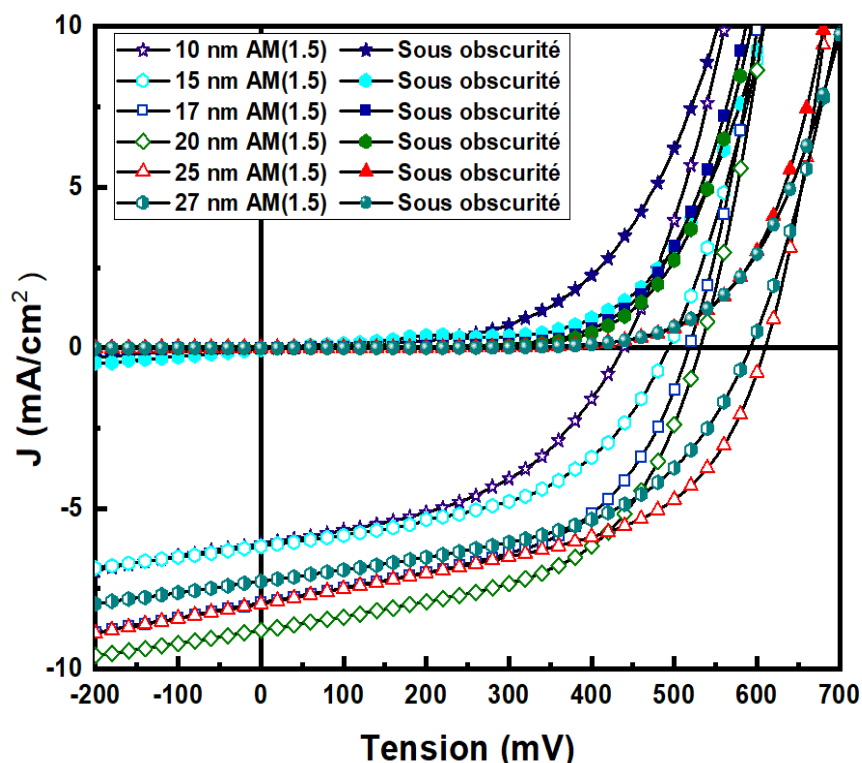


Figure V.2– Variation de la caractéristique J-V de la cellule α -6T/AlPcCl en fonction de l'épaisseur d'AlPcCl sous illumination de AM1.5 (symboles vides) et sous obscurité (symboles remplis)

Tableau V.1– Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule α -6T/AlPcCl en fonction de l'épaisseur d'AlPcCl.

AlPcCl (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
10	0.44 ± 0.06	6.10 ± 0.35	46 ± 5	1.23 ± 0.50	8	220
15	0.49 ± 0.05	6.18 ± 0.35	49 ± 5	1.50 ± 0.45	7	300
17	0.52 ± 0.05	7.93 ± 0.40	51 ± 5	2.11 ± 0.45	5	215
20	0.53 ± 0.04	8.79 ± 0.40	53 ± 4	2.47 ± 0.40	5	250
25	0.61 ± 0.04	7.98 ± 0.35	51 ± 4	2.48 ± 0.40	5	225
27	0.59 ± 0.04	7.27 ± 0.35	50 ± 4	2.16 ± 0.40	6	250

II.3. Etude comparative entre les deux cellules à base de : α -6T/AlPcCl et α -6T/C₆₀

Pour mieux comprendre les réponses obtenues via l'utilisation d'AlPcCl comme accepteur, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la cellule α -6T/C₆₀ que nous avons étudié dans le chapitre précédent. Nous devons noter que nous avons élaboré les deux séries de cellules dans les mêmes conditions expérimentales, en utilisant les mêmes paramètres de dépôt. Par contre, pour les vitesses de dépôt des matériaux accepteurs, elles sont différentes. En effet la vitesse de dépôt d'AlPcCl est très critique en raison de sa géométrie structurale, la structure du monomère d'AlPcCl est asymétrique, ce qui donne trois dimères différents selon le positionnement des atomes de chlores entre eux ; soit ils sont : dos à dos, parallèles ou antiparallèles [5]. Pour cela nous avons déposé l'AlPcCl avec une vitesse de 0.01- 0.03 nm/s pour assurer une bonne auto-organisation des molécules pendant la croissance du film. Par contre, la vitesse de dépôt de C₆₀ n'est pas très critique, parce qu'il possède une structure 3D sphérique. Cette structure assure des propriétés de transport isotropes 'quel que soit' la vitesse de dépôt ; que la vitesse soit de : 0.01 - 0.03 nm/s à une vitesse de 0.08 - 0.09 nm/s. Dans notre cas nous l'avons déposé à une vitesse de 0.08 - 0.09 nm/s comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II (section III.2).

Les caractéristiques J-V et les valeurs des paramètres PV des deux cellules sont récapitulés dans la **Figure V.3** et le **Tableau V.2**.

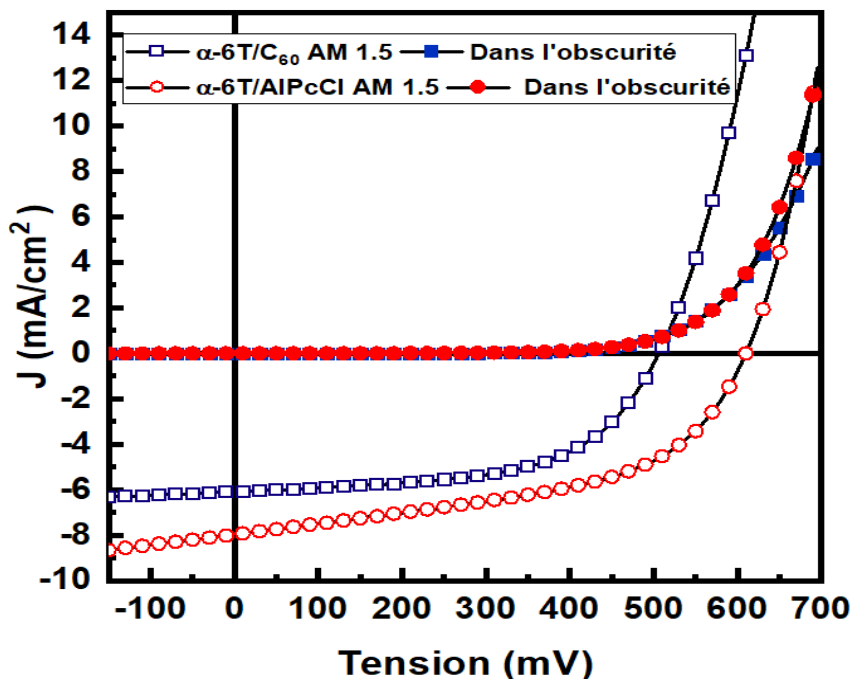


Figure V.3– Caractéristiques J-V des cellules α -6T/AlPcCl(25 nm) et de α -6T/C₆₀ sous illumination de AM1.5 (symboles vides) et sous obscurité (symboles remplis)

Tableau V.2– Paramètres photovoltaïques des deux cellules : α -6T/AlPcCl and α -6T/C₆₀

Hétérojonction	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)
α -6T/AlPcCl	0.61 ± 0.04	7.98 ± 0.35	51 ± 4	2.48 ± 0.45	5	225
α -6T/C ₆₀	0.50 ± 0.03	6.10 ± 0.35	58 ± 3	1.77 ± 0.35	4	640

Comme on peut le remarquer sur la **Figure V.3** et le **tableau V.2** que la cellule avec l'accepteur AlPcCl présente de meilleures performances par rapport à la cellule avec de C₆₀. L'utilisation de l'AlPcCl comme accepteur d'électron au lieu de C₆₀ induit à une augmentation de V_{oc} et de J_{sc}, tandis que l'on peut observer une diminution significative de la résistance R_{sh} qui résulte à une diminution en FF.

L'augmentation significative de V_{oc} avec l'utilisation de l'AlPcCl comme accepteur est due à la différence entre les valeurs des V_{oc} théoriques (e. i. E_{HOMO_D} – E_{LUMO_A}) des deux hétérojonctions. Dans le cas de la cellule de l'hétérojonction α -6T/C₆₀, la V_{oc} théorique égal 0.9 V, et dans le cas de

l'hétérojonction α -6T/AlPcCl, il est de 1.85 eV. Comme cela est bien illustré dans les diagrammes énergétiques (**Figure V.1b** et **Figure IV.1b** du chapitre IV). Cette grande différence entre les V_{oc} théorique des deux hétérojonctions justifie l'augmentation observée de la V_{oc} dans la cellule avec de l'accepteur AlPcCl.

D'autre part, nous remarquons aussi qu'il y a une perte significative en V_{oc} par rapport à la V_{oc} théorique, qui est d'environ 1.24 V dans le cas de la cellule avec de l'accepteur AlPcCl. Ceci peut être expliqué par la mobilité électronique réduite de l'AlPcCl par rapport au C_{60} ce qui conduit à une augmentation de la recombinaison bimoléculaire, comme il est décrit par l'équation V.1 suivante :

$$R_B = \frac{e}{\varepsilon}(\mu_e + \mu_h)(np - n_i^2) \quad \text{Eq. V.1}$$

Où, ε est la constante diélectrique, e est la charge élémentaire, μ_e et μ_h sont les mobilités des électrons et des trous respectivement, n est la densité des électrons, p est la densité des trous et n_i est la densité intrinsèque des porteurs de charges.

II.4. Résultats des caractérisations des couches d'AlPcCl et de C_{60}

Dans l'objectif de mieux comprendre pourquoi la cellule avec de l'accepteur AlPcCl donne des résultats supérieurs à ceux obtenus avec C_{60} , nous avons effectué des caractérisations complémentaires pour les couches minces de C_{60} et d'AlPcCl déposées sur ITO/MoO₃/CuI/ α -6T. Nous avons analysé les échantillons par le spectrophotomètre UV-Vis, par la diffraction des Rayon-X. Puis, nous avons effectué des études morphologiques via l'utilisation du MEB et de l'AFM.

La **Figure V.4** présente les spectres de l'absorption optique des deux échantillons.

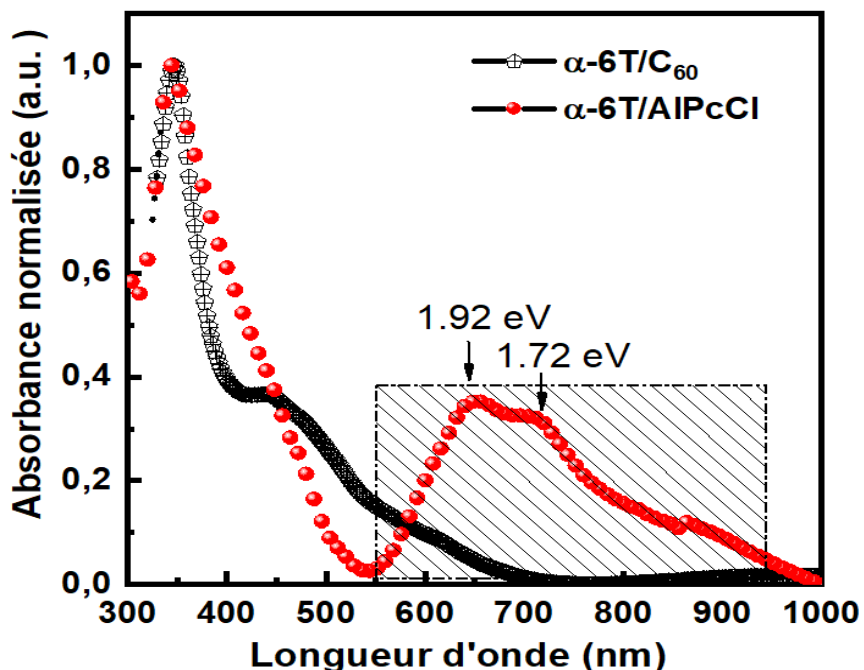


Figure V.4– Spectres d'absorption de $\text{MoO}_3/\text{CuI}/\alpha\text{-6T}/\text{AlPcCl}$ —●— et de $\text{MoO}_3/\text{CuI}/\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$

—○—

Comme on peut le remarquer sur cette figure que l'absorption d'AlPcCl se déploie sur un large intervalle du spectre solaire, de 550 nm à 950 nm. Le spectre d'absorption d'AlPcCl présente deux pics significatifs, le premier situés à 719 nm (1.72 eV) et le deuxième situé à 645 nm (1.92 eV). Ces deux pics sont dus à la bande appelée 'Q'. Ils représentent les transitions électroniques entre l'état fondamental HOMO et l'état excité LUMO de la même molécule [6][7]. La bande Q de l'AlPcCl présente un domaine d'absorption complémentaire avec celui de la bande d'absorption du matériau donneur $\alpha\text{-6T}$. On peut dire que l'accepteur AlPcCl peut contribuer aussi à la photogénération des excitons.

Alors que le matériau accepteur C_{60} présente une bande d'absorption dans les courtes longueurs d'onde du spectre visible, de 400 à 550 nm résultant de l'excitation d'un électron du niveau HOMO d'une molécule C_{60} au niveau LUMO d'une autre molécule voisine plus proches, appelé transitions électroniques à transfert de charge (CT) [8][9]. Comme nous l'avons évoqué dans la section III.3.1. du chapitre I, la structure 3D hautement symétrique de C_{60} conduit à des fonctions d'onde symétriques élevées entraînant des transitions optiques interdites, empêchant le C_{60} d'absorber les photons dans la région du visible pour participer à la photogénération des excitons.

Ces raisons justifient l'augmentation observée de J_{sc} en utilisant l'AlPcCl comme matériau accepteur. Pour ce qui concerne la diminution de FF, nous avons estimé les valeurs de la mobilité des électrons et des trous de l'AlPcCl via l'utilisation de la méthode SCLC. Les valeurs trouvées sont de $6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ et de $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ respectivement. Deux effets peuvent contribuer à la diminution de FF. D'une part, AlPcCl présente une faible mobilité des électrons par rapport à celle de C_{60} qui égale $5.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [10]. D'autre part, une différence de la rugosité de surface entre AlPcCl et C_{60} est probable. Pour vérifier ceci, nous avons analysé les échantillons par la microscopie électronique à balayage et par la microscopie force atomique. Les images obtenues sont présentées dans les **Figures V.5** et **V.6** respectivement.

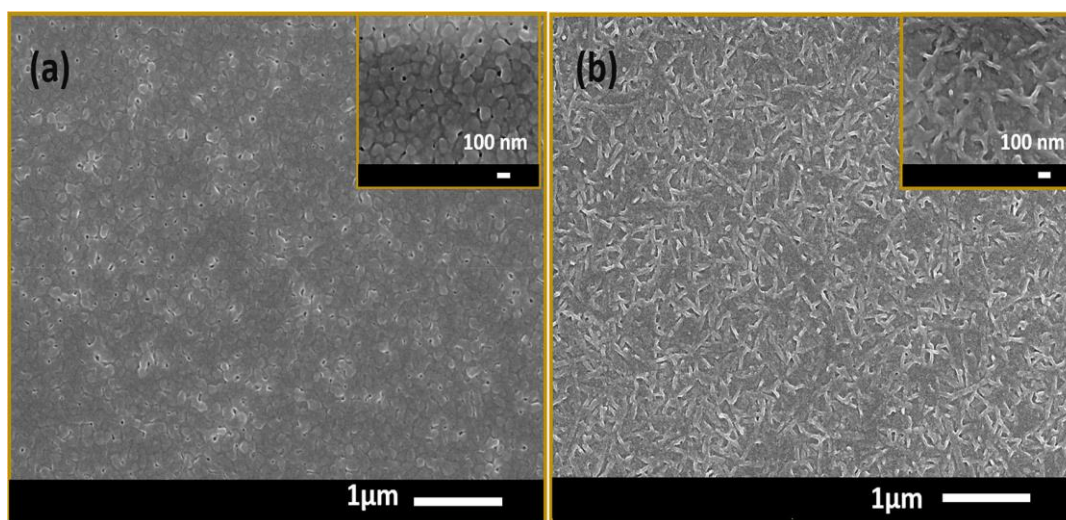


Figure V.5– Images MEB des couches minces de C_{60} (a) et d'AlPcCl (b) déposées sur ITO/MoO₃/CuI/α-6T. Les images insérées sont avec un grandissement de X 100 000.

A partir de ces images MEB, nous pouvons observer que les deux matériaux présentent des morphologies de surface différentes. La surface d'AlPcCl a une texture continue formée de « tiges » qui sont distribuées aléatoirement. Alors que la morphologie de C_{60} présente une surface uniforme formée d'agrégats de petits grains compacts de diamètres autour de 100 nm. Cette différence de morphologie influence la rugosité de surface des échantillons. En effet, d'après les images AFM qui sont présentées dans la **Figure V.6**, nous avons estimé les valeurs de la RMS en utilisant le logiciel Gwyddion, ces valeurs sont de 9.5 nm dans le cas de la surface de C_{60} , et 12.3 nm dans le cas de l'AlPcCl.

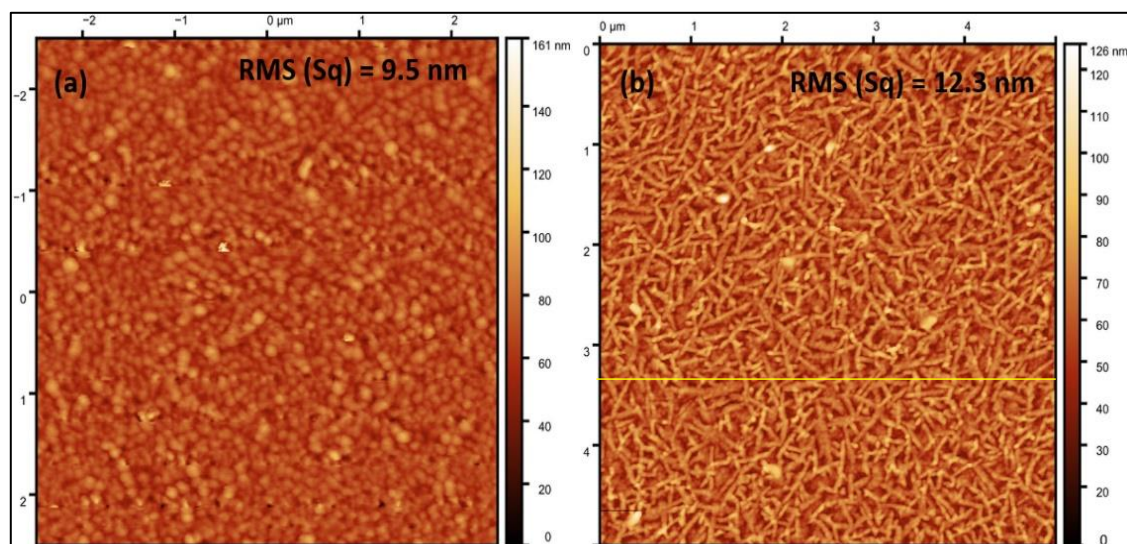


Figure V.6– Images AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) des couches minces de C_{60} (a) et de AlPcCl (b) déposées sur ITO/MoO₃/CuI/ α -6T.

Pour mieux comprendre, l'effet de la rugosité de surface du matériau accepteur sur les performances des cellules, nous avons comparé les valeurs de la densité de courant à l'obscurité des deux diodes : α -6T/ C_{60} et α -6T/AlPcCl, nous avons trouvé la valeur de $5.8 \cdot 10^{-5}\ \text{mA/cm}^2$ pour la diode avec C_{60} et $5.2 \cdot 10^{-4}\ \text{mA/cm}^2$ pour la diode avec AlPcCl sous conditions de court-circuit ($V = 0\ \text{mV}$). Ces résultats signifient que les courants de fuite présents dans la cellule à base de l'AlPcCl sont supérieurs à ceux mesurés avec C_{60} . Ceci peut être lié à la surface rugueuse de l'AlPcCl par rapport à celle du C_{60} . Comme indiqué ci-dessous (**Figure V.7**), dans le cas des couches d'AlPcCl, la hauteur maximale du profil pic-vallée (P-V) est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche d'AlPcCl. De telles valeurs pic-vallée élevées augmentent la probabilité de formation de trajets de courant de fuites pendant le dépôt d'Al, ceci à travers les creux les plus profonds présents dans la couche d'AlPcCl. Cela explique la diminution de V_{oc} et de FF [11]. Ces résultats peuvent expliquer la limite de V_{oc} dans les cellules basées sur l'hétérojonction α -6T/AlPcCl.

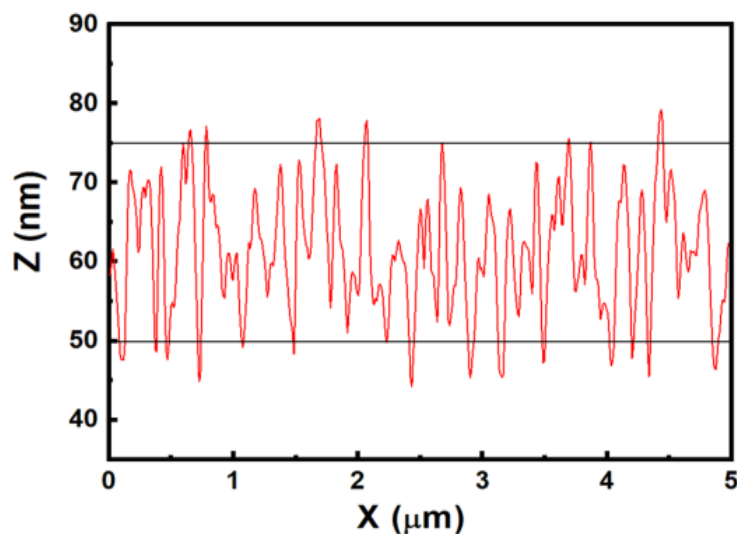


Figure V.7– Profil de la ligne marquée sur l'image AFM de AlPcCl déposés sur ITO/MoO₃/CuI/a-6T

En conclusion, cette étude comparative des deux cellules utilisant les hétérojonctions α -6T/AlPcCl et α -6T/C₆₀ nous a montré que l'utilisation de l'AlPcCl comme matériau accepteur permet d'obtenir de bonnes performances et d'augmenter le rendement de la cellule de 1.77% à 2.48%.

Ces résultats nous montrent la propriété ambipolaire de l'AlPcCl, qui prouvent la possibilité de son utilisation comme couche ternaire donneuse et accepteuse d'électrons dans les cellules ternaires. Ainsi, ils mettent en lumière le potentiel des matériaux phtalocyanines métalliques pour application comme matériaux accepteurs d'électrons, et spécialement pour les dispositifs photovoltaïques organiques à hétérojonction planaires. Ces aboutissement ouvrent un large éventail de possibilités pour tester d'autres matériaux appartenant à cette famille. Ce qui ouvre la perspective de pouvoir trouver des petites molécules organiques accepteuses d'électrons pour remplacer les matériaux accepteurs classiques à base des fullerènes.

Dans la section suivante, nous allons présenter et discuter les résultats de l'utilisation de l'AlPcCl comme couche active centrale dans les cellules ternaires à base des couches actives : α -6T/AlPcCl/C₆₀.

III. Etude de la cellule ternaire α -6T/AlPcCl/C₆₀

Pour la réalisation de la cellule ternaire, nous avons utilisé le même protocole utilisé pour élaborer la cellule binaire, sauf que nous avons ajouté une couche d'AlPcCl entre α -6T et C₆₀. La configuration de la cellule photovoltaïque organique ternaire est alors la suivante : ITO (100 nm)/MoO₃ (3 nm)/CuI(1.5 nm)/ α -6T (22 nm) /AlPcCl(x nm)/C₆₀ (45 nm) /Alq₃ (9 nm) /Al (45 nm). La réalisation de la cellule a été effectuée en continu sans aucune interruption du vide. La structure de la cellule et une représentation de diagramme énergétique des trois couches actives sont présentées dans la **Figure V.8**.

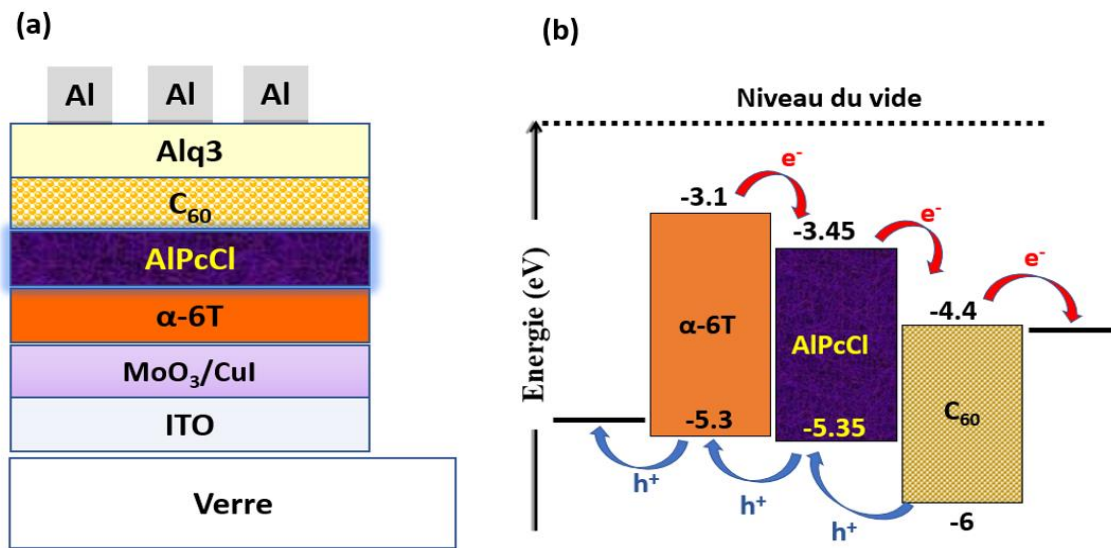


Figure V.8– Structure de la cellule ternaire α -6T/ AlPcCl /C₆₀ (a) et représentation du diagramme énergétique des trois couches actives de la cellule (b)

III.1. Optimisation de l'épaisseur de la couche centrale d'AlPcCl

Dans cette étude nous n'avons pas utilisé l'épaisseur optimum (25 nm) de la couche d'AlPcCl que nous avons déterminé pour la cellule binaire à base de α -6T/AlPcCl, mais nous avons à nouveau procédé à son optimisation dans le dispositif ternaire puisque ici la couche d'AlPcCl va jouer le

rôle de la couche centrale donneuse et accepteuse d'électrons. Donc évidemment, son épaisseur doit être plus fine pour éviter les recombinaisons de charges.

III.1.1. Résultats de la caractérisation électrique J-V

Nous avons élaboré et testé diverses épaisseurs de la couche d'AlPcCl : 10, 12, 13, 15 et 17.5 nm pour optimiser le rendement de la cellule ternaire. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau V.3**.

Tableau V.3– Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire α -6T/AlPcCl/C₆₀ en fonction de l'épaisseur de la couche centrale d'AlPcCl.

Epaisseurs (nm)			V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
α -6T	AlPcCl	C ₆₀				
22	10	45	0.49	11.70	43	2.50
22	12	45	0.59	11.70	53	3.70
22	13	45	0.61	11.77	43	3.10
22	15	45	0.62	14.60	48	4.33
22	17.5	45	0.63	12.50	47	3.70

Les résultats obtenus montre que le rendement des cellules augmente avec l'augmentation de l'épaisseur d'AlPcCl jusqu'à 15 nm, et au-delà de cet épaisseur le rendement commence à diminuer. Le rendement optimum obtenu est $\eta = 4.33\%$, il correspond à une V_{oc} de 0.62 V, un J_{sc} de 14.60 mA/cm², et un facteur de forme de 48%. On peut remarquer dans ce tableau que la valeur de V_{oc} continue d'augmenter avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AlPcCl. Néanmoins, le J_{sc} a diminué en augmentant l'épaisseur de la couche d'AlPcCl à 15 nm. De ces variations contradictoires il résulte une diminution du rendement des cellules.

III.1.2. Comparaison avec les résultats des cellules binaires

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, l'objectif de passer à l'utilisation de trois couches actives est bien évidemment de surpasser le rendement et les performances obtenues dans les cellules binaires. Donc après optimisation de l'épaisseur de la couche centrale d'AlPcCl, nous avons comparé les résultats obtenus de nos cellules ternaires avec ceux des cellules

binaires formées de couples : α -6T/ C_{60} , AlPcCl/ C_{60} et α -6T/AlPcCl. Les résultats sont présentés dans la **Figure V.9** et la **Tableau V.4**.

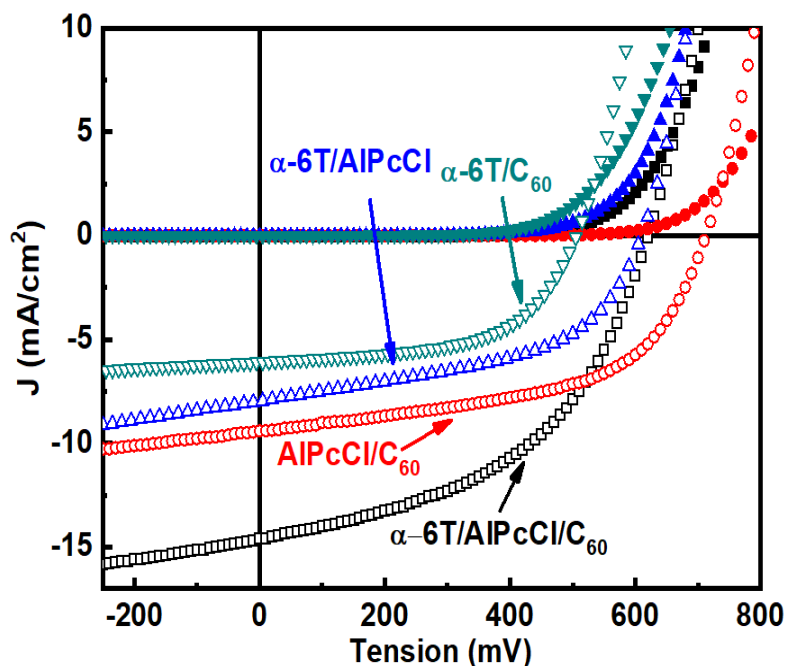


Figure V.9 – Caractéristiques J-V des cellules binaires et ternaires ITO/MoO₃/CuI/couche active /Alq₃/Al. Les couches actives étant : AlPcCl/ C_{60} (●), α -6T/ C_{60} (▼), α -6T/AlPcCl (▲) et α -6T/AlPcCl/ C_{60} (■) (Les symboles remplis correspondent aux conditions sous obscurité et Les symboles vides correspondent aux conditions sous illumination de AM 1.5).

Tableau V.4– Paramètres photovoltaïques des cellules binaires et ternaires ITO/MoO₃/CuI/couche active /Alq₃/Al

Hétérojonction	Epaisseur (nm)			V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
	α -6T	AlPcCl	C ₆₀				
α -6T /C ₆₀	22	***	45	0.51	6.10	58	1.77
α -6T/AlPcCl	22	25	***	0.61	7.98	51	2.48
AlPcCl/C ₆₀	***	26	45	0.70	9.61	59.5	3.97
α -6T/AlPcCl/C ₆₀	22	15	45	0.62	14.60	48	4.33

D'après la **Figure V.9** et le **Tableau V.4**, nous pouvons remarquer que les résultats de la cellule ternaire présentent une amélioration très significative des performances en comparaison avec les cellules binaires α -6T/ C_{60} , α -6T/AIPcCl.

III.2. Résultats des mesures EQE et de l'absorption optique

Pour mieux comprendre les résultats obtenus nous avons réalisé quelques expériences complémentaires. Tout d'abord nous avons procédé à la mesure des spectres EQE des cellules utilisant les différentes couches absorbantes et nous les avons comparés aux spectres d'absorbance des couches correspondantes pour vérifier si tous les constituants de ces différentes couches contribuaient efficacement à la création de porteurs de charge. Les spectres EQE et les spectres d'absorption sont présentés dans la **Figure V.10** et la **Figure V.11** respectivement.

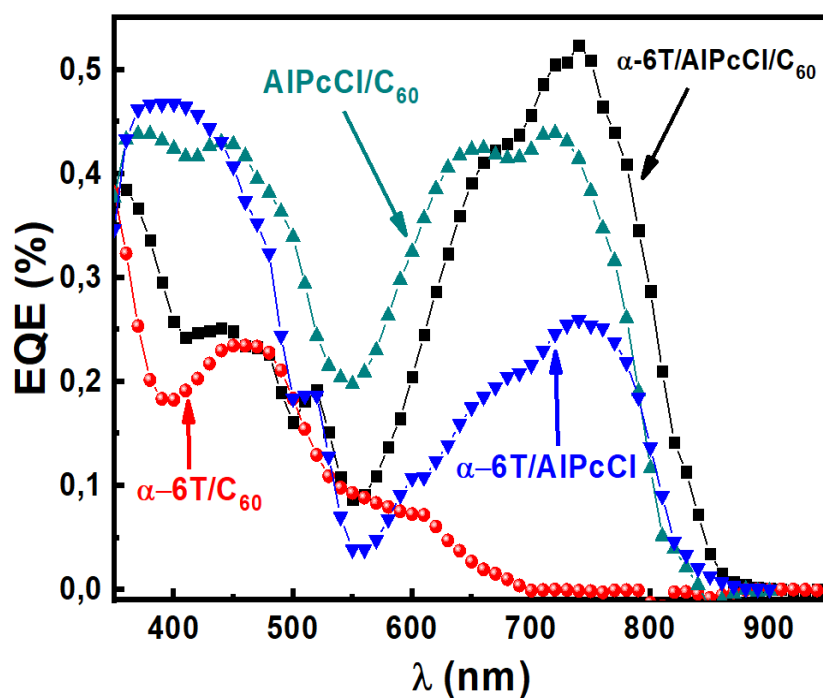


Figure V.10– Spectres EQE des cellules photovoltaïques planaires binaires et ternaire avec les couches actives : (■) α -6T/AIPcCl/ C_{60} , (▲) AIPcCl/ C_{60} , (▼) α -6T/AIPcCl and (●) α -6T/ C_{60} .

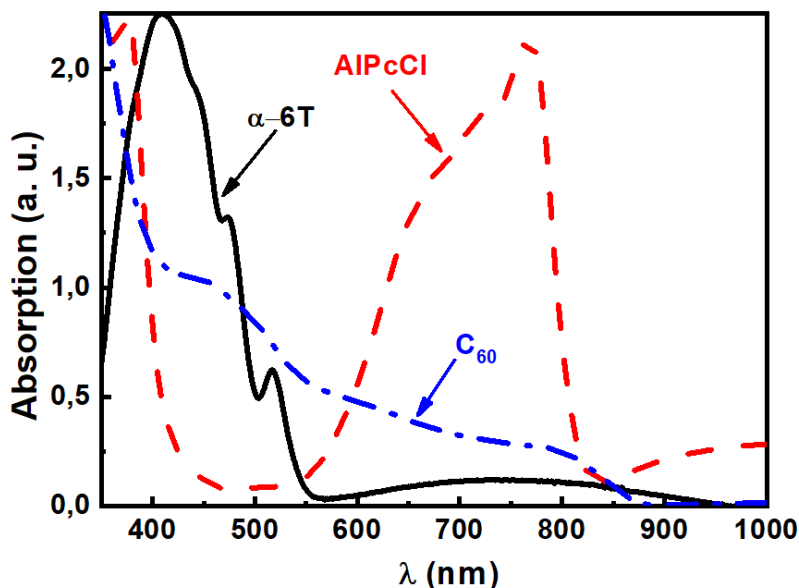


Figure V.11– Spectres d'absorption des couches de α -6T (—), AlPcCl (---) et de C_{60} (-•-)

A partir des spectres de EQE (**Figure V.10**) et les spectres d'absorption (**Figure V.11**), il est clairement remarquable que les spectres EQE des cellules basées sur les couches actives α -6T/AlPcCl/ C_{60} , AlPcCl/ C_{60} , α -6T/AlPcCl et α -6T/ C_{60} suivent les spectres d'absorption des couches actives correspondantes. Dans le cas de la cellule de couches actives AlPcCl/ C_{60} , son spectre de EQE suit le spectre d'absorption de l'AlPcCl avec une contribution de C_{60} dans la région des longueurs d'ondes inférieure à 500 nm. Dans le cas de la cellule dont la couche active est α -6T/ C_{60} , le spectre EQE présente un pic, dont le sommet est situé à une longueur d'onde d'environ 460 nm, mais le maximum du spectre d'absorption est situé à 410 nm (**Figure V.11**). Ce glissement vers le rouge du spectre EQE est dû à la contribution de C_{60} à la génération de porteurs de charge, dont le spectre d'absorption présente un épaulement à une longueur d'onde d'environ 460 nm. Dans le cas de la cellule à base de α -6T/AlPcCl, les contributions des deux couches de α -6T et d'AlPcCl sont clairement visibles dans les deux spectres de EQE et de l'absorption (**Figure V.10** et **Figure V.11**). Le spectre EQE montre qu'il y a un maximum qui apparaît à $\lambda = 740$ nm, qui peut être contribué aux excitons issus de la couche d'AlPcCl, alors que, le deuxième pic large situé entre $\lambda = 350$ nm et 550 nm représente les excitons issus des couches de AlPcCl et de α -6T, comme on peut le voir sur les spectres d'absorption. Par conséquent, le spectre EQE de la cellule à base du couple α -6T/AlPcCl montre que les deux couches sont actives dans la génération des excitons. En conséquence, nous pouvons conclure que les deux interfaces de la structure ternaire α -

6T/AIPcCl/C₆₀ sont actives, comme il est bien montré sur la **Figure V.10** que le spectre EQE de cette structure ternaire suit la forme des spectres d'absorption des trois couches (**Figure V.11**).

III.3. Discussion

A partir du **Tableau V.4** nous pouvons remarquer que la valeur de la densité de courant de court-circuit de la cellule ternaire est beaucoup plus élevée en comparaison avec les cellules binaires. Cette augmentation de J_{sc} peut être due à différentes contributions. Premièrement, le domaine d'absorption des trois couches actives est plus large qu'avec les structures binaires spécialement dans le cas où C₆₀ est l'accepteur, ce qui permet une réponse spectrale plus large (**Figure V.11**). Deuxièmement, le J_{sc} ne dépend pas seulement de la densité des excitons créés, mais aussi de l'efficacité de la séparation de charges aux interfaces. Comme nous l'avons montré via les spectres de EQE les deux interfaces : α -6T/AIPcCl et AIPcCl/C₆₀ de la cellule ternaire α -6T/AIPcCl/C₆₀ sont actives, ce qui contribue significativement à l'augmentation de J_{sc} . D'autre part, en plus de la génération de charge par le processus de conversion photovoltaïque classique en quatre étapes (génération des excitons, dissociation, diffusion et transport, (voir la section II.3 du chapitre I)), il existe un autre mécanisme alternatif qui est la migration des charges par transfert d'énergie. Ce mécanisme est un processus qui se fait en deux étapes : D'abord, la diffusion de l'exciton de la couche donneuse d'électrons à la couche centrale ambipolaire, cette diffusion peut se produire sur une distance plus longue que celle des excitons classiques. Puis, vient l'étape de la dissociation à l'interface couche ambipolaire/accepteur d'électron. Cette longue distance de la diffusion se fait par transfert d'énergie appelé « Transfert d'énergie par résonance Föster » (*FRET, de l'anglais, Förster resonance energy transfer*). Ainsi ce mécanisme de FRET est à l'origine de la dissociation des excitons en deux étapes :

- Diffusion de l'exciton sur une longue distance par le mécanisme de FRET
- La dissociation de l'exciton à l'interface : AIPcCl/C₆₀

Pour que le transfert de charge par FERT soit efficace, il faut qu'il y ait un chevauchement entre le spectre de la photoluminescence du matériau donneur (dans notre cas le α -6T) et le spectre de l'absorption du matériau ambipolaire (dans notre cas, l'AIPcCl) [12][13].

En ce qui concerne le spectre d'absorption d'AIPcCl, comme nous l'avons déjà évoqué il présente deux bandes d'absorption. Une bande est située entre 550 nm et 800 nm, et l'autre est dans la région

UV dans les longueurs d'ondes inférieurs à 400 nm. D'autre part, d'après le spectre de la photoluminescence de α -6T présenté dans la **Figure V.12**, le α -6T présente un pic d'émission très intense situé entre 500 nm et 750 nm. Cela signifie que le transfert d'énergie par FRET est très probable dans la structure ternaire à base de α -6T/AIPcCl/C₆₀.

Pour vérifier l'efficacité du transfert d'énergie par résonance Förster, nous avons procédé aux mesures de spectres de photoluminescences (PL) des deux échantillons : MoO₃/CuI/ α -6T et de MoO₃/CuI/ α -6T/AIPcCl. Les spectres obtenus sont présentés dans la **Figure V. 12**.

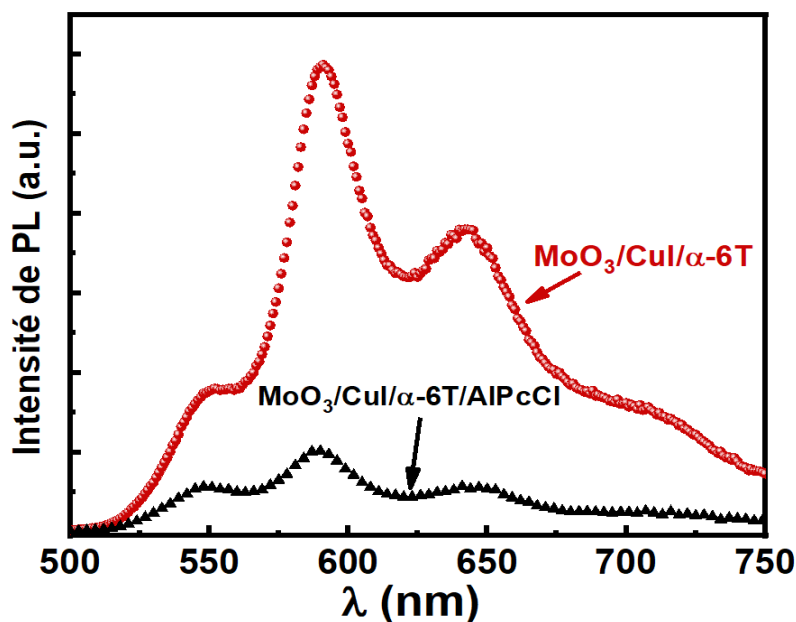


Figure V. 12– Spectres de photoluminescences des échantillons MoO₃/CuI/ α -6T (●) et MoO₃/CuI/ α -6T/AIPcCl (▲)

Lorsque nous avons mesuré la photoluminescence des couches α -6T/AIPcCl superposées, nous avons remarqué qu'il y a une diminution très importantes de l'intensité du spectre de PL de α -6T. Cela signifie que la couche d'AIPcCl présente une efficacité d'extinction du signal très importante ce qui indique que le transfert d'énergie par FRET de la couche α -6T à la couche d'AIPcCl est très efficace [14].

D'autre part, si un contact ohmique est établi entre les couches organiques et les électrodes, le V_{oc} est directement relié à la différence entre LUMO de l'accepteur et le HOMO du donneur et au pertes par recombinaison de charges [15]. Comme présenté dans le diagramme énergétique de la

cellule ternaire (Figure V.8b), les différentes valeurs de la différence $LUMO_A-HOMO_D$ des cellules utilisant les hétérojonctions α -6T/ C_{60} , AlPcCl/ C_{60} et α -6T/AlPcCl sont 0.9 eV, 0.95 eV et 1.85 eV respectivement. Par conséquent, si la tendance donnée par l'équation de V_{oc} théorique est corroborée par les résultats présentés dans le **Tableau V.4**, nous devons noter que pour les cellules ternaires; il y a un grand écart entre le V_{oc} expérimental obtenu et le V_{oc} théorique. Cela signifie que, si l'interface α -6T/AlPcCl est efficace, elle n'est pas plus efficace que les interfaces α -6T/ C_{60} et AlPcCl/ C_{60} et aussi peut être cela est dû à l'augmentation de la recombinaison de charges. Cette limitation liée à l'utilisation d'AlPcCl comme accepteur peut être due à la faible mobilité électronique de l'AlPcCl en comparaison avec la mobilité de C_{60} , comme nous l'avons déjà évoqué.

Cette hypothèse est en bon accord avec les faibles valeurs de FF obtenues lorsque l'AlPcCl est utilisé comme accepteur. Dans le cas de la structure ternaire, V_{oc} n'est que légèrement supérieur à celui de la jonction α -6T/ C_{60} , ce qui signifie que comme prévu, la valeur V_{oc} est limitée par la différence entre le LUMO de C_{60} et l'HOMO de α -6T. Néanmoins, par comparaison avec le meilleur rendement obtenu avec les cellules binaires, la structure ternaire α -6T/AlPcCl/ C_{60} permet une amélioration du rendement de 10.5%.

IV. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré que l'utilisation de l'AlPcCl comme matériau accepteur dans la cellule binaire à base de α -6T/AlPcCl donne de bonnes performances en comparaison avec la cellule avec du matériau accepteur C_{60} . Cela a induit à une augmentation de V_{oc} et de J_{sc} , tandis que nous avons obtenu une diminution de la R_{sh} ce qui a entraîné une diminution de facteur de forme de 58 % à 51%. Ces résultats ont été corroborés par des mesures d'absorption et des études morphologiques. L'augmentation de V_{oc} et J_{sc} a été discutée et attribuée à la différence entre les V_{oc} théoriques des deux hétérojonctions et spectres d'absorption complémentaires entre le matériau donneur α -6T et le matériau accepteur d'AlPcCl. Tandis que la diminution de FF a été attribuée à la faible mobilité électronique de l'AlPcCl en comparaison avec celle de C_{60} . Ces résultats ont mis en lumière le potentiel des matériaux phtalocyanines métalliques, qui peuvent ouvrir un large éventail de possibilités pour tester d'autres matériaux basés sur cette famille.

La deuxième partie de ce chapitre était dédiée à l'étude de la cellule ternaire basée sur α -6T/AlPcCl/ C_{60} . Nous avons utilisé l'AlPcCl comme couche centrale ambipolaire puisqu'il a

démontré son efficacité comme accepteur et donneur d'électrons. Nous avons clairement montré que les mécanismes de transfert de charge et de transfert d'énergie sont actifs simultanément dans les cellules ternaires basées sur α -6T/AIPcCl/C₆₀, ce qui justifie l'amélioration significative du rendement de ces cellules par rapport aux cellules binaires étudiées.

Références bibliographiques

- [1] X. Wang, *et al.* “Ternary Organic Photovoltaic Cells Exhibiting 17.59% Efficiency with Two Compatible Y6 Derivations as Acceptor”, Sol RRL 2100007, DOI: 10.1002/solr.202100007.
- [2] X. Ma, *et al.* “Approaching 18% efficiency of ternary organic photovoltaics with wide bandgap polymer donor and well compatible Y6 : Y6-1O as acceptor,” Natl Sci Rev, 2021, Vol. 8, nwaa305, doi: 10.1093/nsr/nwaa305
- [3] L. Cattin, *et al.* “Highlighting the possibility of parallel mechanism in planar ternary photovoltaic cells”, AIP ADVANCES 8, 115329 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5037531>
- [4] A. Mohammed-Krarrroubik, *et al.* “The Influence of Deposition Rates on Properties of AlPcCl Thin Films and on the Performance of Planar Organic Solar Cells”, Phys. Status Solidi A 2017, 1700367, DOI: 10.1002/pssa.201700367.
- [5] K. Liu, *et al.* “Origin of the Q-band splitting in the absorption spectra of aluminum phthalocyanine chloride,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 438, no. 1–3, pp. 36–40, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.02.048.
- [6] M.M. El-Nahass, “Structural and optical properties of nanocrystalline aluminum phthalocyanine chloride thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 38, pp. 177–183, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.04.014.
- [7] Y. Luo *et al.* “Origin of the Q-band splitting in the absorption spectra of aluminum phthalocyanine chloride” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 438, no. 1–3, pp. 36–40, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.02.048.
- [8] N. Andrew *et al.* “A Fullerene-Based Organic Exciton Blocking Layer with High Electron Conductivity,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3315–3320, Jul. 2013, doi: 10.1021/nl401531t.
- [9] M. Nakaya, *et al.* “Control of electric, optical, thermal properties of C₆₀ films by electron-beam irradiation,” *Carbon N. Y.*, vol. 152, pp. 882–887, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.06.089.
- [10] B. Liu, *et al.* “Synthesis and photovoltaic properties of a solution-processable organic molecule containing dithienybenzotriazole and triphenylamine”, *Synthetic Metals*, 162 (2012) 630-635.
- [11] C.M. Proctor, *et al.* “Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 083301 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4913589>

-
- [12] D. Liu, *et al.* “Förster resonance energy transfer and improved charge mobility for high performance and low-cost ternary polymer solar cells”, *Solar Energy* 2019; 189: 186–193, doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.060
- [13] D. C. Coffey, *et al.* “Photovoltaic charge generation in organic semiconductors based on long-range energy transfer”. *ACSNANO* 2010; 4: 5437–5445, doi.org/10.1021/nn101106b
- [14] X. He, *et al.* “Design of organic small molecules for photovoltaic application with high open-circuit voltage (V_{oc})”, *J. Mater. Chem. C*, 2019; 7: 2487, DOI: 10.1039/c8tc06589f
- [15] J. Benduhn *et al.* “Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells”. *Nature Energy*. 2, 17053.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail de thèse reposait sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire (OPVs-PHJ), spécifiquement une cellule à base de l'hétérojonction Alpha-Sexithiophène (α -6T)/Fullerène(C_{60}) via l'insertion des couches tampons anodiques à l'interface : ITO/ α -6T, afin de diminuer la barrière énergétique entre le travail de sortie de l'anode (ITO) et le niveau HOMO de α -6T.

Ainsi, nous avons commencé par l'étude de composite $MoO_3:MoS_2$ pour combiner les propriétés électroniques complémentaires des deux matériaux. La problématique principale de ce travail de thèse était la synthèse des couches tampons hybrides $MoO_3:MoS_2$ à une température relativement basse (< 300 °C) pour conserver la conductivité du matériau anode utilisé (ITO) et en même temps éviter la dégradation des matériaux organiques. Nous avons proposé dans cette étude de contrôler simplement la composition de cette couche hybride en utilisant une technique originale de sulfuration dite "RTA-CVD" d'un film mince de MoO_3 . Ensuite, elles ont été sulfurisées par recuit thermique sous vide sous pression partielle de soufre. D'abord, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des films de MoS_2 par la sulfuration des couches de MoO_3 épaisses (20 – 25 nm) par traitement thermique à 380°C pendant 10 min. Ces résultats ont montré le potentiel de notre technique RTA-CVD pour synthétiser des couches de MoS_2 et de $MoO_3:MoS_2$ sous basses températures. Par la suite nous avons procédé à la sulfuration partielle de couches minces de MoO_3 (3 nm) pour obtenir des couches hybrides de $MoO_3:MoS_2$ pour cumuler les avantages des deux matériaux ; MoO_3 comme une couche de collection de trous et MoS_2 comme couche bloqueuse d'électrons. L'application des couches tampons anodiques hybrides $MoO_3:MoS_2$ dans la cellule référence AlPcCl/ C_{60} a montré qu'il y a une saturation rapide de l'effet positif de MoS_2 pour un pourcentage de 5%, dû la diminution du travail de sortie de la couche hybride avec l'augmentation du pourcentage de MoS_2 . Ceci montre qu'il est nécessaire d'obtenir un meilleur compromis entre les effets positifs et négatifs de la présence de MoS_2 dans la couche tampon anodique hybride $MoO_3:MoS_2$. L'application de la couche hybride contenant 5% de MoS_2 dans la cellule α -6T/ C_{60} a permis d'obtenir une amélioration en terme de J_{sc} et de FF.

La deuxième partie de ce travail de thèse a été dédiée à l'étude de l'effet d'autres couches tampons anodiques : MoO_3 , CuI et MoO_3/CuI sur les performances de la cellule $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$. Les résultats ont montré que l'utilisation de la double couche MoO_3/CuI (1.5 nm) a permis d'obtenir une amélioration considérable dans les performances de la cellule binaire $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$. En comparant avec les cellules de couches tampons : MoO_3 ou CuI , nous avons obtenu une augmentation significative de V_{oc} , J_{sc} et de FF. L'étude de la diffraction des rayons X a montré que le CuI a un effet spectaculaire sur les propriétés structurales de $\alpha\text{-6T}$. Les couches de $\alpha\text{-6T}$ sont passées de la phase amorphe à la phase cristalline monoclinique avec une orientation moléculaire parallèle au plan du substrat, ceci a conduit à une amélioration importante des propriétés optiques et électriques de $\alpha\text{-6T}$.

Ces résultats nous ont encouragés à aller plus loin dans la voie de l'optimisation de cette cellule à base de $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$, en passant à un dispositif ternaire de cœur actif : $\alpha\text{-6T}/\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$ afin d'élargir le domaine d'absorption des matériaux actifs. Au cours de cette étude, nous avons montré que l'utilisation de l'AlPcCl comme matériau accepteur dans la cellule binaire à base de $\alpha\text{-6T}/\text{AlPcCl}$ donne de bonnes performances en comparaison avec la cellule avec de C_{60} comme matériau accepteur. Cela a induit à une augmentation en V_{oc} et J_{sc} . L'augmentation de V_{oc} et J_{sc} a été discutée et attribuée à la différence entre les V_{oc} théoriques des deux hétérojonctions et les spectres d'absorption complémentaires entre le matériau donneur $\alpha\text{-6T}$ et le matériau accepteur AlPcCl. Ces résultats ont mis en lumière le potentiel des matériaux phtalocyanines métalliques, qui peuvent ouvrir un large éventail de possibilités pour tester d'autres matériaux basés sur cette famille. Puis nous avons étudié la cellule ternaire basée sur $\alpha\text{-6T}/\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$. Nous avons utilisé l'AlPcCl comme couche centrale ambipolaire puisqu'il a démontré son efficacité comme accepteur et donneur d'électrons. Nous avons clairement montré que les mécanismes de transfert de charge et de transfert d'énergie sont actifs simultanément dans les cellules ternaires basées sur $\alpha\text{-6T}/\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$, ce qui justifie l'amélioration significative du rendement de ces cellule par rapport aux cellules binaires étudiées.

Les études réalisées au cours de ce travail de thèse devraient encourager à approfondir l'étude de beaucoup d'autres matériaux de la famille des dichalcogénures de métaux de transition en utilisant le processus de sulfuration via la technique RTA-CVD et de les tester non seulement dans les cellules photovoltaïques organiques, mais aussi de cibler d'autres applications optoélectroniques.

Liste des Figures

- Figure I.1** Evolution de la température moyenne annuelle mondiale entre 1850 et 2019
- Figure I.2** Spectre solaire
- Figure I.3** Les trois différentes constantes d'illumination
- Figure I.4** Schéma explicatif de l'effet photovoltaïque
- Figure I.5** Configurations typiques des cellules solaires de première génération à base de c-Si (a) et de la deuxième génération à base des couches minces de a-Si (b) et de CIGS (c)
- Figure I.6** Illustration de la structure cristalline ABX_3 de la pérovskite
- Figure I.7** Graphique NREL de l'évolution des rendements records des cellules photovoltaïques expérimentales en fonction des années pour chaque type de technologie
- Figure I.8** Quelques premières molécules organiques étudiées
- Figure I.9** Schémas représentant l'hybridation sp^3 de l'atome de Carbon
- Figure I.10** Schémas représentant l'hybridation sp^2 de l'atome de Carbon
- Figure I.11** Représentation (a) des liaisons entre σ et sp^2 hybrides et les liaisons entre π et p_z non-hybrides (b) chevauchement entre les atomes de Carbon et d'hydrogène, (c) le nuage électronique des couches formées et les plans de la molécule de benzène
- Figure I.12** Représentation de la formation des niveaux HOMO et LUMO de la molécule de Benzène
- Figure I.13** Processus de conversion photovoltaïque dans les OPVs
- Figure I.14** Les conditions de dissociation des excitons : $E_{ex} > I_{pD} - \chi_A$
- Figure I.15** Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique idéale (a) et réelle sous illumination (b)
- Figure I.16** Courbes J-V typiques d'une cellule solaire à l'obscurité (courbe noir) et sous illumination (courbe en rouge)
- Figure I.17** Structure d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction planaire (PHJ)(les épaisseurs dans ce schémas sont aléatoires)
- Figure I.18** Structure d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction en volume (BHJ)
- Figure I.19** Structure Tandem
- Figure I.20** Mécanisme d'amélioration des performances des cellules ternaires
- Figure I.21** Schéma de diagramme d'énergie de l'interface ITO/Donneur d'électrons avant et après l'insertion d'une couche interfaciale

- Figure I.22** Structures chimiques de quelques polymères donneurs de la dernière génération
- Figure I.23** A gauche, structure des métallo-pthalocyanines et à droite, la structure de subphthalocyanine
- Figure I.24** Structures chimiques de quelques petites molécules donneuses d'électrons de la famille des acènes
- Figure I.25** Structures chimiques de quelques petites molécules donneuses d'électrons à base des thiophènes
- Figure I.26** Vue stéréographique des cellules primitives de deux polymorphes de α -6T. (a) polymorphe de haute température (HT), (b) polymorphe de basse température (LT)
- Figure I.27** Spectre d'absorption de α -6T en couche mince
- Figure I.28** Structures chimiques de AlPcCl
- Figure I.29** Structures chimiques de principaux matériaux fullerènes
- Figure I.30** Représentation schématique des niveaux d'énergie HOMO et LUMO du couple α -6T/C₆₀
- Figure I.31** Schéma illustrant la diminution des barrières énergétiques aux interfaces anode/D_E et A_E/cathode et en montrant le transfert de charges via ces interfaces
- Figure I.32** Structures chimiques de BCP et d'Alq₃
- Figure I.33** Schéma représentant la structure de bande récente de MoO₃
- Figure I.34** Schémas représentant (a) la collection de trous via l'interface ITO/MoO₃/D_E (b) transport des électrons via la première voie (1) de la bande de conduction de MoO₃ à HOMO de matériau donneur, ou via la deuxième voie (2) partir des états énergétiques créés en dessous de la bande de conduction
- Figure I.35** Représentation schématique tridimensionnelle d'une structure MX₂ typique. Les atomes de chalcogène (X) sont en jaunes et ceux du métal sont gris
- Figure I.36** Les coordinations des polytypes de MoS₂
- Figure I.37** à gauche, la structure 2H-MoS₂ ($a = 3.16 \text{ \AA}$, $c = 12.30 \text{ \AA}$), à droite, les données cristallographiques de cette structure.
- Figure I.38** Structure de bandes calculée par des méthodes *ab-initio* pour un cristal de MoS₂, (a) massif, (b) quadri-feuillets (c) bi-feuillets, (d) mono-feuillet
- Figure I.39** Spectre d'absorption de couches de MoS₂ obtenues par la méthode de l'exfoliation liquide
- Figure I.40** Diagramme des niveaux énergétiques de la cellule à base de la couche tampon anodique hybride MoO₃:MoS₂
- Figure I.41** Schéma représentant le diagramme énergétique de la cellule P3HT:PCBM à base de MoS₂-MoO₃ en tant que couche tampon anodique

- Figure II.1** *Evaporateur thermique à vide et ses accessoires*
- Figure II.2** *Poudres des matériaux organiques utilisés pour le dépôt des différentes couches actives étudiées lors du présent travail Précurseurs utilisés pour le dépôt de la cathode et de la couche encapsulante*
- Figure II.3** *Précurseurs utilisés pour le dépôt de la cathode et de la couche encapsulante*
- Figure II.4** *Exemples de cellules élaborées dans le présent travail. (a) cellule binaire de ITO/MoO₃/CuI/ α -6T/C₆₀/Alq₃/Al/Se) et (b) cellule ternaire de ITO/MoO₃/CuI/ α -6T/AlPcCl/C₆₀/Alq₃/Al/Se.*
- Figure II.5** *Enceinte à vide équipée de dispositif de sulfidation fabriqué au laboratoire*
- Figure II.6** *Etapes du processus de sulfidation*
- Figure II.7** *Spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 1050 (IMN)*
- Figure II.8** *Schéma de diagramme d'un spectrophotomètre UV-Vis-Proche infrarouge*
- Figure II.9** *à gauche la représentation schématique d'un appareil XPS, à droite Spectromètre XPS Axis Nova (Kratos Analytical) (de l'Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN))*
- Figure II.10** *Schéma de diagramme d'un diffractomètre de Rayons-X*
- Figure II.11** *La loi de Bragg*
- Figure II.12** *A gauche le microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F (Centre de micro -caractérisation, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes), et à droite les dispositifs essentielles composant un microscope électronique à balayage*
- Figure II.13** *Le microscope à force atomique NanoWizard II JPK (Centre de micro-caractérisation, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes) (a), les différentes éléments constituant l'AFM (b)*
- Figure III.1** *Spectres XPS typiques de films de MoO₃ sulfurés à 340°C (a,b) et 380°C (c,d) sous pression partielle de soufre.*
- Figure III.2** *Analyse EDX d'un film mince MoO₃:MoS₂ après sulfuration d'un film MoO₃ à 300°C.*
- Figure III.3** *Images MEB des couches minces de MoO₃ avant (a) et après sulfuration à 380 °C (e. i. MoS₂) (b)*

- Figure III.4** Images AFM des couches minces de MoO_3 avant (a) et après sulfuration à 380°C (e. i.: MoS_2) (b)
- Figure III.5** Spectres d'absorption de MoO_3 avant sulfuration après sulfuration à 220°C et à 380°C
- Figure III.6** Spectre XPS des orbitales Mo_{3d} (a) et O_{1s} (b) de la couche mince de MoO_3 (3 nm).
- Figure III.7** Spectre XPS des orbitales Mo_{3d} (a), S_{2p} (b) et O_{1s} (c) de la couche mince hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, obtenue à une température de sulfuration de 300°C , et pendant une de 10 min
- Figure III.8** Spectre XPS des orbitales Mo_{3d} (a), S_{2p} (b) et O_{1s} (c) de la couche mince hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$, obtenue à une température de sulfuration de 220°C , et pendant 5 min.
- Figure III.9** Image AFM de la couche hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ obtenue après sulfuration à 220°C et pendant 5 min.
- Figure III.10** Visualisation en surface d'un film de MoO_3 sulfurisé pendant 5 min à 220°C (a) et 300°C (b)
- Figure III.11** Illustration des structures de cellules $\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$ sans et avec couche tampon anodique hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$
- Figure III.12** Caractéristiques J-V dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 des cellules photovoltaïques organiques $\text{AlPcCl}/\text{C}_{60}$ sans couche tampon anodique et avec couche tampon hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ (5% en MoS_2) (à l'obscurité les symboles sont remplis et sous illumination les symboles sont vides).
- Figure III.13** Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de AlPcCl de 26 nm d'épaisseur déposée sur ITO tout seul (la ligne discontinue) et sur ITO/ $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ (la ligne continue).
- Figure III.14** Illustration des structures des cellules à base de l'hétérojonction $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ sans (a) et avec les différentes couches tampons anodiques ; MoO_3 (b), $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ (5% en MoS_2) (c) et MoS_2 (d).
- Figure III.15** Caractéristiques J-V dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 des cellules photovoltaïques organiques $\alpha\text{-6T}/\text{C}_{60}$ sans et avec couches tampons anodiques : MoO_3 , MoS_2 et la couches hybride $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ (5% en MoS_2).
- Figure III.16** Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de $\alpha\text{-6T}$ de 20 nm d'épaisseur déposée sur ITO tout seul et sur ITO/ $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$.

- Figure III.17** *Illustration de processus de sulfuration des couches de MoO₃ (T_{sub} est la température de sublimation du soufre et T_s est la température de sulfuration)*
- Figure IV.1** *A gauche, structure de la cellule étudiée et à droite une représentation du diagramme énergétique de la cellule.*
- Figure IV.2** *Les caractéristiques électriques des cellules α -6T/C₆₀ avec les couches tampons MoO₃ et MoO₃/CuI*
- Figure IV.3** *Images MEB de α -6T déposé par différentes vitesses de dépôts : (a) 0.01-0.03 nm/s, (b) 0.04 – 0.06 nm/s et 0.06-0.08 nm/s. Les images intérieures sont avec des grossissements élevés.*
- Figure IV.4** *Spectres d'absorption de la couches de α -6T déposées par différentes vitesses de dépôt : 0.01 – 0.03 nm/s, 0.04 – 0.06 nm/s, et 0.06 – 0.08 nm/s.*
- Figure IV.5** *Diffractogrammes des couches de α -6T (22 nm) déposées sur ITO/MoO₃ et ITO/MoO₃/CuI*
- Figure IV.6** *Absorbance de la couche de α -6T (22 nm) déposée sur ITO/MoO₃ et ITO/MoO₃/CuI*
- Figure IV.7** *Images MEB de α -6T déposé sur ITO/MoO₃ (a) et sur ITO/MoO₃/CuI (b)*
- Figure IV.8** *Images AFM de α -6T déposé sur ITO/MoO₃ (a) et sur ITO/MoO₃/CuI (b)*
- Figure IV.9** *Structure du dispositif utilisé pour calculer la mobilité de trous via la méthode SLCC*
- Figure IV.10** *Illustration schématique de l'absorption optique de α -6T dans le cas de la structure cristalline avec une orientation moléculaire parallèle au plan du substrat (ITO/MoO₃/CuI/ α -6T) (a) et dans le cas de la structure désordonnée (ITO/MoO₃/ α -6T) (b)*
- Figure IV.11** *Courbe J_{ph} vs. V_{eff} de la cellule α -6T/C₆₀ avec les deux couches tampons anodiques MoO₃ et MoO₃/CuI (1.5 nm)*
- Figure IV.12** *Variation dans le temps des rendements de la cellule α -6T/C₆₀ avec des couches tampons anodique MoO₃ et CuI*
- Figure V.1** *Structure de la cellule binaire à base de α -6T/AlPcCl (a), et représentation du diagramme énergétique de la cellule (b)*
- Figure V.1** *Structure de la cellule binaire à base de α -6T/AlPcCl (a), et représentation du diagramme énergétique de la cellule (b)*

- Figure V.2** Variation de la caractéristique J-V de la cellule α -6T/AlPcCl en fonction de l'épaisseur de AlPcCl sous illumination de AM1.5 (symboles vides) et sous obscurité (symboles remplis)
- Figure V.3** Caractéristiques J-V des cellules α -6T/AlPcCl(25 nm) et de α -6T/C₆₀ sous illumination de AM1.5 (symboles vides) et sous obscurité (symboles remplis)
- Figure V.4** Spectres d'absorption de MoO₃/CuI/ α -6T/AlPcCl et de MoO₃/CuI/ α -6T/C₆₀
- Figure V.5** Images MEB des couches minces de C₆₀ (a) et de AlPcCl (b) déposées sur ITO/MoO₃/CuI/ α -6T. Les images insérées sont avec un grandissement de X 100 000.
- Figure V.6** Images AFM (5 μ m \times 5 μ m) des couches minces de C₆₀ (a) et de AlPcCl (b) déposées sur ITO/MoO₃/CuI/ α -6T.
- Figure V.7** Profil de la ligne marquée sur l'image AFM de AlPcCl déposés sur ITO/MoO₃/CuI/ α -6T
- Figure V.8** Structure de la cellule ternaire α -6T/ AlPcCl /C₆₀(a) et représentation du diagramme énergétique de la cellule (b)
- Figure V.9** Caractéristiques J-V des cellules binaires et ternaires ITO/MoO₃/CuI/couche active /Alq₃/Al. Les couches actives étant : AlPcCl/C₆₀, α -6T/C₆₀, α -6T/AlPcCl et α -6T/AlPcCl/C₆₀ (Les symboles remplis correspond aux conditions sous obscurité et Les symboles vides correspond aux conditions sous illumination de AM 1.5).
- Figure V.10** Spectres EQE des cellules photovoltaïques planaires binaires et ternaire avec les couches actives : α -6T/AlPcCl/C₆₀, AlPcCl/C₆₀, α -6T/AlPcCl et de α -6T/C₆₀.
- Figure V.11** Spectres d'absorption des couches de α -6T, AlPcCl et de C₆₀
- Figure V.12** Spectres de photoluminescences des échantillons MoO₃/CuI/ α -6T et MoO₃/CuI/ α -6T/AlPcCl

Liste des Tableaux

Tableau I.1	<i>Classification de rayonnements électromagnétiques arrivant sur terre</i>
Tableau I.2	<i>Paramètres photovoltaïques de cellules PHJs déposées par évaporation/sublimation thermique sous vide, testées sous une illumination de AM1.5, 100 mW cm⁻²</i>
Tableau I.3	<i>Paramètres structuraux des deux polymorphes de α-6T</i>
Tableau I.4	<i>Energies de liaisons de différents états d'oxydation de Mo₃d₅2.</i>
Tableau III.1	<i>Effet de la température de sulfuration sur la composition des couches minces de MoO₃:MoS₂</i>
Tableau III.2	<i>L'effet de la température de sulfuration sur la composition des couches minces (3 nm) hybrides de MoO₃:MoS₂ (Paramètres de sulfuration autres que la température : durée 5 min et pression partielle de soufre, P_S = 10⁻² Pa)</i>
Tableau III.3	<i>Variation des paramètres photovoltaïques des cellules à base de AlPcCl/C₆₀ avec la variation de pourcentage en MoS₂ dans la couche tampon hybride MoO₃:MoS₂</i>
Tableau III.4	<i>Variation des paramètres photovoltaïques des cellules à base de α-6T/C₆₀ avec et sans couche tampon anodique : MoO₃, MoO₃:MoS₂ (5% en MoS₂) et MoS₂.</i>
Tableau IV.1	<i>Variation des paramètres photovoltaïques des cellules α-6T/C₆₀ avec différentes couches tampons anodiques : MoO₃, CuI (1.5 nm), MoO₃/CuI (1.5 nm) et MoO₃/CuI (3 nm).</i>
Tableau IV.2	<i>Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule α-6T/C₆₀ avec l'augmentation de l'épaisseur de α-6T de 18 nm à 24 nm</i>
Tableau IV.3	<i>Différents paramètres physiques estimés à partir de la courbe J_{ph} = f(V_{eff}) de la cellule avec MoO₃ seul et avec MoO₃/CuI (1.5 nm)</i>
Tableau V.1	<i>Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule α-6T/AlPcCl en fonction de l'épaisseur de AlPcCl.</i>
Tableau V.2	<i>Paramètres photovoltaïques des deux cellules : α-6T/AlPcCl and α-6T/C₆₀</i>
Tableau V.3	<i>Variation des paramètres photovoltaïques de la cellule ternaire α-6T/AlPcCl/C₆₀ en fonction de l'épaisseur de la couche centrale AlPcCl.</i>

Liste des Publications

Titre de publication	Auteurs	Journal
Efficient planar heterojunction based on α -sexithiophene/fullerene through the use of MoO ₃ /CuI anode buffer layer	Hajar Ftouhi , Emad El-Menyawy, Hind Lamkaouane, Mustapha Diani, Guy Louarn, Jean-Christian Bernède, Mohammed Addou & Linda Cattin	Thin Solid Films / 27 November 2021 https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139025
Investigation of aluminum phthalocyanine chloride as acceptor material in planar organic solar cells: comparative study with fullerene	Hajar Ftouhi , Hind Lamkaouane, Guy Louarn, Mustapha Diani, Jean-Christian Bernède, Mohammed Addou & Linda Cattin	Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2021) / 13 October 2021 https://doi.org/10.1007/s10854-021-07155-z
On the contribution of fullerene to the current of planar heterojunction organic solar cells	L. Cattin, M.A. Cherif, Z.Jouad, H. Ftouhi , E.M. El-Menyawy, A. Mahlali, S. Touihri, L. Arzel, M. Addou, P. Torchio, J.C. Bernède	Journal of Physics D: Applied Physics / 27 May 2020 https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7c98
Study of microstructural, morphological and optical properties of sprayed vanadium doped ZnO nanoparticles	H. Ftouhi , Z. Jouad, M. Jbilou, M. Diani, M. Addou	EPJ Applied Physics/1 Juillet 2019 https://doi.org/10.1051/epjap/2019190111
Nonlinear optical characteristics and photoluminescence of sprayed deposited ZnO:F thin films	K. Bahedi, M. Addou, A. Mrigal, H. Cherrad, Z. Soufiani, S. Bayoud, H. Ftouhi , Z. El Jouad, A. Ihlal, H. Kirou	Materials Today : Proceedings / 10 Juillet 2019 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.623
Theoretical and experimental Investigation of Structural, electronic and optical properties of neodymium doped ZnO	Hajar Cherrad, Mohammed Addou, Mehdi Hssein, Khadija Bahedi, Mohamed Jbilou, Asmaa Mrigal, Elmehdi Salmani, Mustapha Rouchdi, Ahmed Mezred, Hajar Ftouhi , Mustapha Diani, Mohamed El Jouad	MATEC Web of Conferences 307, 01018 (2020) https://doi.org/10.1051/mateconf/202030701018

Physical properties and electrochemical behavior of thin layers of vanadium doped cerium dioxide	A.El-Habib, M. Addou, A. Aouni, J. Zimou, M. Diani, H. Ftouhi , Z. El Jouad	Journal of Surfaces and Interfaces https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100906
Improvement of inverted planar heterojunction solar cells efficiency by using KI/Alq3 hybrid exciton blocking layer	Hind Lamkaouane, Hajar Ftouhi , Mimoun Zazoui, Mohammed Addou, Linda Cattin, Jean-Christian Bernède, Guy Louarn, YaminaMir	<i>Journal</i> : Solid State Electronics / December 2021 https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108165
Investigation of the different possible energy band structure configurations for planar heterojunction organic solar cells	Hind Lamkaouane, Hajar Ftouhi , Guy Louarn, Yamina Mir, Mustapha Morsli, Mohammed Addou, Linda Cattin, Jean Christian Bernède	Solid-State Electronics 191 (2022) 108254 https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108254
Low temperature synthesis of MoS ₂ and MoO ₃ :MoS ₂ hybrid thin films via the use of an original hybrid sulfidation technique.	H. Ftouhi , H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, J.C. Bernède, M. Addou & L. Cattin.	Submitted
Ternary Planar Heterojunction Organic Solar cells based on the ternary active layer : α -6T/AIPcCl/C ₆₀	H. Ftouhi , H. Lamkaouane, M. Diani, G. Louarn, L. Arzel, J.C. Bernède, M. Addou, & L. Cattin.	Submitted

Liste des communications

Titre et auteurs	Congrès/conférence	Lieu/année
<p>Improvement of α-sexithiophene/Fullerene Binary Planar Heterojunction Solar Cells using a Double Anode Buffer Layer. (Orale / Online)</p> <p><u>Auteurs</u> : H. Ftouhi, H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, J-C. Bernède, M. Addou et L. Cattin.</p>	<p>8th International Renewable and Sustainable Energy Conference.</p>	<p>Maroc/ Novembre 25-28, 2020</p>
<p>Enhancement of Inverted Planar Heterojunction Solar Cell Performances using Cathode Buffer Layer. (Orale / Online)</p> <p><u>Auteurs</u> : H. Lamkaouane, H. Ftouhi, M. Zazoui, M. Addou, L. Cattin, J. C Bernède, G. Louarn et Y. Mir</p>	<p>8th International Renewable and Sustainable Energy Conference.</p>	<p>Maroc/ Novembre 25-28, 2020</p>
<p>Planar Organic Solar Cells Based Aluminium Phtalocyanine Chloride as acceptor (Poster)</p> <p><u>Auteurs</u> : H. Ftouhi, H. Lamkaouane, G. Louarn, M. Diani, J-C. Bernède, M. Addou et L. Cattin</p>	<p>Journée doctorale de l'école doctorale 3M</p>	<p>le Mans (France) / 27-28 Mai 2021</p>
<p>MoO_x:MoS_y hybrid thin film as anode buffer layer for Organic Solar Cells (Poster)</p> <p><u>Auteurs</u> : H. Lamkaouane, H. Ftouhi, M. Zazoui, M. Addou, L. Cattin, J-C. Bernède, G. Louarn et Y. Mir</p>	<p>Journée doctorale de l'école doctorale 3M</p>	<p>le Mans (France) / 27-28 Mai 2021</p>
<p>Studies on the microstructural and optical properties of Vanadium doped SnO₂ thin films elaborated by spray pyrolysis. (Poster)</p> <p><u>Auteurs</u> : Hajar Ftouhi, Zouhir EL Jouad, Mustapha Diani, Guy Louarn, Jean-Christian Bernède, Linda Cattin et Mohamed Addou</p>	<p>XIII -ème journée Magrébines des Sciences des matériaux JMSM'2020</p>	<p>Oran (Algérie) / 09-11 Mars 2020</p>

Annexe

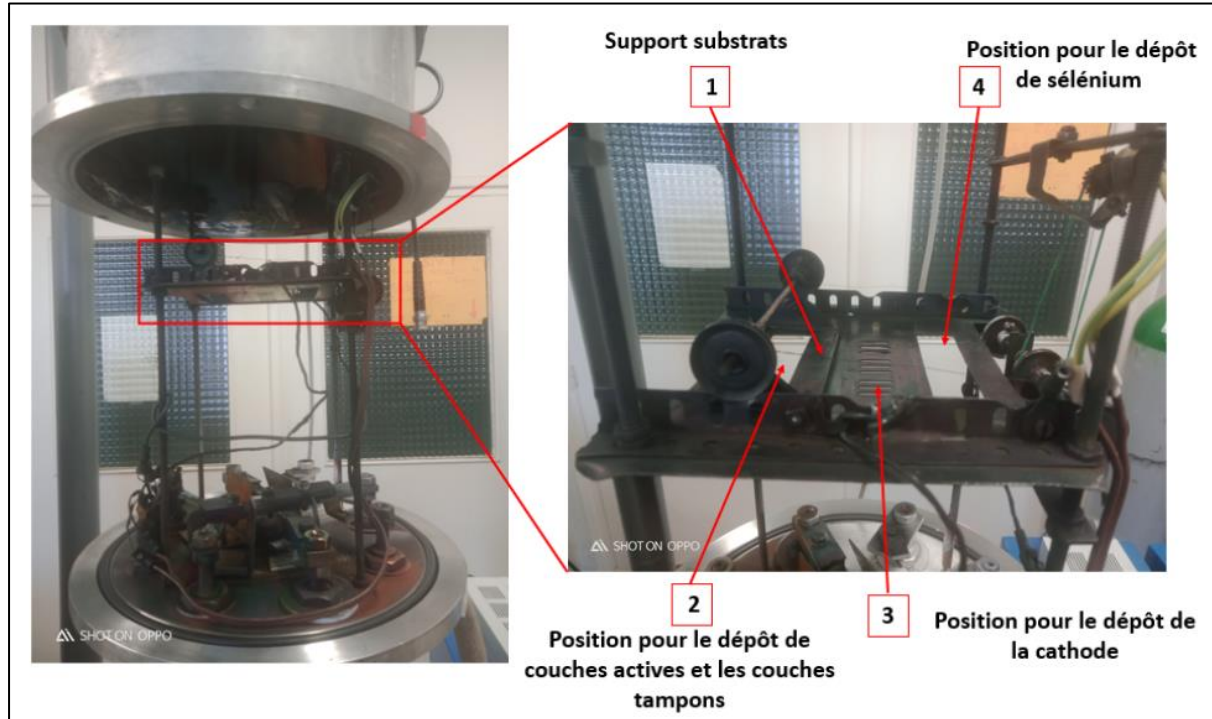


Figure S1—L'enceinte à vide de l'intérieur en montrant dans l'image de droite les trois positions pour le dépôt de différentes couches de cellules

Titre : Amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction planaire binaires et ternaires via la réalisation et la caractérisation des couches tampons hybrides : $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et MoO_3/CuI

Mots clés : cellules photovoltaïques organiques, couche tampon anodique hybride, disulfure de molybdène, trioxyde de molybdène, iodure de cuivre, petites molécules.

Résumé : Le présent travail de thèse consiste à améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques à base de l'hétérojonction planaire : Alpha-Sexithiophene (α -6T)/Fullerène(C_{60}) via l'utilisation des couches tampons anodiques hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ et MoO_3/CuI . La première partie de ce travail de thèse est consacrée à la synthèse des couches tampons hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ à une température relativement basse ($< 300^\circ\text{C}$) pour éviter la dégradation des matériaux constituant la cellule. A ce propos, nous avons proposé dans cette étude de synthétiser les couches hybrides $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ en utilisant une technique originale de sulfuration dite "RTA-CVD" d'un film mince de MoO_3 . Les résultats de l'analyse par XPS ont montré qu'il est possible d'obtenir des films hybride de $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ par un traitement thermique à 220°C pendant 5 min.

L'application des couches $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ dans les cellules montre une amélioration en performances.

Le deuxième volet de cette thèse quant à lui s'intéresse à l'étude de l'effet de la couche tampons MoO_3/CuI sur les performances de la cellule α -6T/ C_{60} . Les résultats ont montré que la double couche tampon anodique MoO_3/CuI (1.5 nm) permet d'obtenir une amélioration considérable dans les performances des cellules. Ceci a été expliqué via différentes caractérisations de la couche de α -6T. A fin de mieux améliorer le rendement de la cellule α -6T/ C_{60} nous avons opté pour la « stratégie ternaire » en utilisant une troisième couche active d'AlPcCl pour élargir le domaine d'absorption de la cellule. Les résultats obtenus montrent une amélioration significative de rendement de ces cellules par rapport aux cellules binaires étudiées.

Title : Improving the performance of binary and ternary planar organic photovoltaic solar cells through the synthesis and the characterization of hybrid buffer layers: $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ and MoO_3/CuI

Keywords : Organic photovoltaic solar cells, hybrid anode buffer layer, Molybdenum disulfide, molybdenum oxide, copper iodide, small molecules.

Abstract : The present thesis work consists of improving the performances of organic photovoltaic solar cells based on planar heterojunction: Alpha-Sexithiophene (α -6T)/Fullerene(C_{60}) by using hybrid anode buffers layers $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ and MoO_3/CuI . The main problem of this thesis work was the synthesis of the $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ hybrid buffer layers at a relatively low temperature ($< 300^\circ\text{C}$) to prevent the degradation of the materials constituting the cell. In this regard, we have proposed in this study to synthesize the hybrid layer $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ using an original sulfuration technique called "RTA-CVD" of a thin film of MoO_3 . The XPS results analysis showed that it is possible to obtain hybrid films of $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ by a heat treatment at 220°C for 5 min. The insertion of the hybride layers : $\text{MoO}_3:\text{MoS}_2$ in the cells shows an improvement in their performances.

The second part of this thesis was the study of the effect of the MoO_3/CuI anode buffer layer on the performances of the solar celled based on the hetejojunction α -6T/ C_{60} . The results showed that the double anodic buffer layer MoO_3/CuI (1.5 nm) provides a considerable improvement in cells performances. This has been explained through different characterizations of the α -6T layer. In order to improve more the performances of this cell, we opted for the «ternary strategy» by using a third active layer of the AlPcCl to widen the absorption domain of the cell. The results show a significant improvement in the the power conversion efficiency compared to the studied binary cells.