



**HAL**  
open science

# Dépôt par voie liquide de couches interfaciales pour cellules photovoltaïques organiques

Frédéric Guillain

► **To cite this version:**

Frédéric Guillain. Dépôt par voie liquide de couches interfaciales pour cellules photovoltaïques organiques. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0198 . tel-01177081

**HAL Id: tel-01177081**

**<https://theses.hal.science/tel-01177081>**

Submitted on 16 Jul 2015

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**  
**DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ : Electronique

Par **Frédéric GUILLAIN**

**Dépôt par voie liquide de couches interfaciales pour  
cellules photovoltaïques organiques**

Sous la direction de : Laurence VIGNAU et Guillaume WANTZ

Soutenue le Vendredi 7 Novembre 2014

Membres du jury :

**M. Bruno LUCAS**, Maître de conférences à L'Université de Limoges  
**M. Jörg ACKERMANN**, Chargé de recherche au C.N.R.S  
**M. Fabrice ODOBEL**, Directeur de recherche au C.N.R.S  
**M. Philippe POULIN**, Directeur de recherche au C.N.R.S  
**Mme Laurence VIGNAU**, Professeur à l'ENSCBP  
**M. Guillaume WANTZ**, Maître de conférences à l'ENSCBP

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directrice de thèse  
Directeur de thèse

## Dépôt par voie liquide de couches interfaciales pour cellules photovoltaïques organiques

L'industrialisation des cellules photovoltaïques organiques implique le développement de plusieurs aspects. Une augmentation des rendements de conversion, une amélioration de la stabilité et la mise au point de procédés de dépôt en ligne. Ce dernier point va passer par le développement de dépôt par voie liquide des différentes couches composant les dispositifs. Dans ma thèse je vais m'intéresser à un type de couche, les couches de transport de charges. Ces couches sont disposées entre la couche photo-active et les électrodes afin d'améliorer l'extraction des charges générées au sein de la première vers ces dernières. Je vais focaliser mon étude sur les couches de transport de trous. Afin de remplacer le matériau couramment utilisé (PEDOT:PSS), on utilise souvent les oxydes de métaux de transition. Ces matériaux habituellement évaporés, sont déposables en voie liquide à partir de suspensions de nanoparticules, ou de précurseurs (ex: sol-gel). J'ai développé 3 approches au cours de ma thèse. Dans la première, un dépôt par voie sol-gel d'oxyde de tungstène ou de vanadium a permis d'obtenir des rendements similaires à ce qui est obtenu avec les mêmes matériaux évaporés. Dans la deuxième approche un dépôt d'oxyde de cobalt (II, III), m'a permis d'améliorer l'extraction des charges. Néanmoins le matériau présente des difficultés de mise en forme ne permettant pas d'atteindre des rendements à l'état de l'art. Finalement une approche plus originale a été développée, une diffusion induite thermiquement d'un dopant, déposé par voie liquide à l'interface organique/métal m'a permis d'obtenir des rendements similaires à ce qui est obtenu avec des structures classiques.

**Mots clés :** photovoltaïque organique, interfaces, couches minces, dépôt par voie liquide

---

### Solution-processed interlayers for organic photovoltaic cells

In order to allow the industrialisation of organic photovoltaic cells, power conversion efficiency must be increased, stability must be improved, and in-line deposition processing (solution processing of each layer) must be developed. This work presents the development of solution-processed interlayers, layers inserted between the photoactive organic layer and electrodes in order to enhance charge extraction. This study is focused on the hole transport layer and, in particular, the replacement of the commonly used material PEDOT:PSS. A frequent approach to achieve this is the use of transition metal oxide layers such as  $\text{MoO}_3$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$ . These oxides are usually deposited by evaporation but can be solution-processed from precursor solutions (e.g. sol-gel) or nanoparticle suspensions. This work considers three approaches. In the first, the use of sol-gel deposited tungsten or vanadium oxide led to an enhancement of hole extraction, allowing efficiencies in the range of what is expected for state of the art materials to be reached. The second approach involved the use of solution-processed cobalt oxide. Although the use of this material enhanced charge extraction, due to a deposition issue, efficiency did not reach expected value. Finally, thermally induced diffusion of a solution-processed dopant was utilised, which is a novel approach. The dopant deposited at the organic/metal interface enhances hole extraction and leads to power conversion efficiencies similar to reference cells incorporating an evaporated metal oxide interlayer.

**Keywords:** organic photovoltaic, interface, thin film, solution-processing

## Remerciements

Une thèse ce n'est pas que du travail, c'est également des rencontres. Des chercheurs, Des doctorants, des post-doc, des ingénieurs, des stagiaires qui arrivent et d'autres qui partent. Et c'est la rencontre et les communications avec chacun d'entre eux qui ont rendu ces trois années si agréables au sein de la « famille » Elorga.

Dans un premier temps je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Laurence Vignau et Guillaume Wantz pour m'avoir permis de vivre ces trois années au laboratoire. Vous m'avez très rapidement laissé beaucoup d'autonomie aussi bien sur les principaux axes à suivre que sur les expériences réalisées tout en vous montrant disponible lorsque j'avais besoin de conseils. J'ai ainsi eu la chance de réaliser cette thèse à ma façon. J'ai eu beaucoup de plaisir à venir au labo tous les jours car je savais que j'allais y faire ce que j'avais choisi. Vous m'avez également donné la chance de pouvoir encadrer des TP pendant trois ans, ce qui m'a appris à être de l'autre côté d'un cours et à devenir à plus à l'aise en communication orale. Laurence, tu m'as demandé d'aider à l'organisation de la conférence FPI-11 ce qui m'a donné l'occasion de rencontrer énormément de monde et de découvrir l'envers du décor d'une conférence (plus jamais je n'enverrais un abstract à la dernière seconde). C'est trois années sous votre encadrement m'ont permis de grandir d'un point de vue scientifique, professionnel et également personnel.

Dans un second temps je remercie les membres de mon jury pour avoir accepté de juger mon travail et d'avoir consacré de leur temps à la lecture de ce manuscrit.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans toutes les collaborations. Je tiens donc à remercier le Professeur Stella Kennou, à Patras pour les mesures XPS, UPS et Mr Michel Lahaye pour les mesures Auger. Je voudrais également à dire un grand merci à Lydie Bourgeois pour son implication dans les mesures d'absorption IR et les corrections apportées sur ce manuscrit et également pour les 3 années d'encadrement de TP. Je voudrais également remercier le professeur Antoine Kahn de m'avoir accueilli dans de si bonnes conditions à Princeton et de m'avoir accordé du temps pour me faire découvrir cette ville. Je remercie son étudiant James Endres pour avoir donné de son temps pour réaliser les mesures UPS, IPES et XPS et de m'avoir expliqué avec clarté le fonctionnement de ces outils. Merci également à Wiljan et Sokha du B8.

Durant ces trois années j'ai eu l'opportunité d'encadrer des stagiaires que je tiens à remercier pour l'aide qu'ils m'ont apporté, Arnold, Anouk et en particulier Aline pour son très bon travail sur l'oxyde de vanadium.

Finalement je dis un grand merci à toute l'équipe Elorga. Merci à Lionel Hirsch, le directeur de cette équipe, de faire que la vie au laboratoire est si agréable. Merci à tous les permanents, Sylvain Chambon, Mamatimin Abbas, Pascal Tardy. Merci aux secrétaires qui m'ont bien aidé sur les parties administratives : Ghislaine, Karine, Aurore. Merci aux post-doc qui sont passés par ici : Mahfoudh, Anil, Karim, Robert, Ozlem, Yu-Tang, Thérèse, Giorgio. Merci à Sokha pour m'avoir tant appris sur l'utilisation et l'entretien des machines. Merci à tous les doctorants passés ici : Dargie, Uyxing, Yang-Fang, William (alias kiwi boy), Marcin, Elo, Mylène (alias Charlotte), Geo (alias Gauthier Michel), Yolande. Merci à ceux qui sont passés

ici pour des périodes plus ou moins longue et en particulier Clémence. Merci de rendre le travail ici si agréable.

Une pensée plus particulière à ceux qui sont passé par le bureau des BG (bureau Joe Dassin pour certain) avec qui j'ai passé des instants inoubliables. Merci Mélanie (alias Tchoup) et Guillaume (alias Guigeek). Merci Maxou, énormément de bon souvenir depuis la NMT! Merci Gildas, voisin de bureau et coloc! Merci aux 2 BG Léo et Lio. Léo avec qui les délires ont été nombreux (Hooooo, G., et ton papi?, Niallaaaa...). Lio, avec qui j'ai voyagé dans au moins 10 pays et grâce à qui j'ai rencontré tant d'amis, merci d'avoir appuyé sur les boutons du simulateurs les jours où c'était difficile ;). Plus jamais je n'aurais un bureau comme celui là.

Je tiens également à remercier ceux qui me sont proches et qui sont extérieurs au laboratoire et qui ont contribué à leur manière, sans même le savoir, à ma thèse. Merci à celle qui sans s'en rendre compte m'a apporté un soutien considérable, Marion, je n'en dirais pas plus ici mais merci beaucoup espèce de tu sais quoi ^^.

Merci qui d'autre, Merci à mon autre coloc et capsmate, Jo, trop de délire qui ne peuvent pas tous être expliqué ici...Les membres de près ou de loin de la Fifa: Pipich, Bastien et Elise, Simon, Gerbi et Milie, Hervé (coloc UK style) et Aurélie, coach popi, Alex, Guich, Léa, Sylvain et Oriane, Cécé. Merci aux amis de l'école d'ingé, de l'ADoC. C'était vraiment sympa de vous avoir pour ma soutenance. Merci à la team des lascars en particulier Rémi et Valentin. Merci à l'équipe et en particulier Alex et BB.

Pour finir merci à mes parents. Vous m'avez soutenu toutes ces années et sans vous je n'en serais jamais arrivé là.

# **Table des matières**

<b>Préambule .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Les cellules photovoltaïques organiques .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Rappel sur les cellules photovoltaïques organiques.....</b>	<b>6</b>
1.1.1. Le développement des cellules photovoltaïques organiques .....	6
1.1.2. Principe de fonctionnement .....	8
1.1.2.1. Absorption des photons.....	10
1.1.2.2. Génération des excitons .....	11
1.1.2.3. Diffusion et dissociation des excitons.....	11
1.1.2.4. Transport des charges.....	12
1.1.2.5. Collections des charges aux électrodes .....	12
1.1.2.6. Caractérisation d'une cellule solaire.....	13
<b>1.2. Structures et matériaux utilisés.....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Les différentes structures .....	15
1.2.1.1. La structure directe.....	16
1.2.1.2. La structure inverse .....	16
1.2.1.3. Méthodes de fabrication .....	17
1.2.1.3.1. Substrats et lavage des substrats.....	18
1.2.1.3.2. Dépôt du PEDOT:PSS.....	18
1.2.1.3.3. Dépôt du TiO <sub>x</sub> .....	19
1.2.1.3.4. Dépôt de la couche active .....	19
1.2.1.3.5. Dépôts par évaporation sous vide .....	19
1.2.1.4. Cas du couple P3HT:PC <sub>61</sub> BM, en structure inverse et directe au laboratoire IMS.....	20
1.2.2. Matériaux donneurs et accepteurs .....	21
1.2.3. Matériaux d'électrodes.....	24
1.2.4. Couches de transport de charges.....	25
<b>Références du chapitre 1:.....</b>	<b>27</b>
<b>2. Couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques organiques .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1. Niveaux énergétiques .....</b>	<b>36</b>
2.1.1. Définition des niveaux énergétiques.....	36
2.1.1.1. Semi-conducteurs inorganiques .....	37
2.1.1.2. Semi-conducteurs organiques .....	38
2.1.2. Méthodes de mesures des niveaux énergétiques .....	39
2.1.2.1. UPS.....	39
2.1.2.2. IPES .....	40
2.1.2.3. Sonde de Kelvin.....	42
<b>2.2. Rôle des couches interfaciales.....</b>	<b>43</b>
2.2.1. Extraction et blocage des charges aux électrodes .....	43
2.2.1.1. Polarisation du dispositif.....	43
2.2.1.2. Couche sélective .....	43
2.2.1.3. Alignement des niveaux d'énergie à l'interface couche active / électrode .....	44
2.2.2. Effet sur les performances des cellules photovoltaïques organiques.....	47
2.2.2.1. Effet sur la tension en circuit ouvert (V <sub>OC</sub> ).....	48
2.2.2.2. Effet sur le courant de court circuit (J <sub>SC</sub> ).....	48

2.2.2.3. Effet sur le facteur de forme (FF).....	48
<b>2.3. Le dépôt par voie liquide des couches interfaciales .....</b>	<b>49</b>
2.3.1. Les enjeux de tels dépôts.....	49
2.3.2. Les difficultés de mise en place de ces dépôts.....	49
2.3.2.1. Choix des solvants.....	49
2.3.2.1.1. Mouillabilité .....	49
2.3.2.1.2. Orthogonalité des solvants .....	50
2.3.2.2. Recuit et stabilité thermique des couches sous-jacentes.....	52
2.3.3. Formulation des encres CTT : les cas des oxydes de métaux de transitions (OMT).....	52
2.3.3.1. Dispersions de nanoparticules.....	53
2.3.3.2. Précurseur.....	55
2.3.3.2.1. Procédé sol-gel.....	55
2.3.3.2.1.1. Qu'est ce que le sol-gel .....	55
2.3.3.2.1.2. Les OMT par voie sol-gel .....	57
2.3.3.2.2. Autres précurseurs.....	59
<b>Références du chapitre 2 : .....</b>	<b>61</b>
<b>3. Oxydes de type N comme couches de transport de trous .....</b>	<b>70</b>
<b>3.1. Les oxydes de type N couramment utilisés .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2. L'extraction des trous par les oxydes de type N .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3. Exemple du trioxyde de Tungstène par voie sol-gel .....</b>	<b>72</b>
3.3.1. Motivations .....	73
3.3.2. Formulation et dépôt de l'encre utilisée dans ce travail.....	73
3.3.3. Caractérisations de $WO_x$ .....	75
3.3.3.1. Mesures XPS .....	75
3.3.3.2. Mesures UPS .....	77
3.3.3.3. Conductivité.....	79
3.3.3.4. Spectroscopie AUGER .....	79
3.3.4. Intégration aux cellules solaires.....	80
3.3.4.1. Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	81
3.3.4.2. Effet du recuit .....	82
3.1.1.1. Effet du temps d'hydrolyse.....	84
3.1.1.2. Comparaison avec le $MoO_3$ évaporé.....	85
<b>3.2. Exemple du <math>V_2O_5</math> par voie sol-gel .....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Motivations .....	86
3.2.2. Formulation et dépôt de l'encre .....	86
3.2.3. Caractérisations du matériau.....	87
3.2.3.1. Caractérisation par XPS.....	87
3.2.3.2. Mesures de conductivité.....	88
3.2.3.3. Caractérisations par spectroscopie UV-Visible-PIR.....	88
3.2.4. Intégration aux cellules solaires.....	90
3.2.4.1. Effet de la concentration en précurseur .....	90
3.2.4.2. Effet du temps d'hydrolyse.....	91
3.2.4.3. Stabilité des dispositifs .....	92
<b>3.3. Conclusion sur les types N .....</b>	<b>94</b>
<b>Références du chapitre 3 : .....</b>	<b>95</b>
<b>4. Oxydes de type P comme couches de transport de trous.....</b>	<b>102</b>

<b>4.1. Les oxydes de type P couramment utilisés .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2. L'extraction des trous par les oxydes de type P .....</b>	<b>103</b>
<b>4.3. Exemple de l'oxyde de Cobalt (II, III) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>103</b>
4.3.1. Dépôt de l'oxyde de Cobalt.....	104
4.3.1.1. Décomposition thermique du Nitrate de Cobalt .....	104
4.3.1.2. Dépôt électrochimique. ....	107
4.3.2. Mesure des niveaux d'énergie de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> par UPS/IPES.....	108
4.3.2.1. Cas de l'oxyde de cobalt réalisé par décomposition thermique .....	108
4.3.2.2. Cas de l'oxyde de cobalt déposé électrochimiquement .....	109
4.3.3. Intégration aux cellules solaires du DT-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	110
4.3.4. Conclusion sur le Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	115
<b>Références du chapitre 4.....</b>	<b>116</b>
<b>5. Dopage de l'interface organique / métal .....</b>	<b>122</b>
<b>5.1. Le dopage des matériaux organiques .....</b>	<b>122</b>
<b>5.2. Le dopage de l'interface par diffusion .....</b>	<b>124</b>
<b>5.3. Dopage de l'interface organique/métal par le F4TCNQ.....</b>	<b>126</b>
5.3.1. Méthodes de dépôt .....	126
5.3.1.1. Evaporation du F4TCNQ.....	126
5.3.1.2. Validation du dopage par diffusion du F4TCNQ.....	127
5.3.1.3. Dépôt par voie liquide : s-F4TCNQ.....	129
5.3.2. Caractérisations .....	131
5.3.2.1. Caractérisations par spectroscopie infrarouge .....	131
5.3.2.2. Preuves de la diffusion et du dopage.....	132
5.3.2.3. Mesure des niveaux d'énergie.....	135
5.3.3. Intégration aux cellules solaires.....	137
5.3.3.1. Influence de la concentration de F4TCNQ (épaisseur déposée).....	137
5.3.3.2. Modification de l'épaisseur de la couche active .....	139
<b>5.4. Conclusion sur le dopage d'interface .....</b>	<b>142</b>
<b>Références du chapitre 5 : .....</b>	<b>144</b>
<b>6. Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>147</b>
<b>6.1. Conclusions.....</b>	<b>147</b>
6.1.1. Oxydes de Tungstène et de Vanadium.....	148
6.1.2. Oxyde de Cobalt .....	148
6.1.3. Dopage par diffusion du F4TCNQ déposé par voie liquide .....	149
<b>6.2. Perspectives.....</b>	<b>150</b>
<b>Annexe 1: Spectroscopie des électrons Auger (AES : « Auger Electron Spectroscopy ») ..</b>	<b>153</b>
<b>Annexe 2: Spectroscopie photoélectronique X (XPS: « X-Ray Photoelectron Spectroscopy ») .....</b>	<b>155</b>
<b>Annexe 3 : Spectroscopie d'absorption Infrarouge – Mesure en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR : « Attenuated Total Reflexion »).....</b>	<b>157</b>
<b>Publications et communications scientifiques .....</b>	<b>160</b>

## Liste des abréviations :

**OMT** : Oxydes de métaux de transition

**ITO** : oxyde d'indium dopé étain

**PC<sub>61</sub>BM** : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle

**PC<sub>71</sub>BM** : [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle

**PEDOT:PSS** : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate)

**F4TCNQ** : 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodiméthane

**P3HT** : Poly(3-hexylthiophène)

**PCDTBT** : poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5'-4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole]

**PCPDTBT** : Poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophène)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]

**PTB7** : Poly((4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène-2,6-diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéo[3,4-b]thiophènediyl))

**AM 1.5** : Air Mass 1.5

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**J<sub>sc</sub>** : Courant de court-circuit

**V<sub>oc</sub>** : Tension en circuit ouvert

**FF** : Facteur de forme

**R<sub>s</sub>** : Résistance série

**R<sub>p</sub>** : Résistance parallèle

**PCE ou  $\eta$**  : Rendement de conversion énergétique (Power Conversion Efficiency)

**CTT** : couche de transport de trous

**CTE** : couche de transport d'électrons

**CBE** : couche de blocage d'électrons

**VL** : niveau du vide (Vacuum Level)

**BV** : bande de valence

**BC** : bande de conduction

**$\Phi$**  : travail de sortie

**E<sub>F</sub>** : niveau de Fermi

**AE** : affinité électronique

**EI** : énergie d'ionisation

**E<sub>L</sub>** : énergie de liaison

**E<sub>C</sub>** : énergie cinétique

**E<sub>g</sub>** : largeur de la bande interdite

**UPS** : Spectroscopie photo-électronique à Ultra-Violets

**IPES** : Spectroscopie de photoémission inverse

**XPS** : Spectroscopie photoélectronique à rayons X

**SAMs** : monocouches auto-assemblées (self assembled monolayers)

**OLED** : Diode électroluminescente organique (Organic Light Emitting Diode)

**IPA** : Isopropanol

**CB** : Chlorobenzène

**o-DCB** : ortho-dicchlorobenzène

**s-WO<sub>x</sub>** : oxyde de tungstène déposé par voie sol-gel

**e-WO<sub>x</sub>** : oxyde de tungstène évaporé

**e-MoO<sub>3</sub>** : oxyde de molybdène évaporé

**s-VOX** : oxyde de vanadium déposé par voie sol-gel

**DT-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : oxyde de cobalt déposé par décomposition thermique

**EC-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : oxyde de cobalt déposé électrochimiquement

**s-F4TCNQ** : F4TCNQ déposé par voie liquide



## Préambule

L'électronique organique a connu un fort développement au cours des 10 dernières années. Par exemple, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont désormais utilisées dans de nombreux appareils de la vie de tous les jours tels que les téléphones portables ou encore les téléviseurs. Le photovoltaïque organique (OPV) présente de nombreux avantages et en particulier une facilité d'intégration des modules, de par la flexibilité et la légèreté des dispositifs, mais présente des rendements de conversion limités pour le moment. Ainsi la technologie OPV ne sera pas en concurrence directe avec la technologie classique basée sur le silicium, mais pourrait donner naissance à de nouveaux marchés. En France, depuis quelques années, des industriels travaillent au développement de la production de modules photovoltaïques organiques (ARMOR, Disasolar), et prévoient la commercialisation de modules d'ici 2 ans (2016). Pour rendre cette production possible à l'échelle industrielle, trois facteurs sont à prendre en compte:

- Le rendement de conversion
- La stabilité
- Les coûts de fabrication

En effet, il ne s'agit pas uniquement d'augmenter le rendement des dispositifs photovoltaïques, mais également d'optimiser leur stabilité. Néanmoins ces améliorations ne doivent pas se faire au détriment des coûts de production.

Pour permettre la production à l'échelle industrielle, les techniques de dépôts par impression (Roll-to-Roll, jet d'encre, sérigraphie...) sont à privilégier. Pour cela il est nécessaire de pouvoir déposer, par voie liquide, les différentes couches qui composent une cellule photovoltaïque organique. Ma thèse s'inscrit dans cette problématique, en mettant en avant le développement d'un dépôt par voie liquide de couches interfaciales.

Ces travaux de thèse ont été réalisés sous la direction du **Pr. Laurence Vignau** et du **Dr. Guillaume Wantz**, au sein de l'équipe électronique organique (Elorga) au laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS).

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre offre un rappel général sur le développement et le fonctionnement des OPV. Sont aussi décrites les méthodes de fabrication et les performances des dispositifs réalisés à l'IMS.

Dans le chapitre 2, le rôle des couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques est décrypté, et ce, en particulier en fonction des niveaux énergétiques des matériaux. Ensuite, après avoir décrit les enjeux et les défis que représente un dépôt par voie liquide des couches interfaciales, les différentes stratégies envisageables pour le dépôt d'une famille de matériaux largement utilisés en tant que couche de transport de trous seront présentées.

Les chapitres 3 à 5 présentent les résultats des travaux réalisés tout au long de ma thèse, chacun d'entre eux présentant une approche différente de dépôt par voie liquide de couches interfaciales permettant l'extraction des trous :

- L'utilisation d'oxydes de métaux de transition (OMT) dit de type N, le  $\text{WO}_3$  et le  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
- L'utilisation d'un OMT dit de type P : l'oxyde de Cobalt (II, III).
- Le dopage par diffusion, induite thermiquement, d'un dopant organique déposé par voie liquide à l'interface couche organique/électrode métallique.

Dans chacun de ces chapitres, un rappel théorique des phénomènes physico-chimiques ayant cours est effectué. Puis après avoir caractérisé les matériaux déposés, les résultats obtenus lors de leur intégration à des dispositifs photovoltaïques organiques sont présentés.



# Chapitre 1

Les cellules photovoltaïques organiques

## **Table des matières du chapitre 1**

<b>1. Les cellules photovoltaïques organiques .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Rappel sur les cellules photovoltaïques organiques.....</b>	<b>6</b>
1.1.1. Le développement des cellules photovoltaïques organiques .....	6
1.1.2. Principe de fonctionnement .....	8
1.1.2.1. Absorption des photons.....	10
1.1.2.2. Génération des excitons .....	11
1.1.2.3. Diffusion et dissociation des excitons.....	11
1.1.2.4. Transport des charges.....	12
1.1.2.5. Collections des charges aux électrodes .....	12
1.1.2.6. Caractérisation d'une cellule solaire.....	13
<b>1.2. Structures et matériaux utilisés.....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Les différentes structures .....	15
1.2.1.1. La structure directe.....	16
1.2.1.2. La structure inverse .....	16
1.2.1.3. Méthodes de fabrication .....	17
1.2.1.3.1. Substrats et lavage des substrats.....	18
1.2.1.3.2. Dépôt du PEDOT:PSS.....	18
1.2.1.3.3. Dépôt du TiO <sub>x</sub> .....	19
1.2.1.3.4. Dépôt de la couche active .....	19
1.2.1.3.5. Dépôts par évaporation sous vide .....	19
1.2.1.4. Cas du couple P3HT:PC <sub>61</sub> BM, en structure inverse et directe au laboratoire IMS.....	20
1.2.2. Matériaux donneurs et accepteurs.....	21
1.2.3. Matériaux d'électrodes .....	24
1.2.4. Couches de transport de charges.....	25
<b>Références du chapitre 1:.....</b>	<b>27</b>

## 1. Les cellules photovoltaïques organiques

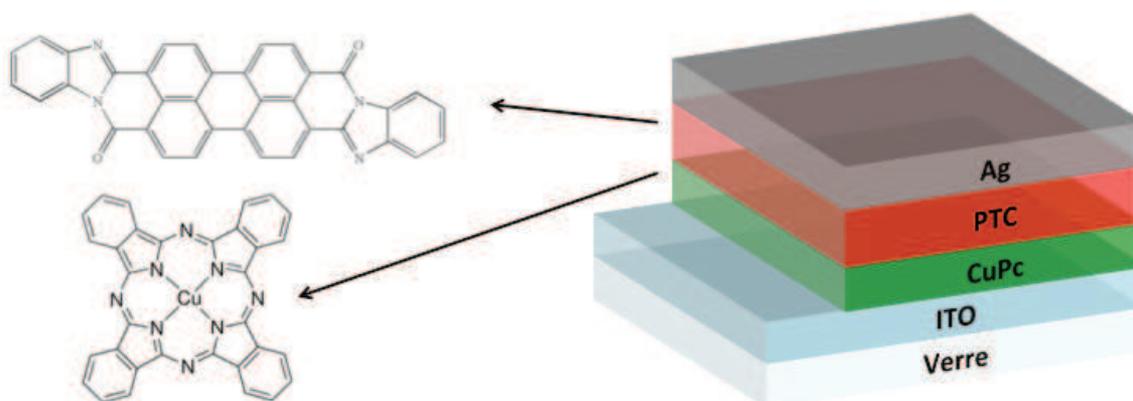
### 1.1. Rappel sur les cellules photovoltaïques organiques

#### 1.1.1. Le développement des cellules photovoltaïques organiques

Le photovoltaïque organique est un sujet de recherche récent. En effet, la photoconductivité dans un matériau organique n'a été observée pour la première fois qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Cette découverte fut l'œuvre de Pochettino et al. qui mit en évidence la photoconductivité de l'antracène<sup>1</sup>.

À partir de là, des études ont été menées afin de mettre au point des cellules photovoltaïques. En 1958 Kearns et Calvin observent un effet photovoltaïque dans un dispositif basé sur un disque de phtalocyanine de magnésium recouvert d'un film de tétraméthyl-paraphénylènediamine<sup>2</sup> et obtiennent un photo-voltage de 200 mV. Un an plus tard, Kallmann et Pope réalisent un dispositif, à base d'un cristal d'antracène, présentant un effet photovoltaïque<sup>3</sup>. Néanmoins les premières cellules solaires organiques n'apparaissent que dans les années 80. En 1982 Weinberger réalise la première cellule solaire organique à base de polyacétylène<sup>4</sup>. En suivant le même exemple, Glenis et ses collaborateurs du CNRS réalisent des cellules solaires de type Al / Polythiophène / Métal<sup>5</sup>. Mais ces dispositifs ont des rendements de conversion photovoltaïque faibles de l'ordre de 0,1%, cela dû à une faible dissociation des excitons.

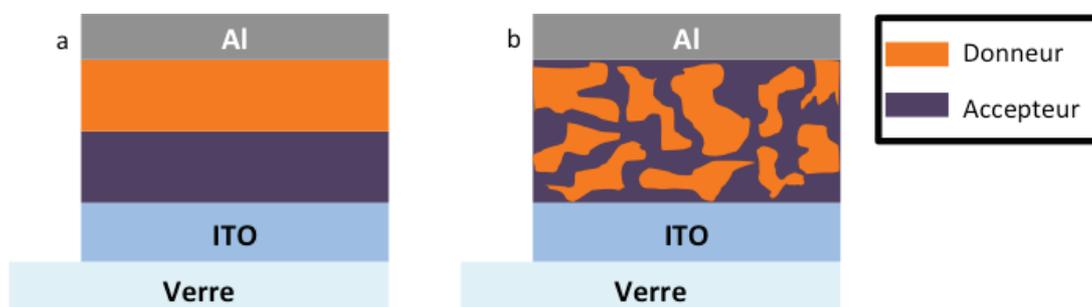
En 1986 Tang utilise la superposition d'une couche de Phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'une couche d'un dérivé du Pérylène Tétracarboxylique (PTC) le 3,4-benzimidazole-5,10-(o-amino)phenyl-perylenetetracarboxyl-diimide<sup>6</sup>, dans des cellules solaires organiques. C'est le premier exemple d'hétérojonction. En utilisant un bicouche, matériau donneur/matériau accepteur (fig. 1.1), il obtient un rendement proche de 1% et réalise alors une grande avancée dans le domaine<sup>7</sup>.



**Figure 1.1** : Structure de la première cellule solaire organique à hétérojonction réalisée par Tang en 1986<sup>7</sup>.

Une autre découverte majeure est liée à l'utilisation du Buckminsterfullerène (C60). En effet de par sa haute affinité électronique et ses propriétés électroniques, il se révèle très efficace en tant que matériau accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques à hétérojonction. Le C60 fut incorporé dans des cellules solaires organiques pour la première fois en 1993 par Sariciftci et al. Il réalise une cellule basée sur une hétérojonction bicouche poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV)/C60<sup>8</sup>.

La fonctionnalisation du C60, afin de la rendre soluble par Hummelen et al. en 1995<sup>9</sup>, permet à Yu et al de réaliser la même année une hétérojonction volumique MEH-PPV/ [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC<sub>61</sub>BM) et d'obtenir un rendement record de 2.9%<sup>10</sup>. Cette hétérojonction volumique est un réseau interpénétré de matériau donneur et accepteur (fig 1.2). Cela permet d'augmenter la surface de l'interface donneur / accepteur et ainsi d'augmenter la dissociation des excitons. Dès lors le modèle hétérojonction volumique donneur / dérivé du fullerène est devenu la référence dans les cellules solaires organiques<sup>11</sup>.



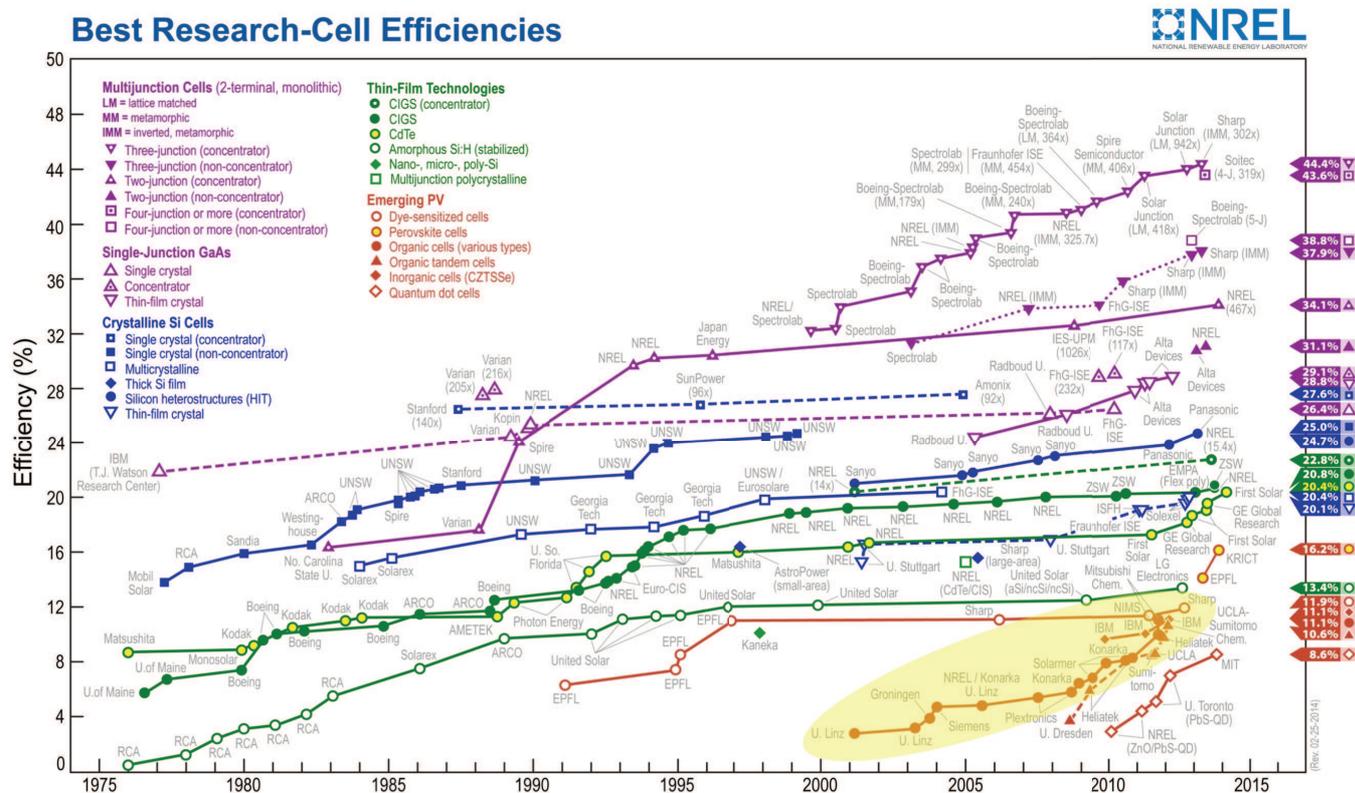
**Figure 1.2** : (a) Hétérojonction bicouche et (b) hétérojonction volumique.

Depuis de nombreux travaux de recherches ont été effectués sur le développement de la couche active, en particulier sur les polymères et petites molécules donneurs. Mais il existe d'autres axes de recherches afin d'atteindre de plus hauts rendements. L'un d'entre eux est l'optimisation de l'architecture des cellules solaires organiques.

La collecte des charges aux interfaces couche active organique / électrodes inorganiques est un point critique<sup>12</sup>. Afin d'améliorer cet aspect il est nécessaire de concevoir de nouvelles architectures plus complexes. Par exemple en 1999, le groupe de Richard Friend utilise une solution aqueuse de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate), couramment appelé PEDOT:PSS, breveté par Bayer AG<sup>13</sup>. Ce produit, originalement utilisé par l'entreprise AGFA comme antistatique pour les pellicules, est introduit ici comme couche collectrice de trous<sup>14</sup>. Par la suite ce produit a été largement utilisé en tant que couche de transport de trous, intégrée entre la couche photo-active organique et l'électrode inorganique. Comme par exemple en 2001 par le groupe de René Janssen, qui l'utilise dans une structure ITO/PEDOT:PSS/PTPTB:PC<sub>61</sub>BM/Al<sup>15</sup>.

D'autres exemples de couches interfaciales qui seront présentées dans la suite de cette thèse et les nouveaux matériaux donneurs et accepteurs élaborés ont permis de faire passer

les rendements de 0,1% pour les premières cellules des années 80, à plus de 12% désormais, record détenu par la société Heliotech (Fig. 1.3).

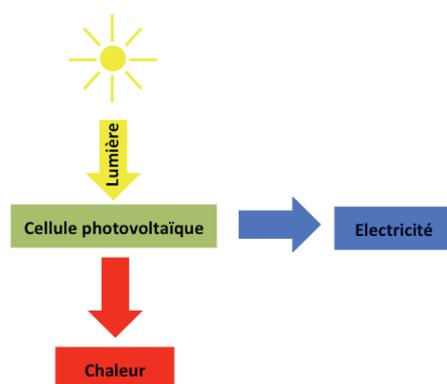


**Figure 1.3 :** Diagramme NREL représentant l'évolution des performances des cellules solaires. Surligné en jaune (point rouge plein) les cellules solaires organiques.

Afin de comprendre en quoi ces innovations ont permis d'augmenter les performances des cellules solaires organiques, intéressons-nous à leur principe de fonctionnement.

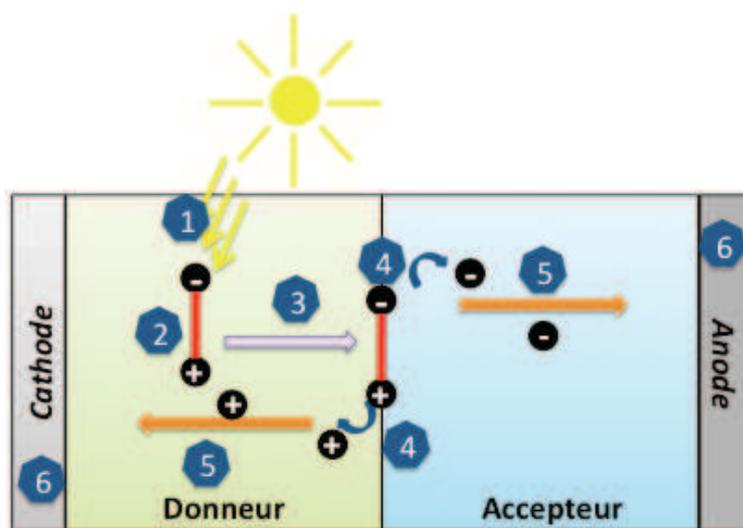
### 1.1.2. Principe de fonctionnement

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui va convertir l'énergie solaire en électricité (Fig. 1.4). Une cellule organique est composée d'une couche photo-active organique prise en sandwich entre deux électrodes. Comme montré dans la partie 1.1.1, cette couche active est composée d'une hétérojonction entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons.



**Figure 1.4** : Principe de base d'une cellule photovoltaïque

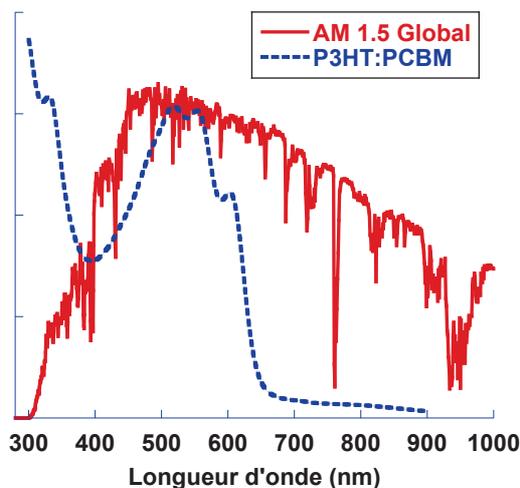
La conversion de l'énergie solaire en électricité est une réaction en chaîne en 6 étapes. Dans un premier temps les photons vont être absorbés (Fig 1.5-1) et il va en résulter la création d'un exciton (paire électron-trou) au sein de la couche active (Fig 1.5-2). Celui-ci va ensuite diffuser à l'interface entre les matériaux donneur et accepteur (Fig 1.5-3). Puis il va y avoir une dissociation de cet exciton à cette même interface (Fig 1.5-4). Finalement les électrons et trous libres vont être transportés par respectivement le matériau accepteur et donneur (Fig 1.5-5) et être collectés aux électrodes (Fig 1.5-6).



**Figure 1.5** : Schématisation des différentes étapes (1 à 6) de conversion de la lumière en électricité au sein d'une cellule photovoltaïque organique.

Bien qu'à priori assez simple, intéressons-nous plus en détail à chacun des points ci-dessus afin de mieux les appréhender.

### 1.1.2.1. Absorption des photons



**Figure 1.6 :** Comparaison entre le spectre AM 1.5 Global (tracé à partir des données téléchargeables sur <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5> [consulté le 10/04/2014] en rouge) et le spectre d'absorption du mélange Poly(3-hexylthiophène) (P3HT):PCBM (en bleu).

Pour parler d'absorption il est nécessaire de définir une source : le Soleil. Il possède un spectre d'émission spécifique. Ce rayonnement, en traversant l'atmosphère terrestre, est modifié en raison des espèces absorbantes rencontrées. Pour décrire cela des modèles ont été mis en place. Le modèle de référence est le « Air Mass 1.5 » (AM 1.5)<sup>16</sup>. Ce modèle va ainsi prendre en compte un rayonnement arrivant avec un angle de  $48,2^\circ$  à la normale à la surface de la terre, avec un ciel dégagé. Un rayonnement AM 1.5 global, va en plus prendre en compte l'inclinaison, d'un angle de  $37^\circ$ , du dispositif photovoltaïque, ainsi que la lumière réfléchie par le sol<sup>16</sup>.

Afin d'absorber le plus grand nombre de photons possible, il est nécessaire d'avoir un recouvrement maximum entre le spectre d'absorption de la couche active et le spectre d'émission de la source. Par exemple on peut voir sur la figure 1.6, qu'une hétérojonction volumique Poly(3-hexylthiophène) (P3HT) :PC<sub>61</sub>BM n'absorbera que les photons de longueurs d'onde inférieures à environ 650nm. De nouveaux semi-conducteurs organiques, dits à faible bande interdite, permettent d'absorber les photons de plus faibles énergies et ainsi d'augmenter l'absorption. Une épaisseur de couche active importante favorisera également l'absorption. Cependant, les semi-conducteurs organiques présentent de faibles mobilités des porteurs de charge (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le P3HT) ce qui limite l'épaisseur de la couche photo-active. Néanmoins cela est compensé par le fort coefficient d'absorption de ces matériaux (supérieur à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine du visible)<sup>17</sup>. Ainsi avec des couches de l'ordre 100nm, il est possible d'absorber entre 60 et 90% des photons sur la gamme de longueur d'onde appropriée<sup>18</sup>.

### 1.1.2.2. Génération des excitons

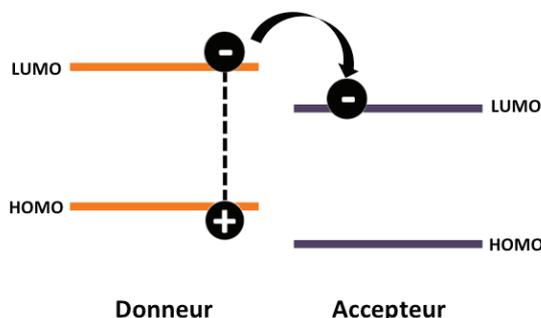
Le concept d'exciton a été proposé pour la première fois en 1931 par Frenkel<sup>19</sup>. Un exciton est une quasi-particule définie comme une paire électron-trou liée par une certaine énergie. En fonction de cette énergie de liaison, on définira 2 types d'excitons :

- les excitons de type Frenkel dont l'énergie de liaison est élevée ( $E_b > 0,1$  eV)
- les excitons de type Wannier avec une énergie de liaison faible ( $E_b < 0,01$ eV)

Si un photon d'énergie suffisante entre en collision avec un semi-conducteur, un exciton va être créé. Dans le cas des matériaux organiques, qui présentent des constantes diélectriques faibles, les excitons générés seront principalement de type Frenkel. La dissociation de l'électron et du trou nécessitera donc un apport d'énergie plus important que dans le cas des matériaux inorganiques.

### 1.1.2.3. Diffusion et dissociation des excitons

Il existe différentes sources d'énergie pouvant conduire à la dissociation des excitons. L'énergie thermique peut en être une, néanmoins à température ambiante l'énergie apportée n'est que de 0,025 eV (à 20°C), ce qui n'est pas assez important pour contrer l'attraction Coulombienne au sein de la paire électron-trou. L'application d'un champ électrique permet également de séparer les charges. Finalement la dissociation des excitons peut intervenir à l'interface entre un matériau donneur et un matériau accepteur. C'est un mécanisme en 2 étapes : dans un premier temps la diffusion de l'exciton de son point de création à l'interface entre les matériaux donneur et accepteur. C'est un des points critiques, en effet un exciton a une durée de vie de l'ordre de 1 ps à 1ns<sup>20</sup>, ce qui correspond à une longueur de diffusion d'environ 10 nm<sup>21</sup>. Ainsi, pour éviter les recombinaisons, et donc des photons inutilement absorbés, il est nécessaire d'avoir des domaines de semi-conducteurs d'une taille proche de cette longueur de diffusion. Une fois l'exciton arrivé à l'interface entre matériau donneur et accepteur, il va s'y dissocier. Ainsi, en passant de la LUMO du matériau donneur, à la LUMO du matériau accepteur, un électron se stabilisera à un état énergiquement favorable (figure 1.7).



**Figure 1.7** : Niveaux énergétiques des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons

Pour que cette dissociation ait lieu, il faut que la différence d'énergie entre les LUMO des deux matériaux soit plus faible que la force Coulombienne reliant électrons et trous. Si cette condition n'est pas remplie, l'exciton passera juste dans le matériau possédant la plus faible bande interdite sans qu'il y ait dissociation et se recombinera<sup>18</sup>. Les charges générées vont ensuite être transportées jusqu'aux électrodes afin de pouvoir y être collectées.

#### 1.1.2.4. Transport des charges

La valeur clé qui va caractériser le transport des charges est la mobilité des porteurs de charge. Dans une couche active isolée, sans aucune différence de potentiel, le transport est uniquement de la diffusion et la mobilité est liée au coefficient de diffusion du milieu par l'équation de Einstein-Smoluchowski<sup>22</sup> :

$$\mu = \frac{e D}{k_B T} \quad (1.1)$$

avec  $e$  la charge de l'électron,  $D$  le coefficient de diffusion et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Dans ce cas les charges vont se déplacer localement autour d'une position moyenne.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au milieu, les porteurs de charge vont se déplacer et la mobilité pourra alors être décrite comme le quotient de la vitesse  $v$  des charges et de l'amplitude du champ électrique  $F$ <sup>22</sup> :

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (1.2)$$

Dans ce cas la position moyenne des charges se déplace. C'est ce deuxième phénomène qui va dominer le transport des charges dans un dispositifs photovoltaïque organique<sup>22</sup>.

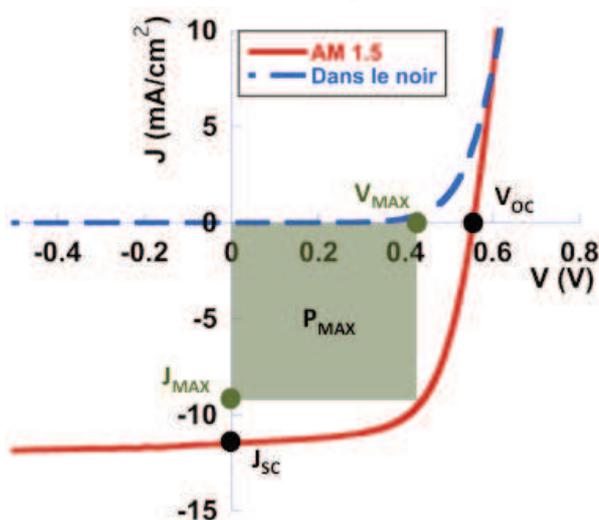
Lors du transport des charges vers les électrodes des recombinaisons peuvent avoir lieu, soit si un électron rencontre un trou, soit si une charge rencontre un piège.

#### 1.1.2.5. Collections des charges aux électrodes

Lorsque les charges ont atteint l'électrode il faut les y extraire. Pour cela il va être nécessaire d'utiliser des matériaux ayant des niveaux énergétiques appropriés. Il faut réduire au maximum la barrière de potentiel que les charges auront à franchir pour passer de la couche active à l'électrode. Pour cela on utilise souvent des couches interfaciales. Nous reviendrons plus en détail sur cela dans le chapitre 2.

### 1.1.2.6. Caractérisation d'une cellule solaire

Afin de pouvoir caractériser une cellule solaire, certains paramètres ont été définis. Ils sont extraits des caractéristiques courant électrique-tension (I-V) ou densité de courant-tension (J-V) obtenues dans le noir et sous illumination AM 1.5 (fig. 1.8).



**Figure 1.8** : Courbes J-V pour une cellule solaire organique, dans le noir (en bleu) et sous illumination AM 1.5 (courbe rouge).

Effectuons un balayage de la courbe sous illumination en fonction de la différence de potentiel appliquée.

Lorsque la tension appliquée est négative le champ électrique interne est renforcé. Cela va faciliter la dissociation des excitons et le transport des charges. Si on diminue la valeur absolue de la différence de potentiel jusqu'à avoir une tension nulle, uniquement le champ interne à la cellule existe en ce point. Ce point est appelé **courant de court-circuit ( $J_{sc}$ )** et est représentatif de la génération de charge en condition de court-circuit.

On arrive désormais dans la partie où la différence de potentiel est positive. Les champs interne et externe sont désormais de direction opposée et le champ qui va en résulter va diminuer. En augmentant cette différence de potentiel positive, on va obtenir en un point, un produit de J et V maximal. On nomme ce point  **$P_{MAX}$  ( $V_{MAX}$ ,  $J_{MAX}$ )**, c'est la puissance maximale que le dispositif va pouvoir débiter.

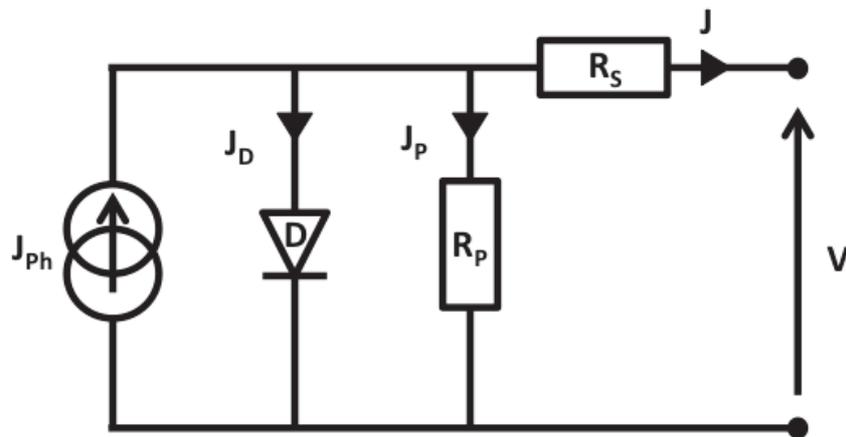
En augmentant encore plus la tension appliquée, les champs interne et externe vont se compenser, il n'y a alors plus de courant généré. On nomme ce point **tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ )**. Il correspond à un aplanissement des bandes de conduction et de valence et est relié dans les cellules organiques à la différence d'énergie entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO de l'accepteur.

Après ce point, le champ externe va devenir plus important que le champ interne. Il va en résulter une injection de charge dans la cellule liée à l'inversion du gradient de potentiel dans le dispositif.

On peut définir un autre paramètre important pour caractériser une cellule solaire, le **Facteur de Forme (FF)**. Il représente la facilité ou la difficulté avec laquelle une charge va être extraite après sa création. On le calcule à l'aide des valeurs extraites de la courbe J-V par la formule suivante :

$$FF = \frac{J_{MAX}V_{MAX}}{J_{SC}V_{OC}} \quad (1.3)$$

Il est principalement influencé par 3 paramètres, la **résistance série (Rs)**, la **résistance parallèle (Rp)** et la **diode (D)**<sup>23</sup>, représentées sur le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire en fonctionnement (fig. 1.9)



**Figure 1.10** : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire sous illumination (inspiré de <sup>24</sup>)

La résistance série représente la somme des différentes résistances que les charges vont rencontrer de leur création à leur sortie d'un dispositif photovoltaïque:

- la résistance intrinsèque des matériaux de la couche active
- la résistance intrinsèque des matériaux de l'électrode
- des résistances de contact à chaque interface
- la résistance liée à la mesure

On peut la calculer à l'aide des courbes I-V comme l'inverse de la pente à  $V=V_{OC}$  :

$$R_S = \left( \frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (1.4)$$

Le facteur de forme sera d'autant plus grand que la résistance série sera faible.

La résistance parallèle  $R_p$  est représentative des pertes de courant dans une cellule solaire. Ces pertes peuvent venir :

- de fuites par les bords des cellules
- d'imperfections dans les couches
- de recombinaisons

On peut calculer  $R_p$  à l'aide des courbes I-V comme l'inverse de la pente à  $V=0$  :

$$R_p = \left( \frac{dV}{dI} \right)_{V \rightarrow 0} \quad (1.5)$$

Idéalement il faut une  $R_p$  qui tende vers l'infini<sup>23</sup>. Le facteur de forme sera d'autant plus grand que  $R_p$  sera élevée.

La dernière valeur à définir est le **rendement de conversion énergétique ( $\eta$ )**, il est calculé en fonction des paramètres présentés ci-dessus et est égal à :

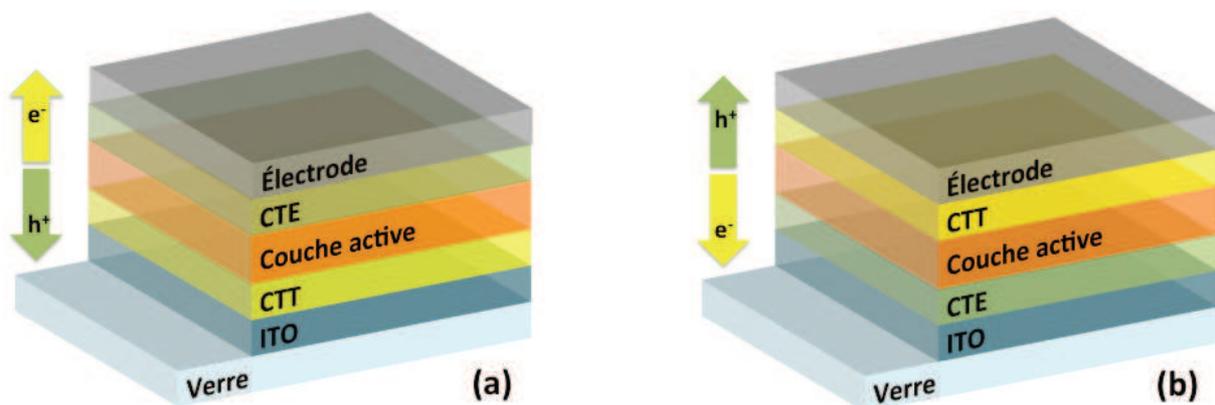
$$\eta = \frac{J_{MAX} V_{MAX}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (1.6)$$

avec  $P_{in}$  la puissance de la lumière incidente. Cette valeur est fixée à  $1000 \text{ W.m}^{-2}$  d'après la norme internationale ISO 9845-1 :1992.

## 1.2. Structures et matériaux utilisés

### 1.2.1. Les différentes structures

Nous avons vu dans la section 1.1.1 que les cellules solaires organiques ont bien évolué depuis les premiers dispositifs des années 80. De nombreuses améliorations y ont été apportées permettant d'augmenter leur rendement et leur stabilité. Je vais ici présenter les deux structures types de cellules solaires organiques, les cellules dites directes et celles dites inverses (Fig 1.11).

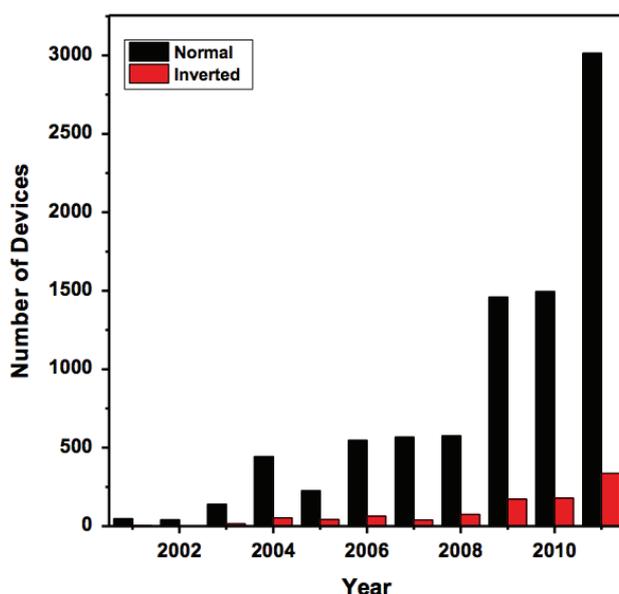


**Figure 1.11** : Structures d'une cellule directe (a) et inverse (b). CTE= couche de transport d'électrons. CTT= couche de transport de trous. ITO : oxyde d'indium dopé étain (Indium Tin Oxide).

### 1.2.1.1. La structure directe

La structure directe est la première à être apparue. Dans ce type de dispositif les trous vont être extraits par l'électrode transparente d'ITO et les électrons par un métal à faible travail de sortie, souvent l'Aluminium. Afin de faciliter l'extraction des charges et ainsi d'augmenter les performances, on insère des couches de transport de charges entre la couche active et les électrodes. Par exemple le PEDOT:PSS est couramment utilisé en tant que CTT dans ce type de cellules solaires.

La structure directe, bien que moins stable que celle inverse, est encore la plus largement étudiée, et en 2011 elle représentait 90% des dispositifs publiés <sup>11</sup> (fig. 1.12). L'instabilité de cette structure est liée aux matériaux utilisés. En effet, les électrodes à faible travail de sortie sont facilement oxydables et seront donc très sensibles à l'air. De plus le PEDOT:PSS est également une cause d'instabilité de par son hygroscopicité <sup>25</sup> et son acidité <sup>26</sup>. Afin d'augmenter la stabilité des dispositifs photovoltaïques organiques, des cellules à architecture inverse ont été mises au point.



**Figure 1.12** : Nombre de cellules directes (en noir) et inverses (en rouge) en fonction des années <sup>11</sup>.

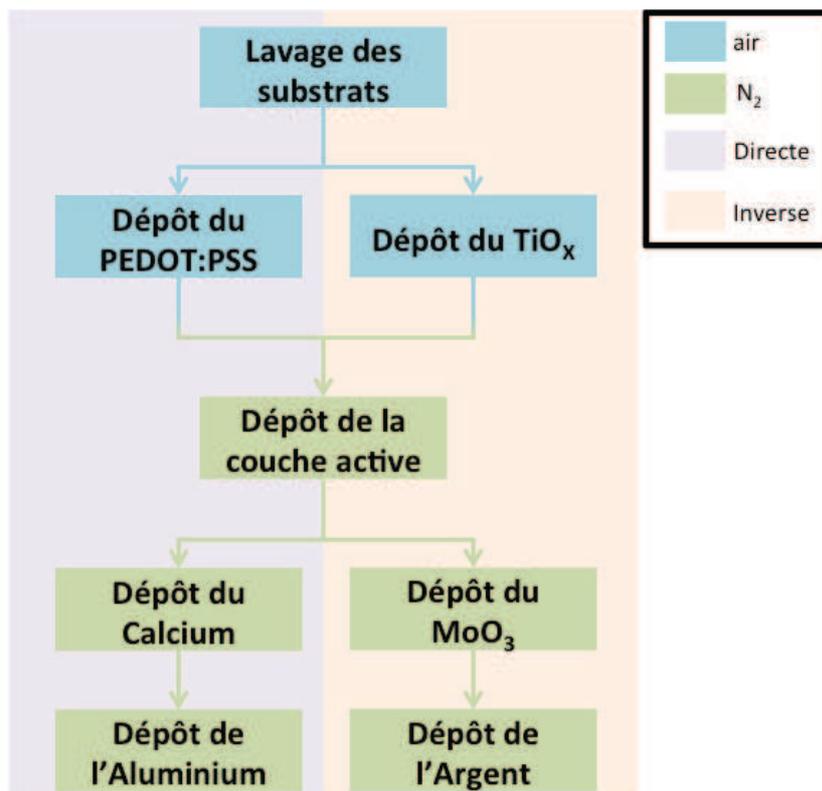
### 1.2.1.2. La structure inverse

Les charges générées au sein de la couche active se déplacent dans un sens ou dans l'autre en fonction des niveaux énergétiques des électrodes. Dans les cellules photovoltaïques à architecture inversée, l'utilisation d'électrodes à plus hauts travaux de sortie (Ag, Au...) permet d'extraire les trous par l'électrode supérieure et les électrons par l'électrode transparente d'ITO.

La première cellule organique de ce type a été publiée en 2003 <sup>27</sup>, bien qu'il ne soit pas dans cette étude question de structure directe ou inverse. C'est à partir de 2005 que l'on voit apparaître la notion de structure inverse, avec les publications de Sahin et al <sup>28</sup> et Glatthaar et al <sup>29</sup>. Dans le premier cas la structure verre/ITO/ 2,9-dimethyl-4,7 diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)/MEH-PPV:PC<sub>61</sub>BM/CuPc/Au, avec la lumière arrivant par l'électrode transparente d'ITO est stable à l'air. Dans le second cas il s'agit d'une structure verre/Al/Ti/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/PEDOT:PSS/Grille d'or, avec la lumière arrivant par la grille d'or. C'est le premier type d'architecture qui est le plus utilisé pour les cellules inverses. Avec bien souvent une CTE en oxyde de titane (TiO<sub>x</sub>) ou de zinc (ZnO) et comme CTT un oxyde de métal de transition comme l'oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>). Cette structure a le grand avantage, de par les matériaux utilisés, d'être plus stable à l'air que l'architecture directe <sup>30</sup>.

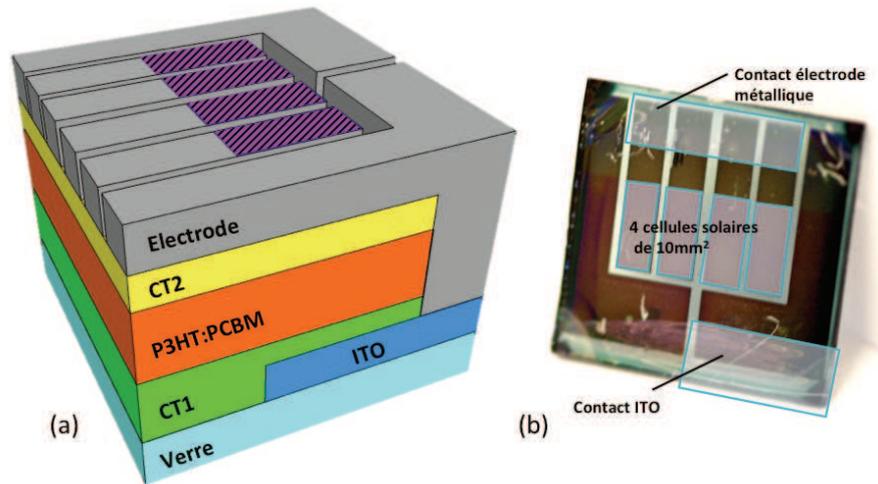
### 1.2.1.3. Méthodes de fabrication

Voici le procédé de fabrication classique employé au sein du laboratoire IMS pour fabriquer des cellules solaires organiques (fig 1.13). Les différentes étapes sont détaillées dans les sous sections suivantes.



**Figure 1.13 :** Procédés de fabrication de cellules solaires organiques standards directes (violet) et inverses (orange). En bleu: étapes effectuées à atmosphère ambiante. En vert: étapes effectuées sous atmosphère inerte en boîte à gant (N<sub>2</sub>)

1.2.1.3.1. Substrats et lavage des substrats



**Figure 1.14 :** (a) Schéma d'un dispositif photovoltaïque, composé de 4 cellules solaires (surface active en violet zébré). CT1 et CT2 correspondent respectivement dans le cas d'une architecture directe à CTT et CTE, et à CTE et CTT dans le cas inverse. (b) photo d'un même dispositif.

Les substrats utilisés sont constitués d'une lame de verre,  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , d'épaisseur 0,7mm et recouverte au 2/3 (fig. 1.14) par une couche d'environ 150nm d'oxyde d'indium-étain (ITO) provenant de Visontek Cette couche à une résistivité d'environ  $10 \Omega/\square$ .

Avant utilisation, les substrats sont lavés suivant la procédure suivante :

- Bain ultrasonique d'acétone, 15min
- Bain ultrasonique d'éthanol, 15min
- Bain ultrasonique d'Isopropanol, 15min
- Séchage
- Traitement UV-Ozone, 15min

Cette dernière étape a pour but d'éliminer toutes traces de contamination organique restantes et de rendre la surface d'ITO hydrophile.

1.2.1.3.2. Dépôt du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est déposé par enduction centrifuge (spin-coating) à 5000 tr/min à partir d'une solution aqueuse commerciale Heraeus Clevis HP. La solution est au préalable filtrée à l'aide d'un filtre en cellulose avec des pores de  $0,45 \mu\text{m}$ . Après dépôt, le film est séché pendant 30min à  $110^\circ\text{C}$  dans une étuve sous vide primaire afin d'en retirer l'eau. Le film, d'une épaisseur d'environ  $45 \pm 5 \text{ nm}$ , est ensuite placé en boîte à gants sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ).

#### 1.2.1.3.3. Dépôt du TiO<sub>x</sub>

L'oxyde de titane est déposé par spin-coating à 1000 tr/min à partir d'un sol-gel<sup>31</sup>. Un précurseur, de l'isopropoxyde de titane (IV) (Aldrich), est ajouté à une concentration de 0,05M dans de l'éthanol absolu contenant 0,001% volumique d'acide chlorhydrique. Après dépôt, le film est laissé à l'air pendant 90min pour que l'hydrolyse ait lieu et obtenir une stœchiométrie optimale. Puis un recuit est effectué sous atmosphère inerte en boîte à gants, à 150°C pendant 10min. Le film résultant possède une épaisseur de 25±5nm. Avant recuit une bande d'oxyde est retirée, à l'aide d'un coton-tige imbibé d'éthanol, afin de permettre un contact entre l'ITO et l'électrode métallique supérieure qui servira de prise de contact avec l'ITO lors de la caractérisation électrique.

#### 1.2.1.3.4. Dépôt de la couche active

La couche-active standard au sein du laboratoire est composée du mélange bien connu P3HT:PC<sub>61</sub>BM<sup>32</sup>. Une solution, de 20mg/mL de P3HT régio-régulier (Plextronic, Plexcore OS2100, Mw≈100k), et 20mg/mL de PC<sub>61</sub>BM (Solaris) dans de l'o-dichlorobenzène (Aldrich, pureté: 99%, anhydre), est déposée par spin-coating en boîte à gant. Avant que la couche ne soit complètement sèche, le substrat est placé dans une boîte de Pétri fermée afin qu'un séchage lent ait lieu pendant 1 à 2 heures (« solvant annealing »). Cela va avoir pour effet d'obtenir une nano-organisation entre les domaines de donneurs et d'accepteurs<sup>33</sup>. La couche résultante a une épaisseur de 220±20nm.

#### 1.2.1.3.5. Dépôts par évaporation sous vide

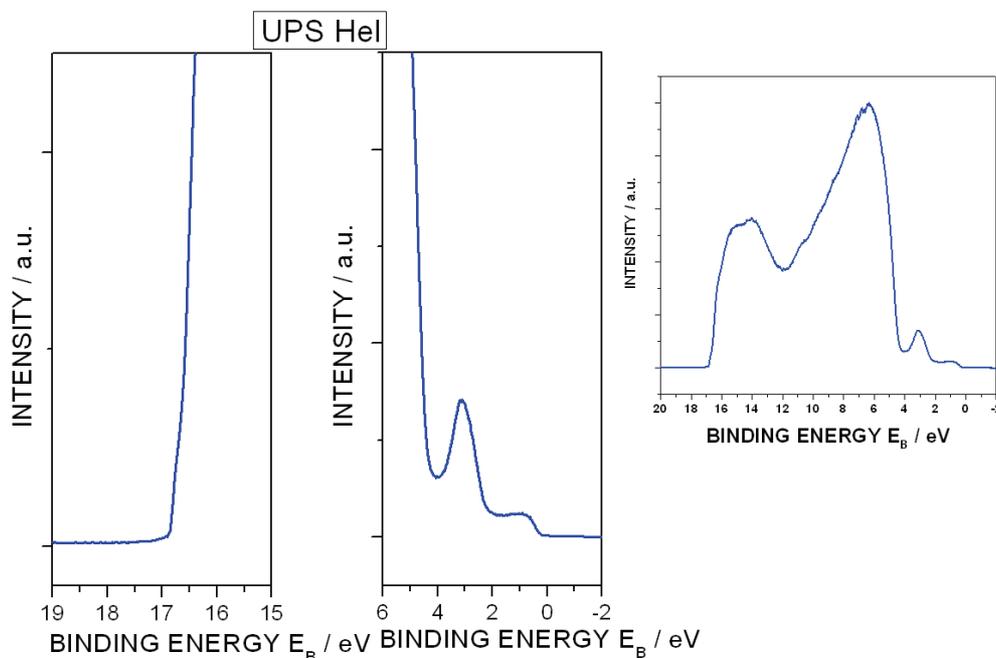
Une fois la couche active déposée, il faut retirer une bande de couche active afin d'avoir un contact entre ITO et l'électrode supérieure qui servira de prise de contact avec l'ITO lors de la caractérisation électrique (fig. 1.14). Ensuite les matériaux d'électrodes sont déposés par évaporation/sublimation thermique à une pression d'environ 10<sup>-6</sup> mBar (évaporateur MB20G de la firme Mbraun) au travers d'un pochoir afin d'obtenir la structure de cellule souhaitée. Sur chaque substrat de 15mm\*15mm 4 électrodes métalliques sont évaporées, ce qui conduit à 4 cellules solaires d'une surface de 10mm<sup>2</sup> (Fig.1.14).

Pour les cellules solaires organiques directes 20nm de Ca et 80nm d'aluminium sont directement déposés sur la couche active. Pour l'architecture inverse une CTT est évaporée au préalable (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ...) recouverte d'une électrode d'argent de 60nm. Les épaisseurs déposées sont mesurées à l'aide d'une balance à quartz intégrée à la chambre d'évaporation.

#### 1.2.1.4. Cas du couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM, en structure inverse et directe au laboratoire IMS

L'IMS dispose de nombreuses années d'expériences dans l'intégration de semi-conducteurs organiques à des dispositifs. Des cellules photovoltaïques classiques sont réalisées tous les jours dans le cadre de différents projets de recherche. Ces cellules sont basées sur le couple donneur/accepteur le plus répandu : le couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Et dans la plupart des cas la méthode du « solvant annealing », un séchage lent permettant une nano-organisation entre les domaines donneurs et accepteurs, est choisie pour permettre l'organisation des nano-domaines de donneurs et d'accepteurs.

Des mesures de spectroscopie électronique ont été réalisées sur des échantillons de structure verre/ITO/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (ratio massique 1:1, 25nm, « solvant annealing ») à l'Université de Patras en Grèce par le groupe du Professeur Stella Kennou. Ces mesures montrent que la couche ainsi réalisée présente une plus forte proportion de P3HT à la surface supérieure. En effet, l'énergie d'ionisation de 4,7 eV et le travail de sortie de 4,4 eV mesurés par UPS (spectroscopie photo-électronique à Ultra-Violets) (Fig. 1.15), sont les valeurs attendues pour une couche plus fortement chargée en P3HT<sup>34,35</sup>. Ce phénomène de ségrégation de phase verticale, lors d'un séchage lent a déjà été démontré par le groupe de Yang Yang en 2009<sup>36</sup>. Les dispositifs en structure inverse seront donc favorisés de par la ségrégation de phase ainsi obtenue. En utilisant ce type de couche active, en structure directe et inverse, classique on obtient néanmoins des performances similaires (Tableau 1.1).



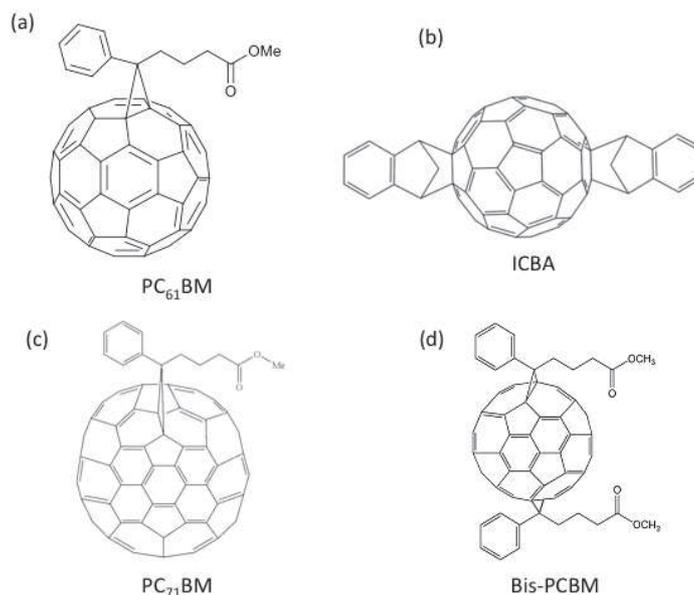
**Figure 1.15 :** Spectre UPS d'une film de P3HT:PC<sub>61</sub>BM de 25nm ayant subi un « solvant annealing ».

**Tableau 1.1** : Performances de dispositifs classique à structures directe et inverse réalisés au laboratoire IMS.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)	$R_s$ (Ohm)
Directe	11,1 ± 0,1	0,53 ± 0,01	0,67 ± 0,01	3,9 ± 0,1	63 ± 4
Inverse	13,0 ± 0,2	0,51 ± 0,01	0,55 ± 0,02	3,7 ± 0,2	80 ± 7

### 1.2.2. Matériaux donneurs et accepteurs

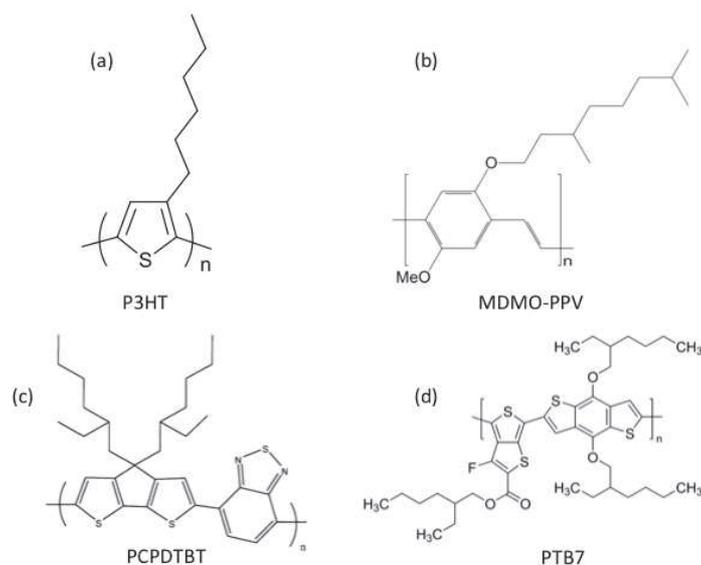
La couche photoactive est composée de semi-conducteurs donneur et accepteur d'électrons. Comme montré dans une revue récente de Jørgensen et al, dans environ 80% des dispositifs, l'accepteur est un dérivé de fullerène<sup>11</sup> (fig. 1.16). Le dérivé le plus utilisé est le PC<sub>61</sub>BM, il est présent dans plus de la moitié des études publiées<sup>11</sup>. Ces matériaux présentent des affinités électroniques élevées aidant à la dissociation des excitons et la mobilité des électrons  $\gamma$  est supérieure à  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Le PC<sub>71</sub>BM est souvent utilisé avec un polymère donneur de faible bande interdite. Il possède en effet une bande d'absorption décalée vers le visible par rapport au PC<sub>61</sub>BM, ce qui permet de compenser la faible absorption des polymères à faible bande interdite dans les longueurs d'onde comprises entre 400 et 500nm<sup>37</sup>. L'ICBA et le bis-PCBM possèdent un niveau d'énergie LUMO plus haut que le PCBM de 0,17 eV et 0,14 eV respectivement, permettant d'obtenir une  $V_{oc}$  plus élevée<sup>38,39</sup>.



**Figures 1.16** : Les dérivés de fullerène les plus couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques. (a) PC<sub>61</sub>BM<sup>9</sup>, (b) Indene-C60-bisAdduct (ICBA)<sup>40</sup>, (c) [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle (PC<sub>71</sub>BM)<sup>37</sup>, (d) Bis-PC<sub>61</sub>BM<sup>41</sup>

D'autres types d'accepteurs ont également été développés, comme des polymères de types cyano polyphénylènevinylène ou benzothiadiazole <sup>42</sup>. Des études ont également été menées sur l'utilisation des petites molécules, comme des dérivés de pérylènes, de vinazènes, de benzoquinones ou des dyketopyrrolopyrroles <sup>43</sup> comme accepteur d'électrons.

Les matériaux donneurs sont séparés en deux grandes catégories, les polymères et les petites molécules. Le MDMO-PPV <sup>\*</sup> a été l'un des premiers polymères donneurs utilisé vers la fin des années 90 <sup>44</sup>. Le P3HT a été le matériau le plus étudié, et sert encore de référence dans beaucoup de travaux <sup>32</sup>. (fig. 1.17).



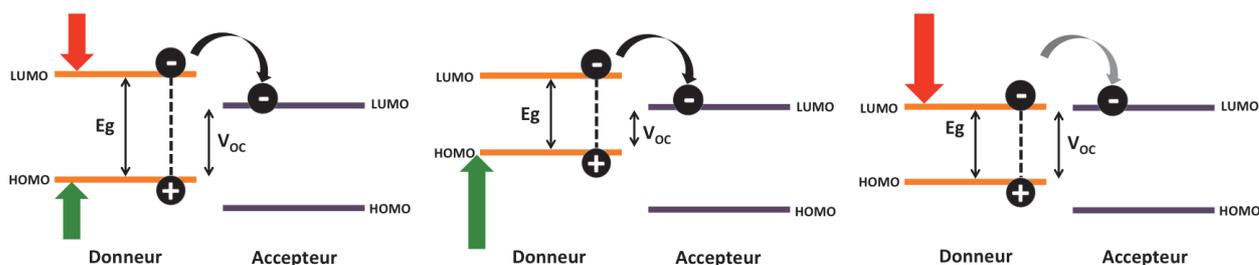
**Figure 1.17** : Exemples de polymères donneurs d'électrons couramment utilisés. (a) P3HT <sup>32</sup>, (b) MDMO-PPV <sup>37</sup>, (c) PCPDTBT <sup>\*\* 45</sup>, (d) PTB7 <sup>\*\*\* 46</sup>

Dans les dernières années des polymères à faibles bandes interdites ont vu le jour, comme le PTB7 ou le PCPDTBT (Fig. 1.17) qui a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 9% <sup>47</sup>. Ces matériaux vont, grâce à leur faible bande interdite, pouvoir absorber les photons ayant une plus faible énergie. Cependant, il faut construire ces matériaux de façon intelligente afin d'éviter une diminution du  $V_{oc}$  ou de la dissociation d'excitons. En effet comme on peut le voir sur la figure 1.18, pour réduire la bande interdite du matériau, on peut remonter la HOMO du donneur, ce qui, à accepteur constant va diminuer le  $V_{oc}$ . On peut également baisser la LUMO du donneur, dans ce cas le passage des électrons vers la LUMO de l'accepteur serait moins énergétiquement favorable.

\* poly(2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène)

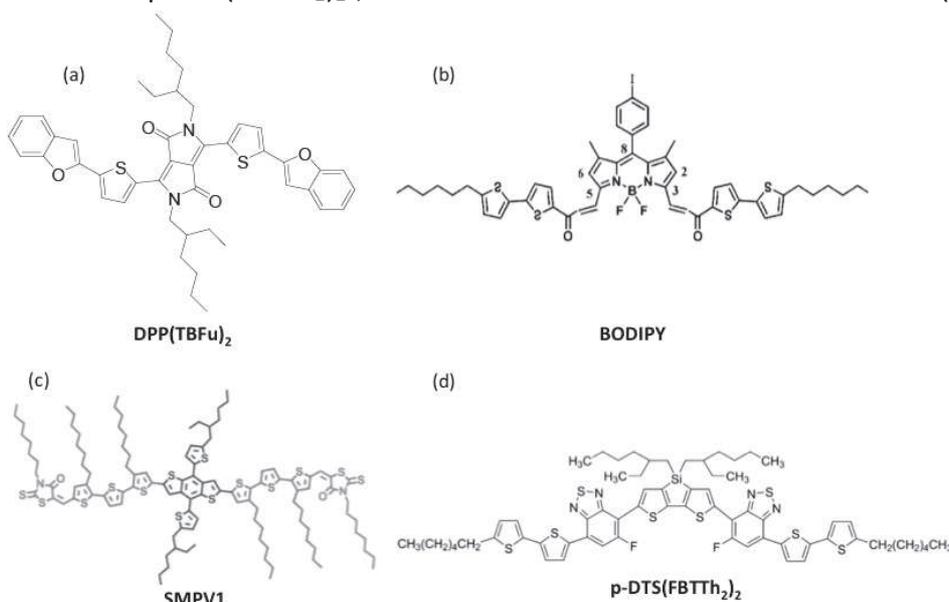
\*\* Poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophène)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]

\*\*\* Poly((4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène-2,6-diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiène[3,4-b]thiophènediyl))



**Figure 1.18:** Effets de la diminution de la bande interdite du polymère donneur.

Les matériaux donneurs d'électrons peuvent également se présenter sous forme de petites molécules. Par exemple pour réaliser la première cellule solaire à hétérojonction, Tang et al ont utilisé la Phtalocyanine de Cuivre déposée par évaporation<sup>7</sup>. Par la suite, de nombreuses études ont été menées afin d'obtenir des petites molécules déposables en voie liquide. Des matériaux basés sur différents groupements ont vu le jour comme les dérivés de diketopyrrolopyrrole (DPP)<sup>48</sup> ou de dipyrromethane-bore (Bodipy)<sup>49</sup>. Un rendement de plus de 8% (en cellule classique) a été obtenu en utilisant une molécule basée sur un benzothiophène<sup>50</sup> et un le record est détenu par le groupe de Heeger qui dépasse, en 2013 les 9% en utilisant le p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup>, et en utilisant le Barium comme cathode<sup>51</sup> (fig. 1.19).



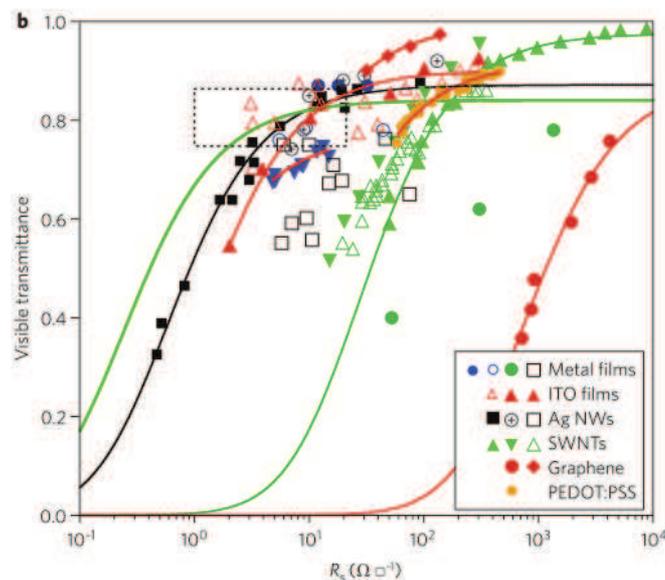
**Figure 1.19 :** Exemple de petites molécules utilisées dans des dispositifs photovoltaïques organiques. (a) DPP(TBFu)<sub>2</sub><sup>48</sup>, (b) BODIPY<sup>49</sup>, (c) SMPV1<sup>50</sup>, (d) p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>51</sup>

Il existe donc une grande gamme de matériaux donneurs et accepteurs. Néanmoins, il y a encore des efforts de recherches à fournir afin de synthétiser de nouveaux matériaux plus performants, et en particulier pour des accepteurs non basés sur des fullerènes où beaucoup d'études reste à mener.

\* 7,79-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(59-hexyl-[2,29-bithiophen]-5-yl)benzo [c][1,2,5]thiadiazole

### 1.2.3. Matériaux d'électrodes

Comme expliqué précédemment, le choix des électrodes est important. Il va définir le sens d'extraction des charges. De plus un dispositif solaire va nécessiter une électrode transparente afin de permettre l'absorption des photons. L'oxyde d'indium-étain est le matériau le plus utilisé. Néanmoins en raison du prix de l'indium, de ses ressources limitées, de son procédé de dépôt (pulvérisation cathodique suivie d'un recuit à haute température) et de ses mauvaises propriétés mécaniques, des alternatives sont envisagées. On peut par exemple utiliser une grille d'argent recouverte d'une couche de PEDOT:PSS de haute conductivité<sup>52</sup>. Des études sont également menées sur l'utilisation d'une électrode de type oxyde/métal/ oxyde<sup>53</sup>. Une autre stratégie consiste à remplacer l'ITO par des nano-fils d'argent. Dans chacun des cas précédents il est important de noter les deux paramètres essentiels, que sont la conductivité et la transparence. Effectivement, comme montré précédemment, les performances sont liées, entre autre, à la résistance intrinsèque des matériaux d'électrode. De plus une faible conductivité limitera la taille des dispositifs car les charges vont avoir plus de difficultés à atteindre les contacts électriques<sup>54</sup>.



**Figure 1.20** : Figure de mérite de différentes électrodes transparentes<sup>55</sup>.

Afin de caractériser les électrodes transparentes il est d'usage d'utiliser les figures de mérite représentant la transmittance dans le visible (à 550nm) en fonction de la résistance du film (fig. 1.20). Les électrodes les plus performantes devront posséder une faible résistance (< 50  $\Omega$ ) et une haute transparence dans le visible (> 80 %).

Pour l'électrode non transparente, on utilise des métaux possédant des travaux de sortie permettant l'extraction des charges. L'aluminium est le matériau couramment utilisé dans le cas des cellules directes, alors que l'argent est principalement utilisé dans le cas des cellules inverses.

### 1.2.4. Couches de transport de charges.

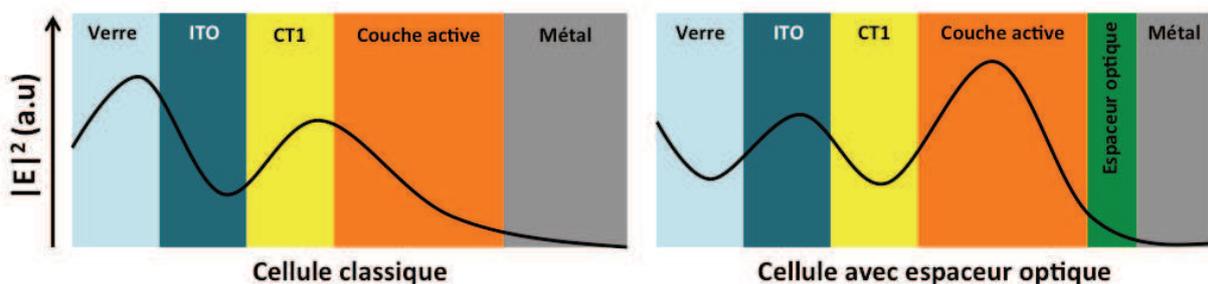
Pour faciliter l'extraction des charges on intercale entre la couche active et les électrodes des couches de transport de charge. Dans le cas d'une architecture directe, la couche qui va recouvrir l'ITO est appelée couche de transport de trous (CTT) et la couche supérieure à la couche active est une couche de transport d'électrons. On intervertit ces deux couches dans les cas de cellules inverses.

Dans les deux cas, la couche qui va recouvrir l'ITO se doit d'avoir une absorption faible dans le domaine d'absorption de la couche photoactive.

Les couches interfaciales vont présenter différents intérêts :

- espaceur optique
- protection de la couche active
- extraction et blocage des charges

Dans la plupart des dispositifs photovoltaïques, la lumière va passer à travers l'électrode transparente et être réfléchiée par l'électrode non transparente. Ainsi la lumière va passer deux fois à travers la couche active et il va en résulter la création d'une onde stationnaire. Cette onde va avoir un champ électrique nul à l'électrode non transparente et un maximum situé quelque part entre les deux électrodes. L'absorption étant liée à la force du champ électrique, il est nécessaire de placer ce maximum au niveau de la couche active. En intercalant une couche entre l'électrode métallique et la couche active, on va pouvoir déplacer le maximum du champ électrique dans la couche photoactive (fig. 1.21).



**Figure 1.21** : Représentation de la distribution spatiale du carré du champ électrique dans une structure classique (à gauche) et avec espaceur optique (à droite). Inspiré de <sup>56</sup>.

Les couches interfaciales vont également protéger la couche active des réactions possibles avec les couches environnantes. Par exemple, en réduisant la diffusion du métal dans la couche active lors du procédé d'évaporation, on va réduire les possibilités de courts-circuits et de shunts (zone de passage préférentielle du courant) <sup>57</sup>. Ou encore, en intercalant une couche de  $TiO_x$  entre la couche active et l'électrode métallique, on va également protéger la couche active des dégradations liées à l'eau et à l'oxygène <sup>58</sup>.

Finalement ces couches vont avoir un effet sur l'extraction des charges. En effet comme spécifié dans la section 1.2.1.2, les charges générées au sein de la couche active ne vont pas se déplacer dans une direction préférentielle sans polarisation. Cette dernière sera influencée par les électrodes et les couches interfaciales. En fonction du matériau et de l'épaisseur de cette couche interfaciale, la nature des électrodes interviendra plus ou moins dans la polarisation. Ces couches vont également servir de filtre, en laissant passer sélectivement les électrons ou les trous, et en bloquant les excitons.

Les couches interfaciales sont réparties en plusieurs familles <sup>59</sup>:

- Les métaux
- Les oxydes de métaux de transitions
- Les semi-conducteurs organiques (petites molécules ou polymères)
- Les monocouches auto-assemblées (SAMs)
- Les couches induisant la formation d'un dipôle
- Les sels

Je discuterai plus en détail des mécanismes d'extractions des charges dans ces différentes familles dans la section 2.2.

Les interfaces et couches interfaciales sont des aspects complexes et cruciaux dans les dispositifs photovoltaïques organiques. Ainsi l'amélioration des dispositifs ne passera pas uniquement par une augmentation des charges générées au sein de la couche active, mais également par une amélioration de l'architecture des dispositifs afin d'en améliorer leur extraction.

### **Références du chapitre 1:**

1. A. Pochettino & Trabacchi, G. C. Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti. *Acad. Lincei Rend* **15**, 335–346 (1906).
2. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *J. Chem. Phys.* **29**, 950–951 (1958).
3. Kallmann, H. & Pope, M. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **30**, 585–586 (1959).
4. Weinberger, B. R., Akhtar, M. & Gau, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synth. Met.* **4**, 187–197 (1982).
5. Glenis, S., Tourillon, G. & Garnier, F. Influence of the dopant on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Film.* **139**, 221–231 (1986).
6. Maki, T. & Hashimoto, H. Vat Dyes of Acenaphthene Series. IV. Condensation of Perylenetetracarboxylic Acid Anhydride with o-Phenylenediamine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **25**, 411–413 (1952).
7. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
8. Sariciftci, N. S. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993).
9. Hummelen, J. C., Knight, B. W., LePeq, F. & Wudl, F. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 532–538 (1995).
10. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, a. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science (80- )*. **270**, 1789–1791 (1995).
11. Jørgensen, M. *et al.* The state of organic solar cells—A meta analysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119**, 84–93 (2013).
12. Ma, H., Yip, H.-L., Huang, F. & Jen, A. K.-Y. Interface Engineering for Organic Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1371–1388 (2010).
13. Jonas, F. & Krafft, W. Polythiophene dispersion, their production and their use. 1–10 (1994).

14. Arias, A., Granström, M., Thomas, D., Petritsch, K. & Friend, R. Doped conducting-polymer–semiconducting-polymer interfaces: Their use in organic photovoltaic devices. *Phys. Rev. B* **60**, 1854–1860 (1999).
15. Van Duren, J. K. ., Dhanabalan, A., van Hal, P. A. & Janssen, R. A. J. Low-bandgap polymer photovoltaic cells. *Synth. Met.* **121**, 1587–1588 (2001).
16. Riordan, C. & Hulstron, R. What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations). in *IEEE Conf. Photovolt. Spec.* 1085–1088 (IEEE, 1990). doi:10.1109/PVSC.1990.111784
17. Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, 1924–1945 (2011).
18. Nunzi, J. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Phys.* **3**, 523–542 (2002).
19. Frenkel, J. On the Transformation of light into Heat in Solids. I. *Phys. Rev.* **37**, 17–44 (1931).
20. Scheblykin, I. G., Yartsev, A., Pullerits, T., Gulbinas, V. & Sundström, V. Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B* **111**, 6303–21 (2007).
21. Shaw, P. E., Ruseckas, A. & Samuel, I. D. W. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* **20**, 3516–3520 (2008).
22. Coropceanu, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.* **107**, 926–52 (2007).
23. Qi, B. & Wang, J. Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8972–8982 (2013). doi:10.1039/c3cp51383a
24. Cheknane, A., Hilal, H. S., Djeflal, F., Benyoucef, B. & Charles, J.-P. An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling. *Microelectronics J.* **39**, 1173–1180 (2008).
25. Kawano, K. *et al.* Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3520–3530 (2006).

26. Kim, H. *et al.* Influence of Controlled Acidity of Hole-Collecting Buffer Layers on the Performance and Lifetime of Polymer:Fullerene Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13502–13510 (2011).
27. Song, M. Y., Kim, J. K., Kim, K.-J. & Kim, D. Y. Photovoltaic characteristics of TiO<sub>2</sub>/conjugated polymer junctions. *Synth. Met.* **137**, 1387–1388 (2003).
28. Şahin, Y., Alem, S., de Bettignies, R. & Nunzi, J.-M. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films* **476**, 340–343 (2005).
29. Glatthaar, M. *et al.* Organic solar cells using inverted layer sequence. *Thin Solid Films* **491**, 298–300 (2005).
30. Jørgensen, M. *et al.* Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 580–612 (2012).
31. Chambon, S., Destouesse, E., Pavageau, B., Hirsch, L. & Wantz, G. Towards an understanding of light activation processes in titanium oxide based inverted organic solar cells. *J. Appl. Phys.* **112**, 094503 (2012).
32. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
33. Li, G. *et al.* “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1636–1644 (2007).
34. Tseng, W.-H. *et al.* Investigations of efficiency improvements in poly(3-hexylthiophene) based organic solar cells using calcium cathodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3424–3427 (2011).
35. Guan, Z.-L. *et al.* Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Org. Electron.* **11**, 1779–1785 (2010).
36. Xu, Z. *et al.* Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1227–1234 (2009).
37. Wienk, M. M. *et al.* Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **42**, 3371–3375 (2003).

38. Zhao, G., He, Y. & Li, Y. 6.5% Efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C(60) bisadduct by device optimization. *Adv. Mater.* **22**, 4355–4358 (2010).
39. Ye, L., Zhang, S., Qian, D., Wang, Q. & Hou, J. Application of Bis-PCBM in Polymer Solar Cells with Improved Voltage. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25360–25366 (2013).
40. He, Y., Chen, H.-Y., Hou, J. & Li, Y. Indene-C(60) bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1377–82 (2010).
41. Lenes, M. *et al.* Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **20**, 2116–2119 (2008).
42. Facchetti, A. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Mater. Today* **16**, 123–132 (2013).
43. Anthony, J. E. Small-Molecule, Nonfullerene Acceptors for Polymer Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics. *Chem. Mater.* **23**, 583–590 (2011).
44. Brabec, C. J., Padinger, F., Hummelen, J. C., Janssen, R. A. J. & Sariciftci, N. S. Realization of large area flexible fullerene — conjugated polymer photocells: A route to plastic solar cells. *Synth. Met.* **102**, 861–864 (1999).
45. Mühlbacher, D. *et al.* High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Adv. Mater.* **18**, 2884–2889 (2006).
46. Liang, Y. *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **22**, E135–E138 (2010).
47. He, Z. *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics* **6**, 593–597 (2012).
48. Walker, B. *et al.* Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3063–3069 (2009).
49. Bura, T. *et al.* High-performance solution-processed solar cells and ambipolar behavior in organic field-effect transistors with thienyl-BODIPY scaffoldings. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17404–17407 (2012).
50. Liu, Y. *et al.* Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency. *Sci. Rep.* **3**, 3356 (2013).

51. Gupta, V. *et al.* Barium: an efficient cathode layer for bulk-heterojunction solar cells. *Sci. Rep.* **3**, 1965\_1–1965\_6 (2013).
52. Galagan, Y. *et al.* ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1339–1343 (2011).
53. Cao, W. *et al.* Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode. *Org. Electron.* **13**, 2221–2228 (2012).
54. Lungenschmied, C. *et al.* Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 379–384 (2007).
55. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nat. Photonics* **6**, 809–817 (2012).
56. Kim, J. Y. *et al.* New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Adv. Mater.* **18**, 572–576 (2006).
57. Reese, M. O. *et al.* Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 746–752 (2008).
58. Lee, K. *et al.* Air-Stable Polymer Electronic Devices. *Adv. Mater.* **19**, 2445–2449 (2007).
59. Steim, R., Kogler, F. R. & Brabec, C. J. Interface materials for organic solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 2499–2512 (2010).





# Chapitre 2

Couches interfaciales dans les cellules  
photovoltaïques organiques

## Table des matières du chapitre 2

<b>2. Couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques organiques .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1. Niveaux énergétiques .....</b>	<b>36</b>
2.1.1. Définition des niveaux énergétiques.....	36
2.1.1.1. Semi-conducteurs inorganiques .....	37
2.1.1.2. Semi-conducteurs organiques .....	38
2.1.2. Méthodes de mesures des niveaux énergétiques .....	39
2.1.2.1. UPS.....	39
2.1.2.2. IPES .....	40
2.1.2.3. Sonde de Kelvin.....	42
<b>2.2. Rôle des couches interfaciales.....</b>	<b>43</b>
2.2.1. Extraction et blocage des charges aux électrodes .....	43
2.2.1.1. Polarisation du dispositif.....	43
2.2.1.2. Couche sélective .....	43
2.2.1.3. Alignement des niveaux d'énergie à l'interface couche active / électrode .....	44
2.2.2. Effet sur les performances des cellules photovoltaïques organiques.....	47
2.2.2.1. Effet sur la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ).....	48
2.2.2.2. Effet sur le courant de court circuit ( $J_{sc}$ ).....	48
2.2.2.3. Effet sur le facteur de forme (FF).....	48
<b>2.3. Le dépôt par voie liquide des couches interfaciales .....</b>	<b>49</b>
2.3.1. Les enjeux de tels dépôts.....	49
2.3.2. Les difficultés de mise en place de ces dépôts.....	49
2.3.2.1. Choix des solvants.....	49
2.3.2.1.1. Mouillabilité .....	49
2.3.2.1.2. Orthogonalité des solvants .....	50
2.3.2.2. Recuit et stabilité thermique des couches sous-jacentes.....	52
2.3.3. Formulation des encres CTT : les cas des oxydes de métaux de transitions (OMT).....	52
2.3.3.1. Dispersions de nanoparticules.....	53
2.3.3.2. Précurseur.....	55
2.3.3.2.1. Procédé sol-gel.....	55
2.3.3.2.1.1. Qu'est ce que le sol-gel .....	55
2.3.3.2.1.2. Les OMT par voie sol-gel .....	57
2.3.3.2.2. Autres précurseurs.....	59
<b>Références du chapitre 2 : .....</b>	<b>61</b>

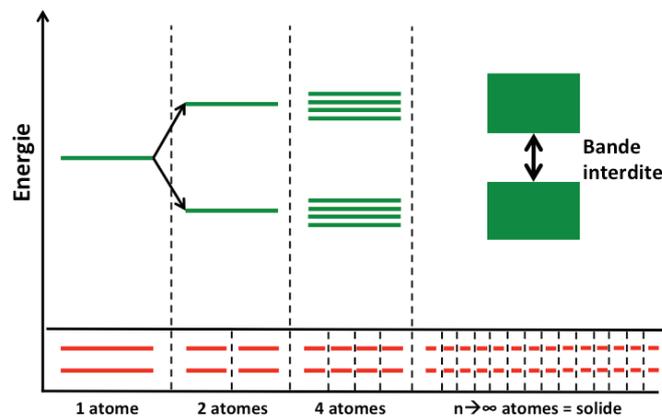
## 2. Couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques organiques

Nous avons vu dans le chapitre 1, le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Un des paramètres importants afin d'obtenir de bonnes performances est l'extraction des charges après leur génération. Cette extraction est en partie due aux phénomènes physiques qui vont se dérouler à l'interface entre la couche photo-active et les électrodes d'un dispositif photovoltaïque. Ces phénomènes sont fortement liés aux niveaux énergétiques des matériaux utilisés. Ainsi il semble nécessaire de définir ce que sont les niveaux énergétiques et comment ils sont mesurés.

### 2.1. Niveaux énergétiques

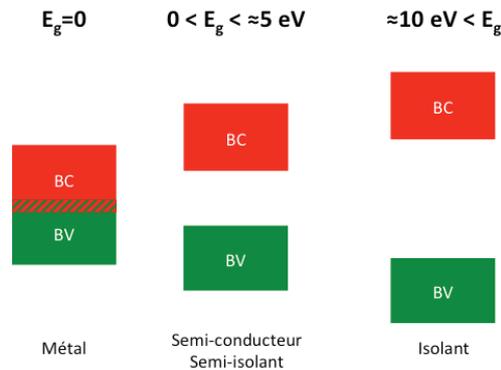
#### 2.1.1. Définition des niveaux énergétiques

Les niveaux énergétiques d'un matériau vont en partie définir ses propriétés. Dans un atome, les électrons ne vont se situer que sur des niveaux discrets propres à l'élément, les orbitales atomiques. Si  $n$  atomes interagissent, leur orbitales atomiques vont se combiner pour former  $n$  orbitales moléculaires d'énergies différentes. Si on continue à augmenter le nombre d'atomes ( $n$  va tendre vers l'infini), on va assimiler cela à un solide, et le nombre d'orbitales va lui aussi augmenter. Les électrons vont alors se situer non plus sur des niveaux discrets, mais dans des bandes d'énergies (Fig. 2.1).



**Figure 2.1 :** Schéma simplifié des niveaux d'énergie des électrons de valence avec l'augmentation du nombre d'atomes.

En fonction de la largeur de la bande interdite, les matériaux présenteront différents comportements. Si elle est nulle, le matériau sera métallique. Si la largeur de la bande interdite est faible (de l'ordre de quelques eV), le matériau est considéré comme un semi-conducteur, au dessus le matériau sera isolant (fig.2.2).



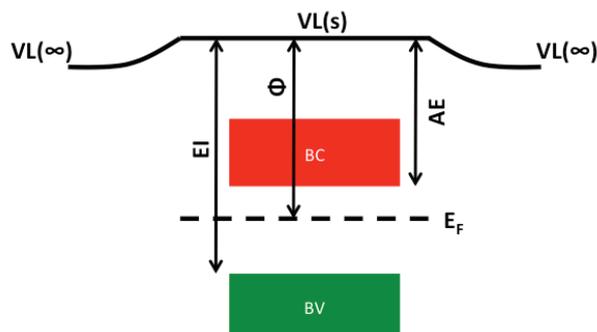
**Figure 2.2** : Bandes interdites pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Afin de caractériser les matériaux, il est important de déterminer différents niveaux énergétiques clés et cela de façon relative par rapport au niveau du vide (VL : Vacuum Level). Le niveau du vide correspond à l'énergie d'un électron au repos hors d'un solide. La valeur prise à l'infinie,  $VL(\infty)$ , est souvent considérée comme référence. La valeur prise juste à la surface du solide,  $VL(s)$ , est utilisée dans la mesure des différents niveaux énergétiques d'un solide<sup>1</sup>.

Pour définir ces niveaux d'énergie nous allons d'abord les définir pour des matériaux inorganiques, puis les extrapoler pour des matériaux organiques.

### 2.1.1.1. Semi-conducteurs inorganiques

Dans un semi-conducteur inorganique, la bande de valence (BV) correspond à la dernière bande occupée par les électrons à une température de 0 K. La bande de conduction (BC) est une bande qui est « vide » à cette même température.

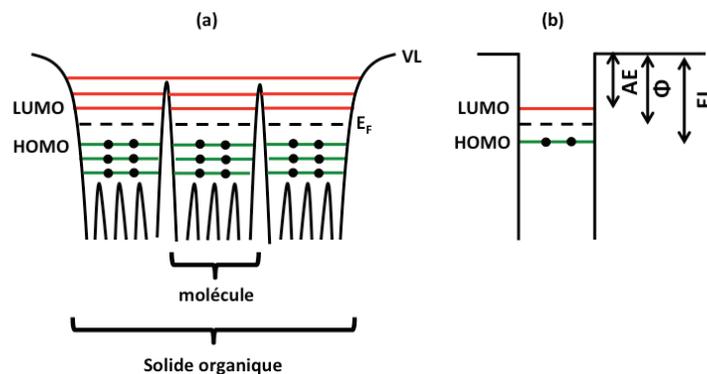


**Figure 2.3** : Niveaux d'énergie dans un semi-conducteur.

Le travail de sortie,  $\Phi$ , correspond à la différence entre VL(s) et le niveau de Fermi (Fig. 2.3). Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est un niveau purement statistique, qui correspond à une probabilité de 50% d'avoir un état occupé par un électron à une température donnée. L'affinité électronique (AE), est définie comme l'énergie à fournir pour insérer un électron du niveau du vide sur le niveau le plus bas de la bande de conduction. De même, le potentiel d'ionisation (EI), est l'énergie à fournir pour exciter un électron du haut de la bande de valence vers le niveau du vide (Fig. 2.3). Plus un semi-conducteur devient métallique, plus ces trois valeurs deviennent proches. Le positionnement de  $E_F$  dans la bande interdite va dépendre du matériau. Un semi-conducteur de type-N, aura un niveau de Fermi proche de la bande de conduction alors que dans un semi-conducteur de type-P il sera positionné plus proche de la bande de valence. Son positionnement sera influencé par la concentration de dopant. En fonction de la position de ces niveaux, les matériaux auront des propriétés électroniques différentes.

### 2.1.1.2. Semi-conducteurs organiques

Dans les matériaux organiques, il n'y a pas de structure de bande mais des niveaux d'énergie discrets. Néanmoins, par analogie, on va définir des orbitales moléculaires limites. La HOMO (pour Highest Occupied Molecular Orbital) est assimilée à la limite supérieure de la bande de valence, et est la dernière orbitale moléculaire « peuplée » à 0 K. La LUMO (pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui est assimilée à la limite inférieure de la bande de conduction, est la première orbitale vide à 0 K. Dans un matériau solide organique, à cause des faibles interactions de Van der Waals entre les molécules, la structure électronique est plus proche de celle d'une molécule isolée (Fig. 2.4 (a))<sup>2</sup>. Néanmoins dans la plupart des cas, la structure sera simplifiée. On retrouvera alors les différents niveaux définis précédemment.



**Figure 2.4 :** (a) Structure électronique pour un matériau organique, (b) structure simplifiée. (Inspiré de Ishii et al. 1999<sup>2</sup>).

Les différents outils de mesure permettant d'évaluer les niveaux électroniques précédemment définis sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 2.1.2. Méthodes de mesures des niveaux énergétiques

Il existe différents outils de mesure des niveaux énergétiques tels que l'UPS / IPES, la sonde de Kelvin ou la voltampérométrie cyclique. Je ne détaillerai dans ce paragraphe que les 3 techniques que j'ai utilisées pendant ma thèse.

#### 2.1.2.1. UPS

La spectroscopie photo-électronique à Ultra-Violets (UPS) a été développée par Turner et al au début des années 60<sup>3</sup>. Cette technique permet d'accéder aux niveaux peuplés en électrons. Pour cela l'énergie cinétique ( $E_C$ ) des électrons émis après excitation par des photons Ultra-Violets d'énergie  $h\nu$  est mesurée (Fig. 2.5).

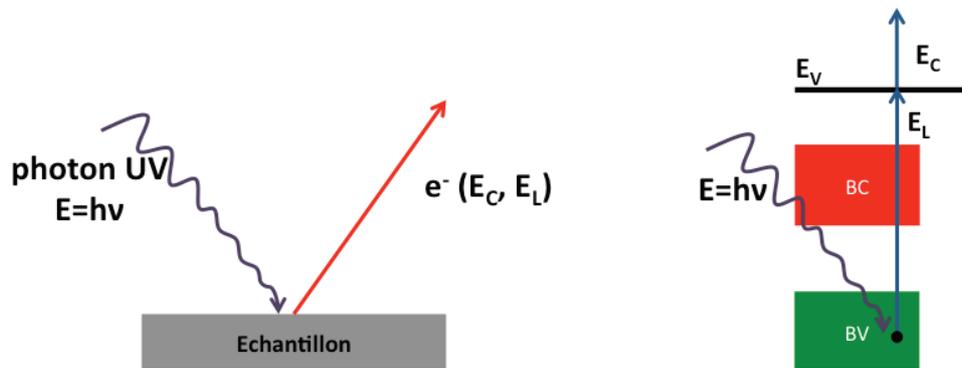


Figure 2.5 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de l'UPS.

Par principe de conservation de l'énergie il est possible de remonter à l'énergie de liaison ( $E_L$ ) selon la formule :

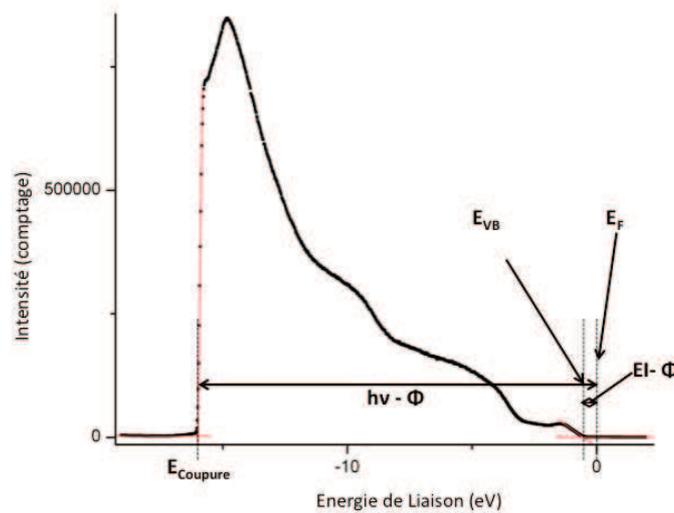
$$h\nu = E_L + E_C \quad (2.1)$$

On utilise en général des lampes à décharge d'Hélium afin de générer des photons UV. Cette source va fournir des photons He I d'énergie 21,22 eV (elle peut également fournir des photons He II d'énergie 40,86 eV). Cette technique permet d'accéder à plusieurs valeurs. Le travail de sortie  $\Phi$  est obtenu à partir de l'énergie de coupure ( $E_{Coupure}$ ) (Fig. 2.6) en utilisant la formule suivante :

$$\Phi = h\nu - |E_{Coupure}| \quad (2.2)$$

Le niveau supérieur de la bande de valence ( $E_{VB}$ ) est déterminé en prenant le seuil du pic de photoémission. L'énergie d'ionisation ( $E_I$ ) est finalement déduite à l'aide de la formule suivante :

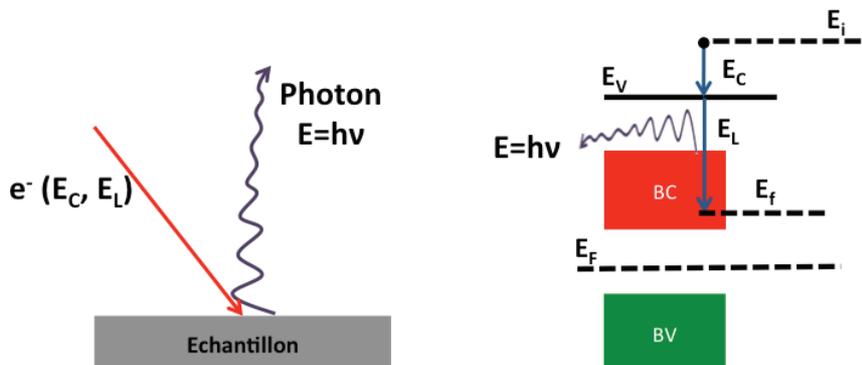
$$E_I = \Phi + |E_{VB}| \quad (2.3)$$



**Figure 2.6 :** Exemple d'un spectre UPS (He I) d'un film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (le spectre sera exploité dans le chapitre 4)

### 2.1.2.2. IPES

La spectroscopie de photoémission inverse (IPES) permet quant à elle d'accéder aux niveaux non peuplés, ce qui en fait une technique complémentaire à l'UPS. Son fonctionnement est l'inverse de celui de l'UPS. Des électrons d'énergie  $E_i$  envoyés sur un échantillon vont avoir la possibilité d'être absorbés par les niveaux inoccupés du matériau. Il va en résulter en l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu$  lors de la relaxation vers un niveau final  $E_f$  (fig.2.7).



**Figure 2.7** Représentation schématique du principe de fonctionnement de l'IPES.

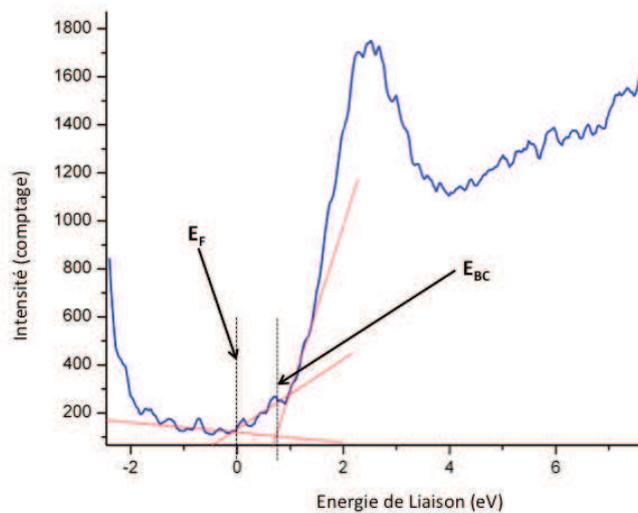
Par la connaissance de  $E_i$  et la mesure de l'énergie des photons émis on peut connaître l'énergie de états inoccupés  $E_f$ , par conservation de l'énergie selon la formule suivante:

$$E_f = E_i - h\nu \quad (2.4)$$

Le spectromètre pourra fonctionner de 2 façons différentes. Dans un premier cas on peut varier l'énergie initiale du rayon d'électron  $E_i$  et mesurer les photons émis à une énergie fixe, c'est le mode isochromatique ou Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy (BIS). Il est aussi possible d'utiliser des électrons d'énergie constante et d'observer les photons émis à différentes énergies, c'est le mode spectrographe. Dans les deux cas, l'IPES va permettre d'accéder à la valeur de l'affinité électronique par la formule suivante :

$$AE = \Phi - E_{BC} \quad (2.5)$$

$E_{BC}$  est l'énergie de coupure, correspondant à la limite de la bande de conduction du matériau sondé (Fig.2.8). Cette technique ne permet que de sonder les premières couches atomiques d'un matériau à cause de la faible énergie des électrons incidents (<20 eV).

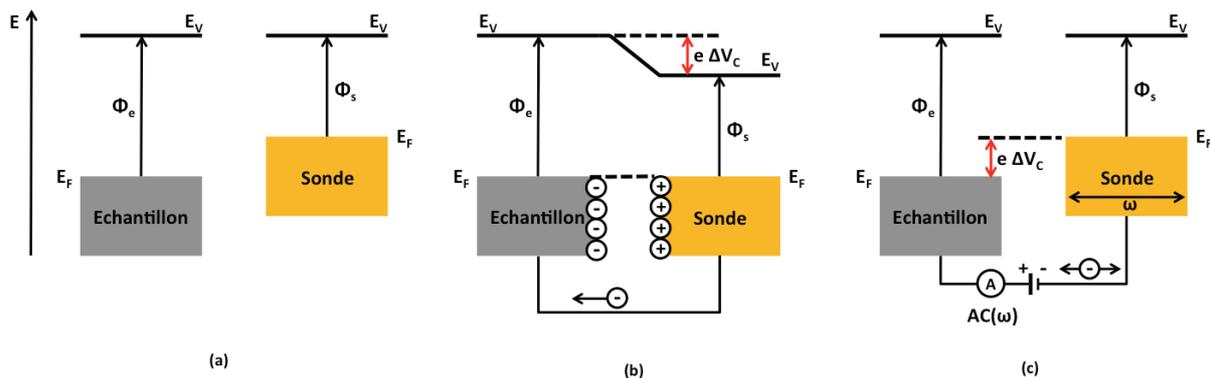


**Figure 2.8** : Exemple d'un spectre IPES d'un film de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (Le spectre sera exploité dans le chapitre 4)

En combinant les 2 techniques précédentes il est ainsi possible d'évaluer le travail de sortie, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction d'un matériau.

### 2.1.2.3. Sonde de Kelvin

La sonde de Kelvin fonctionne selon le principe du condensateur vibrant, découvert par Lord Kelvin en 1898<sup>4</sup>. A l'inverse des méthodes présentées précédemment, la sonde de Kelvin ne va pas mesurer directement le travail de sortie, mais va le déterminer via une différence de potentiel de contact ( $\Delta V_C$ ) entre 2 surfaces proches. Prenons 2 surfaces métalliques et rapprochons-les suffisamment (Fig.2.9.(a)). Si on les relie par un contact électrique, les électrons vont circuler de la surface ayant le plus petit travail de sortie vers celui ayant le plus grand (Fig.2.9.(b)). Le métal ayant le plus petit travail de sortie va ainsi se charger positivement, l'autre négativement. Il va en résulter la création d'un champ électrique entre les deux surfaces et les niveaux de Fermi des deux matériaux vont s'aligner. Le transfert d'électrons d'un matériau à l'autre s'arrêtera si on compense le champ électrique par un contre potentiel égal à  $-\Delta V_C$ . Dans la pratique, la sonde va vibrer à une fréquence  $\omega$ . Cela va créer un courant alternatif qui, en fonction du contre potentiel graduellement appliqué, va devenir nul, ce qui va nous conduire à la valeur de  $\Delta V_C$  (Fig.2.9.(c)).



**Figure 2.9 :** Principe de fonctionnement d'une sonde de Kelvin. **(a)** échantillon et sonde rapprochés mais sans contact, **(b)** après contact électrique et création d'un champ électrique, **(c)** avec le champ électrique compensé.

Néanmoins, la sonde de kelvin ne permet que de mesurer  $\Delta V_C$ , ainsi afin de remonter au travail de sortie, une calibration est nécessaire. Pour cela on utilise une surface dont le travail de sortie est connu pour la calibration, dans l'idéal un film d'or dont le travail de sortie a été au préalable mesuré par UPS. Il est aussi possible d'utiliser un cristal de graphite pyrolytique orienté, qui aura l'avantage d'être très stable à atmosphère ambiante.

Après avoir posé les bases nous permettant de comprendre ce que sont les niveaux énergétiques dans les différents matériaux et quelques méthodes qui permettent de les mesurer, nous allons maintenant étudier l'effet des matériaux d'interface sur les propriétés des cellules solaires.

## **2.2. Rôle des couches interfaciales**

Nous avons discuté précédemment de l'importance de l'extraction des charges aux interfaces dans les cellules photovoltaïques organiques. En effet la présence d'une couche interfaciale intelligemment choisie va avoir plusieurs effets, comme explicité dans le chapitre 1. Nous allons nous intéresser dans la section suivante aux mécanismes d'extraction des charges et en particulier à l'effet d'ajout de couches interfaciales sur cette étape.

### **2.2.1. Extraction et blocage des charges aux électrodes**

L'étape d'extraction des charges générées dans la couche active par les électrodes est un mélange de phénomènes complexes. En effet, on ne peut pas juger de l'efficacité de cette étape uniquement en prenant en compte les matériaux pris séparément. Les interactions aussi bien chimiques qu'électroniques, vont induire des modifications des propriétés des matériaux<sup>5</sup>. Néanmoins, nous pouvons séparer en 3 catégories les phénomènes influençant la collecte des charges aux électrodes:

- une polarisation du dispositif
- un filtrage sélectif des charges
- un ajustement des barrières d'énergie entre couche active et électrode

#### **2.2.1.1. Polarisation du dispositif**

Comme déjà précisé dans le chapitre 1, ce sont les matériaux d'électrodes qui vont définir la polarisation d'un dispositif. En effet après leur génération, les charges ne vont pas avoir de direction préférentielle de déplacement dans une hétérojonction volumique isolée<sup>6</sup>. Ainsi le choix des matériaux d'électrodes et de la couche interfaciale est important. En fonction du matériau utilisé et/ou de son épaisseur, la couche interfaciale sera l'élément décisif dans la polarisation d'une cellule solaire. L'électrode ayant le travail de sortie le plus grand récoltera les trous (anode) et celle ayant le travail de sortie le plus faible et permettra l'extraction des électrons (cathode).

#### **2.2.1.2. Couche sélective**

La génération des excitons et des charges se produit dans toute la couche active. Ainsi il faut non seulement déterminer la polarisation du dispositif mais également empêcher la recombinaison des charges et des excitons aux électrodes. On peut utiliser les couches interfaciales comme filtre, qui ne laissent passer que les électrons ou les trous. Pour cela il faut que le minimum de la bande de conduction pour le matériau à l'interface entre la

couche active et l'anode soit le plus haut possible (faible affinité électronique)<sup>7</sup>. De même il faut positionner le maximum de la bande de valence de la couche interfaciale de la cathode le plus bas possible (grande énergie d'ionisation).

### 2.2.1.3. Alignement des niveaux d'énergie à l'interface couche active / électrode

Le dernier phénomène est l'alignement des niveaux d'énergie. Afin de mieux le comprendre, je vais tout d'abord expliquer brièvement la théorie de formation de contact entre deux matériaux. Une interface peut se former de deux façons, par contact entre 2 solides, ou lors du dépôt d'un matériau à la surface d'un solide. Quand deux matériaux sont mis en contact, leur structure électronique est affectée et deux phénomènes peuvent se produire. Les niveaux d'énergie vont s'aligner à l'interface et une courbure de bande va apparaître plus en profondeur dans les matériaux où il va y avoir un « blocage » du niveau de Fermi (pinning)<sup>2</sup>. Le type et la force des interactions qui se produisent à l'interface entre les deux matériaux vont déterminer la nature des phénomènes<sup>8</sup>. Par exemple dans le cas des interfaces métal/organique, des interactions fortes induisent des phénomènes de chimisorption, alors que dans le cas d'interactions faibles il y aura physisorption (tableau 2.1).

**Tableau 2.1** : Interactions possibles à différents types d'interfaces. (inspiré de<sup>8</sup>)



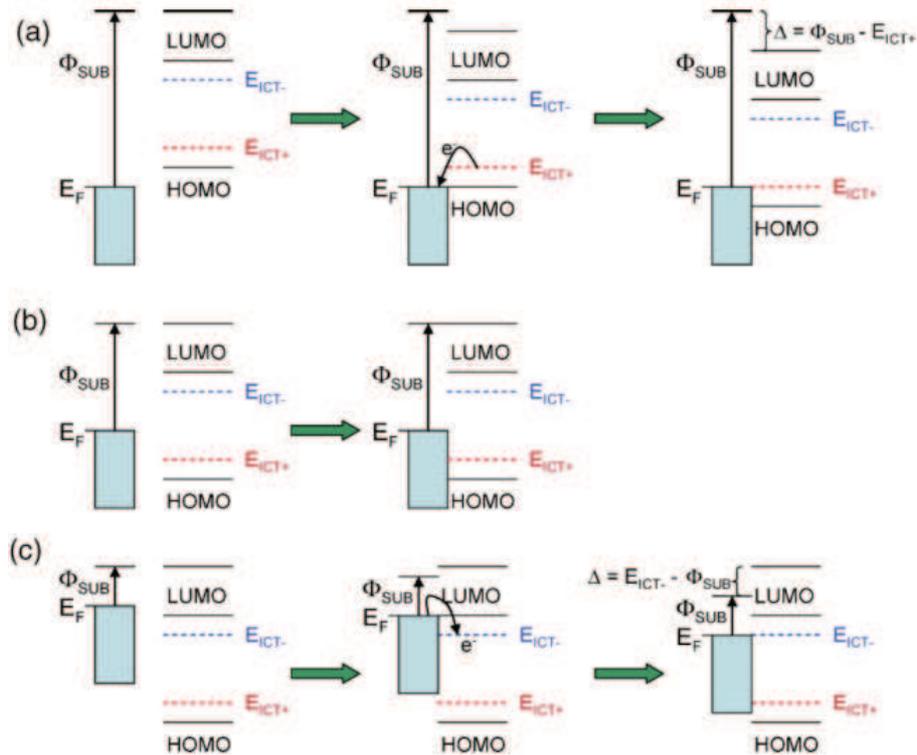
Exemple d'interface	Type d'interaction
#1. Atomes de gaz nobles ou hydrocarbures saturés sur un métal propre	Physisorption, absence de transfert de charge
#2. Polymères ou molécules $\pi$ -conjugués sur un métal passivé ou une couche organique	Physisorption, possibilité de transfert de charge entier par effet tunnel
#3. Molécules $\pi$ -conjuguées sur un métal propre non réactif	Faible chimisorption, possible transfert de charge partiel
#4. Molécules $\pi$ -conjuguées sur un métal propre réactif	Forte chimisorption, liaison covalente entre la molécule et le métal, transfert de charge partiel
#5. Molécules $\pi$ -conjuguées avec dipôle intrinsèque et groupe d'accroche sur un métal propre	Forte chimisorption, liaison covalente sur des sites spécifiques, transfert de charge partiel, dipôle de surface

Dans le cas où il y a physisorption d'un polymère ou d'une molécule  $\pi$ -conjuguée sur un métal passivé ou une couche organique (tableau 2.1, cas #2), un transfert de charge peut avoir lieu. Le modèle ICT (Integer Charge Transfer), permet de décrire la plupart des interfaces importantes dans un dispositif solaire organique. Si un transfert de charge est possible entre une couche interfaciale et un semi-conducteur organique, le modèle prévoit un blocage du niveau de Fermi du matériau d'interface. Dans le cas contraire il y a alignement des niveaux d'énergie. Ainsi dans le modèle ICT il va y avoir un transfert de charge entre les matériaux d'électrode et le semi-conducteur organique. Il va en résulter la formation de niveaux de transfert de charge positif et négatif,  $E_{ICT+}$  et  $E_{ICT-}$ . Le premier est défini comme l'énergie nécessaire pour prendre un électron du semi conducteur organique et produire un état thermiquement relaxé. Le second est l'énergie gagnée lors de l'ajout d'un électron pour former un même état. Ainsi l'ajout ou le retrait de charges dans un matériau organique va induire une relaxation à la fois électronique et géométrique. Cela va conduire à la création d'états localisés que l'on appelle polarons.  $E_{ICT+}$  et  $E_{ICT-}$  sont des niveaux différents de la HOMO et la LUMO du semi-conducteur organique qui vont apparaître dans sa bande interdite.

En fonction du niveau de Fermi de l'électrode  $\phi_{SUB}$  relativement à ces niveaux, on va pouvoir distinguer 3 cas (Fig.2.10) :

- (a)  $\phi_{SUB} > E_{ICT+}$  : Blocage du niveau de Fermi à la valeur de  $E_{ICT+}$
- (b)  $E_{ICT-} < \phi_{SUB} < E_{ICT+}$  : alignement des niveaux du vide
- (c)  $\phi_{SUB} < E_{ICT-}$  : Blocage du niveau de Fermi à la valeur de  $E_{ICT-}$

Dans le premier cas (a), lorsque le niveau de Fermi de l'électrode est supérieur à  $E_{ICT+}$ , les électrons vont circuler, à l'interface, du semi-conducteur organique vers l'électrode. Il va en résulter une accumulation de charges négatives sur l'électrode et positives sur le matériau organique. Un dipôle,  $\Delta$ , est ainsi créé, décalant le niveau du vide du semi-conducteur organique d'une valeur  $\Delta = \phi_{SUB} - E_{ICT+}$  (Fig 2.10. (a)). Dans deuxième cas (b), lorsque le niveau de Fermi de l'électrode est compris entre les niveaux de transferts de charges positif et négatif, il n'y a pas circulation d'électrons. En effet prendre ou donner un électron au semi-conducteur organique n'est pas énergétiquement favorable. Il n'y a pas création de dipôle et il y a toujours alignement des niveaux du vide. Enfin dans le troisième cas (c), quand le niveau de Fermi de l'électrode est inférieur à  $E_{ICT-}$ , les électrons vont circuler, à l'interface, de l'électrode vers le semi-conducteur organique. Et à l'inverse du cas (a) il va y avoir une accumulation de charges positives sur l'électrode et négative sur le matériau  $\pi$ -conjugué. Il y a cette fois-ci la création d'un dipôle  $\Delta = E_{ICT-} - \phi_{SUB}$ , décalant le niveau du vide du semi-conducteur au dessus de celui de l'électrode<sup>8</sup>.

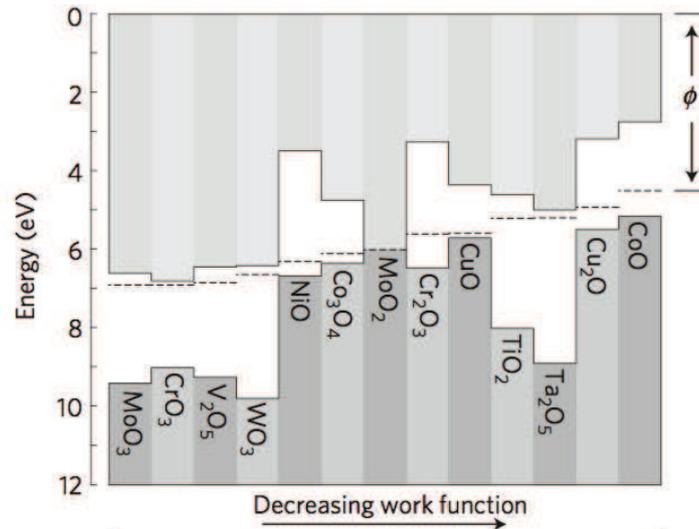


**Figure 2.10** : Alignement des niveaux d'énergie entre un matériau organique  $\pi$ -conjugué et une électrode en fonction du positionnement du niveau de Fermi de cette dernière par rapport à  $E_{ICT+}$  et  $E_{ICT-}$ . (Repris de <sup>8</sup>)

Si on regarde plus détail, les différentes familles de couches d'interfaces ne fonctionneront pas exactement de la même façon.

Les matériaux le plus simples sont les métaux, dans ce cas on va uniquement faire varier le travail de sortie  $\phi_{SUB}$ . En utilisant par exemple un métal à faible travail de sortie tel que le Calcium ou le Baryum (travaux de sortie respectifs de 2,9 et 2,7 eV) on sera dans le cas (c). A l'inverse l'utilisation d'un métal tel que l'or (5,1 eV) peut permettre de se placer dans le cas (a).

Le cas des oxydes de métaux de transition (OMT) est un peu plus complexe. En fonction du type d'oxyde (n ou p) les mécanismes seront différents et nous y reviendrons plus en détail dans les chapitres 3 et 4. La famille des oxydes de métaux de transition comporte de nombreux éléments. Il est ainsi possible de pouvoir faire varier le travail de sortie en changeant d'oxyde (Fig. 2.11), de environ 2eV pour le  $ZrO_2$  à environ 7eV pour le  $V_2O_5$  <sup>9</sup>. On peut également modifier la position du niveau de Fermi de ces oxydes en faisant varier la stœchiométrie <sup>10</sup>. Le travail de sortie des couches d'interfaces peut ainsi être ajusté afin de se positionner au mieux par rapport à un semi-conducteur organique et de l'effet souhaité (extraction des trous ou des électrons).



**Figure 2.11** : Bande de valence, de conduction et niveau de Fermi pour les OMT les plus couramment utilisés. (Repris de <sup>9</sup>)

A l'instar des matériaux inorganiques, des matériaux organiques tels que le PEDOT:PSS peuvent également être utilisés comme couche interfaciale. Dans ce cas la structure de la molécule ou du polymère sera le facteur influençant le positionnement des niveaux d'énergie.

L'utilisation de matériaux qui modifient le travail de sortie des électrodes par la formation d'un dipôle a aussi été étudiée. C'est le cas par exemple des monocouches auto-assemblées (SAMs), qui en induisant un dipôle modifient le travail de sortie d'une électrode. La direction et la force du dipôle influencent le sens et la valeur de la modification du travail de sortie. Par exemple en 2008, le groupe de Alex Jen a utilisé un C60 fonctionnalisé par un acide benzoïque en tant que SAMs entre le  $TiO_x$  et une couche active de P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Une amélioration de 35% des performances par rapport à des dispositifs sans SAMs a été observée <sup>11</sup>. Des sels tels que le  $Cs_2CO_3$ , induisent également la formation d'un dipôle et permettent l'extraction des charges en diminuant le travail de sortie de l'ITO augmentant ainsi les rendements de dispositifs photovoltaïques <sup>12</sup>.

On va donc, soit en utilisant un matériau possédant un niveau de Fermi adapté, soit en modifiant l'électrode afin d'obtenir un tel niveau de Fermi, se placer dans un cas favorable à l'extraction des charges de la couche active vers les électrodes.

### 2.2.2. Effet sur les performances des cellules photovoltaïques organiques.

L'ajout de ces couches interfaciales va avoir un effet sur les performances des cellules solaires organiques. Regardons plus en détail l'impact de ces couches sur les paramètres caractéristiques d'un dispositif ( $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF)

### 2.2.2.1. Effet sur la tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ).

Comme explicité dans le chapitre 1, le  $V_{OC}$  est lié à la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur. Néanmoins le  $V_{OC}$  est également influencé par les matériaux d'interfaces et d'électrodes. Dans le cas d'un contact non-ohmique, sans blocage du niveau de Fermi, le  $V_{OC}$  est aussi influencé par la différence de travail de sortie des matériaux d'électrodes comme prédit par le modèle MIM (Metal-Insulator-Metal)<sup>13</sup>. Si le contact est ohmique, le modèle ICT est à prendre en compte et le  $V_{OC}$  maximum que l'on peut atteindre est égal à la différence entre  $E_{ICT+}$  du donneur et  $E_{ICT-}$  de l'accepteur, et cela indépendamment du travail de sortie du matériau d'interface<sup>13</sup>.

Ainsi en fonction du type de couche interfaciale et de l'interface en elle-même le  $V_{OC}$  sera modifié.

### 2.2.2.2. Effet sur le courant de court circuit ( $J_{SC}$ )

Le  $J_{SC}$  est représentatif de la collection des photons et de la génération des charges. Ainsi nous avons vu que l'effet espaceur optique des couches interfaciales permettait, en déplaçant le maximum du champ électrique dans la couche active, d'améliorer les performances des dispositifs. Par exemple, en utilisant ce phénomène Kim et al augmentent la densité de courant de court-circuit de près de 50% par l'ajout d'une couche d'oxyde de titane<sup>14</sup>. L'effet de polarisation interne du dispositif des couches d'interfaces est également important. En l'augmentant, on va améliorer la dissociation des excitons et ainsi générer plus de charges libres. Cet effet va également permettre d'augmenter le  $J_{SC}$ . C'est le cas par exemple lors de l'utilisation du PFN (poly[(9,9-bis(3-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]), qui, en modifiant le travail de sortie de l'ITO, augmente la polarisation des dispositifs et permet d'augmenter le  $J_{SC}$  de plus de 10%<sup>15</sup>.

### 2.2.2.3. Effet sur le facteur de forme (FF)

Le facteur de forme est lié aux valeurs des résistances série ( $R_S$ ) et parallèle ( $R_P$ ). L'ajout d'une couche interfaciale faiblement conductrice peut donc, en augmentant  $R_S$ , faire baisser le facteur de forme. Néanmoins l'impact positif apporté par l'augmentation de l'extraction des charges, la diminution des recombinaisons et la diminution des shunts prédomine. En effet bien que faiblement conducteurs, les OMTs, insérés en couches suffisamment fines (de l'ordre de 3 à 30nm) permettent d'obtenir des facteurs de forme assez élevés<sup>16</sup>.

## **2.3. Le dépôt par voie liquide des couches interfaciales**

### **2.3.1. Les enjeux de tels dépôts.**

Afin de rendre possible l'industrialisation de modules photovoltaïques organiques, il est nécessaire de réduire les coûts de production. Afin de passer sous la barre des 45\$/m<sup>2</sup>, prix limite prévu par Powell et al d'une faisabilité économique <sup>17</sup>, il est nécessaire de mettre en place des méthodes de dépôts pour grandes surfaces.

Dans cette optique, le dépôt par voie liquide, via des procédés d'impression, des différentes couches d'un dispositif photovoltaïque organique est donc envisagé. Néanmoins, d'après le modèle TEEOS modifié <sup>17</sup>, modèle expliquant les indicateurs économiques nécessaire à la viabilité industriel de la technologie, il faut également tenir compte d'autres considérations comme les performances et la durée de vie des dispositifs. Pour cela, comme expliqué précédemment, un travail sur l'architecture et les matériaux d'interfaces est l'une des étapes nécessaires. Cependant il existe de nombreuses difficultés liées au dépôt par voie liquide de ces matériaux d'interface.

### **2.3.2. Les difficultés de mise en place de ces dépôts**

Les cellules photovoltaïques organiques sont composées de plusieurs couches. De fait, lors du dépôt d'une couche, il faudra prendre en compte les propriétés des couches environnantes. Ainsi lors du dépôt par voie liquide des couches interfaciales, de nombreux paramètres vont entrer en jeu.

#### **2.3.2.1. Choix des solvants**

Le choix du solvant est crucial dans le dépôt par voie liquide des couches interfaciales. Il y a principalement deux paramètres à prendre en compte :

- la mouillabilité de la solution sur le support de dépôt
- l'orthogonalité des solvants entre la couche déposée et la couche sous-jacente.

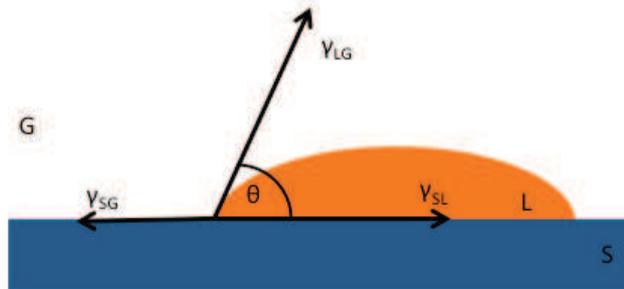
Le premier va influencer la qualité de la couche supérieure, le second l'intégrité de la couche inférieure. Toujours dans une approche industrielle, des aspects tels que la toxicité, le danger ou encore l'odeur des solvants sera à prendre en compte.

##### **2.3.2.1.1. Mouillabilité**

La mouillabilité représente le comportement d'un liquide lorsqu'il est déposé à la surface d'un solide. Elle va être dépendante des tensions de surface aux interfaces solide/liquide ( $\gamma_{SL}$ ), solide/gaz ( $\gamma_{SG}$ ) et liquide/gaz ( $\gamma_{LG}$ ). On définit la mouillabilité par l'angle de contact  $\vartheta$  (fig.2.12) et la loi de Young <sup>18</sup>:

$$\gamma_{LG} \times \cos \theta - \gamma_{SG} + \gamma_{SL} = 0 \quad (2.6)$$

Plus l'angle de contact est faible, meilleure est la mouillabilité. Dans le cas où  $\vartheta$  est inférieur à  $90^\circ$  le liquide est dit mouillant (mouillage total si  $\vartheta = 0^\circ$ ), sinon il est non mouillant (mouillage nul si  $\vartheta = 180^\circ$ ).



**Figure 2.12** : Tensions superficielles et angle de contact résultant du dépôt d'un liquide sur une surface solide.

Ainsi, par la mesure de l'angle de contact d'une goutte déposée à la surface d'un solide, il est possible de caractériser la mouillabilité.

Le choix du solvant devra donc être approprié à la surface afin de réaliser un dépôt par voie liquide. Par exemple afin de pouvoir déposer le PEDOT:PSS, en solution aqueuse, sur une surface d'ITO, il est nécessaire d'effectuer un traitement UV/Ozone afin de rendre la surface hydrophile. Une mauvaise mouillabilité aura pour conséquence une couche de mauvaise qualité.

#### 2.3.2.1.2. Orthogonalité des solvants

Le second point majeur dans le choix du solvant est lié à la solubilité de la couche inférieure. En effet dans le cas de dépôts successifs par voie liquide, il faut que le solvant choisi ne solubilise pas la couche inférieure. Pour cela on peut se baser sur des études de solubilités, comme par exemple celle réalisée par le groupe de Christoph Brabec qui en 2012 a mesuré la solubilité du P3HT et du PC<sub>61</sub>BM dans 36 solvants de natures différentes<sup>19</sup>. Cette étude nous donne des informations sur les solvants à utiliser (et à ne pas utiliser) lors de dépôts par voie liquide de couches d'interfaces sur une hétérojonction volumique P3HT:PC<sub>61</sub>BM (tableau 2.2). Ainsi il est possible de voir que la plupart des solvants polaires et des alcools testés semblent être de bons candidats d'un point de vue de l'orthogonalité. L'eau semble également être un bon solvant, néanmoins de par sa faible mouillabilité sur le P3HT et le PC<sub>61</sub>BM (angles de contact respectivement de  $110^\circ$  et  $85^\circ$ <sup>20,21</sup>) il sera difficile de déposer une solution aqueuse (sans tensio-actifs) sur un mélange P3HT:PC<sub>61</sub>BM.

**Tableau 2.2** : Constantes de Hansen de 36 solvants de familles différentes. Solubilité du P3HT et du PC<sub>61</sub>BM dans ces solvants. (Valeurs reprises de <sup>19</sup>)

Familles	Solvants	$\delta_D$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_P$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_H$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	Solubilité du P3HT [mg/mL]	Solubilité du PC <sub>61</sub> BM [mg/mL]
<b>Hétéro aromatiques</b>	tetrahydrothiophène	18,6	6,7	6,0	37,6	6,7
	tetrahydrofuran	16,8	5,7	8,0	1,1	1,8
<b>Aromatiques Halogénés</b>	bromobenzène	19,2	5,5	4,1	84,1	30,8
	chlorobenzène	19,0	4,3	2,0	15,9	59,5
	1,2-dichlorobenzène	18,3	7,7	2,8	14,7	42,1
	2-chlorotoluène	19,0	4,9	2,3	3,3	65,3
	1,2,4-trichlorobenzène	20,2	4,2	3,2	2,7	81,4
	3-chlorotoluène	18,9	3,9	2,9	0,9	48,1
<b>Alcanes Halogénés</b>	chloroforme	17,8	3,1	5,7	14,1	28,8
	bromoforme	20,0	5,0	7,0	1,5	>165
<b>Arènes</b>	o-xylène	17,8	1,0	3,1	2,7	22,1
	styrène	18,6	1,0	4,1	1,2	29,0
	tetrahydronaphthalène	19,6	2,0	2,9	0,7	114,8
	toluène	18,0	1,4	2,0	0,7	15,6
	$\alpha$ -methylstyrène	18,5	2,4	2,4	0,3	40,7
	benzène	18,4	0,0	2,0	0,3	16,0
	quinoline	20,5	5,6	5,7	0,1	54,8
<b>Solvants verts</b>	$\beta$ -pinène	17,1	3,0	2,7	0,3	2,8
	$\alpha$ -pinène	17,3	2,4	3,1	0,2	1,6
	limonène	17,2	1,8	4,3	0,2	7,4
	acide oléique	16,0	2,8	6,2	0,1	1,8
<b>Autres aromatiques</b>	2-chlorophénol	19,0	5,5	13,9	0,1	112,0
	benzaldéhyde	19,4	7,4	5,3	0,1	20,8
	benzoate de benzyle	20,0	5,1	5,2	<0,1	8,8
	aniline	20,1	5,8	11,2	<0,1	16,5
<b>Alcools</b>	cyclohexanol	17,4	4,1	13,5	<0,1	3,1
	1-butanol	16,0	5,7	15,8	<0,1	<0,1
	2-propanole	15,8	6,1	16,4	<0,1	<0,1
	Alcool benzylique	18,4	6,3	13,7	<0,1	5,7
	méthanol	14,7	12,3	22,3	<0,1	<0,1
	éthanol	15,8	8,8	19,4	<0,1	<0,1
<b>Solvants polaires</b>	cyclohexanone	19,2	6,3	3,3	0,2	23,6
	acétone	15,5	10,4	7,0	<0,1	<0,1
	diméthylsulfoxyde	18,4	16,4	10,2	<0,1	0,2
	eau	15,5	16,0	42,3	<0,1	<0,1
<b>Autres</b>	cyclohexane	16,8	0,0	0,2	0,3	0,6

### 2.3.2.2. Recuit et stabilité thermique des couches sous-jacentes

Un dernier point important limitant le dépôt des couches interfaciales, est la faible stabilité thermique des couches photo-actives. Par exemple dans le cas du mélange P3HT:PC<sub>61</sub>BM (ratio 1:2), J. Manca et al ont montré qu'un recuit de 5 min à 125°C induisait la croissance de cristaux de PC<sub>61</sub>BM<sup>22</sup>. De plus dans sa thèse, L. Derue a démontré l'effet négatif de ces cristaux sur les performances photovoltaïques de dispositifs<sup>23</sup>. Le rendement de conversion, pour une hétérojonction P3HT:PC<sub>61</sub>BM, est réduit de près de 30% après seulement 30min à 150°C. Ainsi, il semble important, lors du recouvrement d'une couche photo-active par une intercouche, de limiter le temps et la température du recuit. Dans le cas d'un dépôt sur l'électrode d'ITO, il va également y avoir des facteurs limitants. L'ITO se dégrade s'il est recuit à une température supérieure à 250-300°C et ses performances électriques baissent, la résistance carrée augmente de 10 à 30Ω/□ lors d'un recuit à 300°C de 20min<sup>24</sup>.

Or de nombreuses études montrent, principalement dans le cas des oxydes métalliques, qu'il est nécessaire d'effectuer des recuits à des températures pouvant atteindre 300°C sur ces matériaux afin qu'ils possèdent des propriétés adéquates<sup>25</sup>. Ces températures sont incompatibles avec l'utilisation de substrats flexibles en plastique comme le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), qui ont des températures de transition vitreuse de 78 et 120°C respectivement<sup>26</sup>. Il est donc nécessaire de trouver des matériaux déposables en voie liquide ne nécessitant pas de recuit, ou à basse température. Dans une étude menée par Hadipour et al en 2013 des dispositifs utilisant comme CTE de l'oxyde de titane sans aucun recuit ont permis d'obtenir des rendements de conversion de 3,9% dans une structure de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/TiO<sub>x</sub>/Ag<sup>27</sup>.

Il est donc possible de passer outre ces difficultés en travaillant sur la formulation et les méthodes de dépôts des encres.

### 2.3.3. Formulation des encres CTT : les cas des oxydes de métaux de transitions (OMT).

Il existe une grande gamme de matériaux utilisés comme CTT dans des dispositifs photovoltaïques organiques. Le PEDOT:PSS est le matériau le plus couramment utilisé et ce malgré ses limites (acidité, hygroscopicité). D'autres polymères semi-conducteurs ont également été envisagés comme le copolymère poly(styrène acide sulfonique) greffé polyaniline (PSSA-g-PANI)<sup>28</sup> ou le polymère réticulable N,N'-diphényle-N,N' bis-(3-méthylphényl)-(1,1')-biphényle-4,4'-diamine-bis(vinyle benzyle éther) (TPD-BVB)<sup>29</sup>. Il existe d'autres approches, telles que l'utilisation d'oxydes de graphène<sup>30</sup> ou d'oxydes de graphène réduits<sup>31</sup>. Ces études ont montré des résultats satisfaisants avec des rendements de conversion respectifs de 3,5 et 4% avec comme couple donneur/accepteur le P3HT:PC<sub>61</sub>BM.

Néanmoins les matériaux les plus étudiés comme remplaçants du PEDOT:PSS sont les oxydes de métaux de transitions comme le  $\text{MoO}_3$ , le  $\text{WO}_3$ , le  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou le  $\text{NiO}$ . Il existe deux méthodes pour déposer ces matériaux par voie liquide : via une dispersion de nanoparticules ou à partir d'un précurseur.

### 2.3.3.1. Dispersions de nanoparticules.

Les nanoparticules en solution vont, comme toutes suspensions colloïdales, avoir tendance à former des agrégats, à plus ou moins grande vitesse. En effet, il y a de nombreuses forces à l'œuvre dans ces dispersions, telles que les forces d'exclusion stérique de Van der Waals ou encore les forces électrostatiques. C'est le rapport entre les forces attractives et répulsives qui permettra de savoir si la suspension est stable. Il existe deux méthodes permettant de créer une dispersion, soit en appliquant une force de cisaillement (agitations, ultrasons...), soit en utilisant des additifs (tensio-actifs, sels, dispersants polymères...).

Dans le cas des nanoparticules d'oxydes de métaux de transition, beaucoup de travail a déjà été effectué. Des cellules photovoltaïques, en structures directes et inverses ont été réalisées en utilisant des nanoparticules dispersées. Les deux méthodes de dispersions présentées ci-dessus ont été utilisées. Par exemple le groupe de Cristoph Brabec utilise des dispersions de nanoparticules de  $\text{MoO}_3$ <sup>32</sup> ou  $\text{WO}_3$ <sup>33</sup> commerciales (Nanogrades GmbH) dans des dispositifs photovoltaïques organiques. Dans le premier cas la dispersion est réalisée à l'aide d'un dispersant polymère (de structure non divulguée). Dans le second cas la dispersion est réalisée sans additif. On remarque que dans le premier cas l'utilisation d'un dispersant nécessite un recuit (100°C, 10min sous  $\text{N}_2$ ), et d'un traitement par plasma oxygène afin d'éliminer le surfactant. Néanmoins ces solutions, bien que facilement utilisables et permettant d'obtenir des rendements proches des références (tableau 2.3) sont très onéreuses (près de 150€/mL), et ne sont pas viables d'un point de vue économique en particulier sur de grandes surfaces. D'autres études ont été menées, comme celle réalisée en 2009 par Huang et al qui utilisent une poudre de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (pureté de 99%, Riedl de Haen) dispersée à l'aide d'ultrasons dans de l'isopropanol (IPA)<sup>34</sup>. Ils ont obtenu des rendements de conversion de plus de 3,5%, ce qui est une valeur moyenne en utilisant une couche photo-active composé du couple P3HT :PC<sub>61</sub>BM<sup>35</sup>. Ainsi, une dispersion de ce type, tout en permettant d'obtenir des performances correctes, est viable d'un point de vue économique avec un coût de revient inférieur à 0,1€/mL. D'autres études ont également été réalisées sans décrire de façon explicite les méthodes de dispersion utilisées<sup>36-38</sup>. Mais, de par les matériaux utilisés on peut supposer une dispersion de poudres par ultrasons.

On remarque donc qu'il est possible d'obtenir des performances semblables à celles des cellules solaires de référence (utilisation du PEDOT:PSS, ou d'oxydes évaporés thermiquement) en utilisant comme CTT des suspensions de nanoparticules. Les suspensions de nanoparticules commerciale ne sont pas viables d'un point de vue économique de par

leur prix élevé. Afin de réduire les coûts, il est préférable de réaliser les solutions à partir de poudres dispersées par ultrason, mais ces dispersions ne présenteront pas la même stabilité.

**Tableau 2.3 :** Matériaux, procédés et performances pour des dispositifs photovoltaïques basés sur des CTTs réalisés avec des suspensions d'OMTs.

(PBDDTTT-c = Poly[4,8-bis-substituted-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno[3,4-b]thiophène-2,6-diyl])

a-PTPTBT = thiophène-phénylène-thiophène (TPT) groupe donneur, 2,1,3-benzothia-diazole (BT) groupe accepteur copolymère à blocs

t-MoO<sub>3</sub> = MoO<sub>3</sub> déposé par évaporation sous vide)

Oxydes	méthode de dispersion	Solvants	Traitement de la couche d'oxyde	Structure	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)	ref
MoO <sub>3</sub>	dispersant polymère (Nanorange GmbH)	xylène	10min @ 100°C, N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> plasma	MoO <sub>3</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	7,61	0,56	0,58	2,47	32
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	7,81	0,56	0,57	2,53	
	non décrite	IPA	air plasma 10,5W	ZnO/PBDDTTT-c:PC <sub>71</sub> BM/MoO <sub>3</sub> /Ag	12,24	0,66	0,51	4,11	36
				ZnO/PBDDTTT-c:PC <sub>71</sub> BM/t-MoO <sub>3</sub> /Ag	11,77	0,72	0,53	4,5	
WO <sub>3</sub>	suspension (Nanorange GmbH)	éthanol	40-50°C pendant doctor blade	AZO/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/WO <sub>3</sub> /Ag	8,56	0,53	0,59	2,68	33
				AZO/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/PEDOT:PSS/Ag	8,14	0,59	0,66	3,17	
	suspension (Nanorange GmbH)	éthanol	40-50°C pendant doctor blade	AZO/si-PCPDTBT:PC <sub>61</sub> BM/WO <sub>3</sub> /Ag	10,85	0,55	0,55	3,25	
				AZO/si-PCPDTBT:PC <sub>61</sub> BM/PEDOT:PSS/Ag	9,93	0,58	0,63	3,61	
NiO	non décrite	IPA	10min à l'air	ZnO/a-PTPTBT:PC <sub>71</sub> BM/NiO/Ag	9,3	0,76	0,47	3,3	37
				ZnO/a-PTPTBT:PC <sub>71</sub> BM/Ag	6,6	0,36	0,33	0,8	
	non décrite	IPA	10min @ 150°C	ZnO/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/NiO/Ag	10,1	0,58	0,51	3,01	38
				ZnO/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/PEDOT:PSS/Ag	9,5	0,58	0,55	3,11	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ultrasons	IPA	pas de traitement	ZnO nanorods/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag	10,8	0,55	0,6	3,56	34
				ZNO nanorods/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ag	10,2	0,5	0,49	2,52	
	nanocristaux de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / ultrasons	éthanol	10min @ 110°C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,22	0,56	0,56	2,61	39
				sol-gel V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,25	0,56	0,61	2,82	
			10min @ 110°C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /si-PCPDTBT:PC <sub>71</sub> BM/Ca/Ag	11,9	0,61	0,59	4,27	
				sol-gel V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /si-PCPDTBT:PC <sub>71</sub> BM/Ca/Ag	11,6	0,61	0,64	4,46	

### 2.3.3.2. Précurseur

On va utiliser le terme précurseur, quand, à l'inverse des nanoparticules, le matériau de départ n'est pas le matériau final de la CTT. C'est le cas des couches déposées par voie sol-gel, mais il existe également d'autres méthodes de dépôts de couches fines utilisant d'autres types de précurseurs, comme la décomposition thermique ou l'hydratation de matériaux.

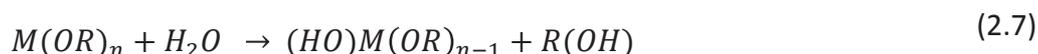
#### 2.3.3.2.1. Procédé sol-gel

##### 2.3.3.2.1.1. Qu'est ce que le sol-gel

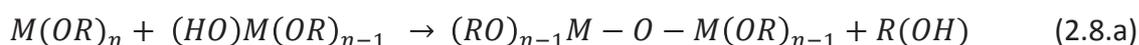
*Les notions ci-dessous sont issues du cahier technologique sol-gel de F. Collignon (Certech) téléchargeable sur le site internet du Certech à l'url <http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/menu/ressources/publications/cahier-technologique-sol-gel.html>*

<sup>40</sup>

Le procédé sol-gel (de solution-gélification) est un procédé dit de « chimie douce ». Il permet à partir d'un précurseur en solution de réaliser des couches minces d'oxydes métalliques. Le premier sol-gel a été réalisé par un chercheur français, Jacques-Joseph Ebelmen en 1845. C'est une succession de réactions de substitutions nucléophiles (d'hydrolyse et de condensation) à température modérée. Le précurseur est dans la plupart des cas un alcoxydes métallique de type  $M(OR)_n$ , avec  $M$  un métal et  $R$  une chaîne alkyle. Cela peut également être un sel métallique (chlorure, nitrate...). La réaction d'hydrolyse, dans le cas d'un milieu neutre (eq 2.7), va engendrer la substitution d'un groupement  $R$  par un hydrogène et donc la création d'une fonction réactive  $M-OH$ . Le groupement  $-OH$  étant un bon nucléophile, cela favorisera la réaction de condensation.

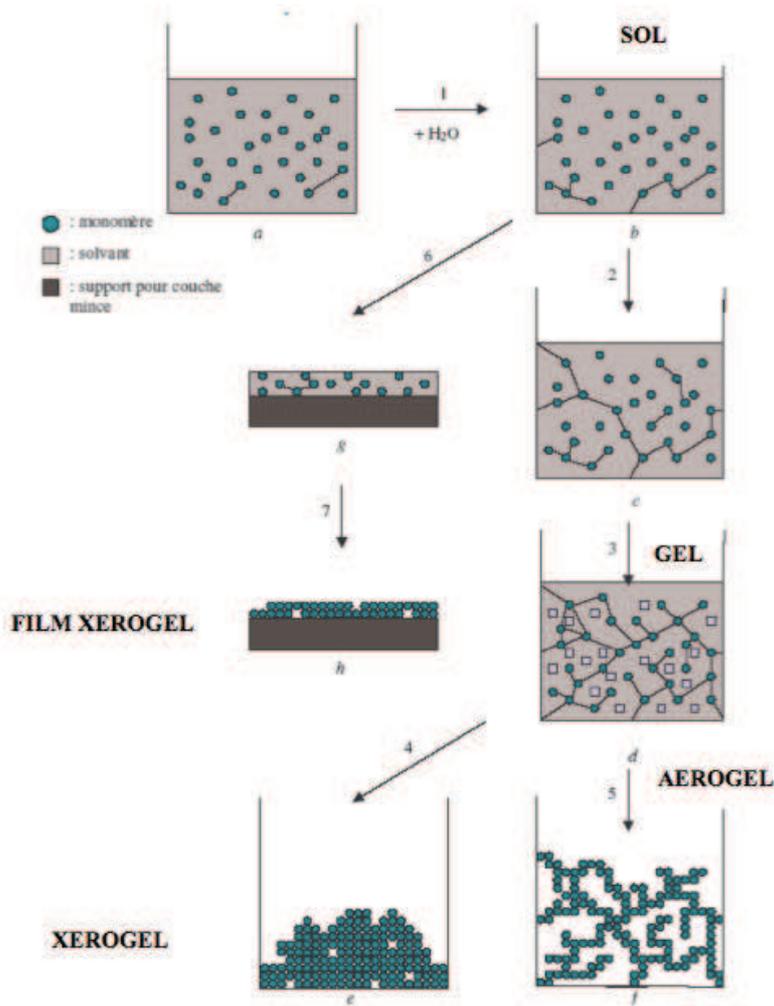


Puis la réaction de condensation va faire réagir les produits de la réaction d'hydrolyse, soit avec un précurseur, on utilise alors le terme alcoxylation (eq. 2.8.a), soit avec un autre produit de la réaction, c'est alors une oxolation (eq. 2.8.b). Dans les 2 cas il y a création d'un pont métalloxane  $M-O-M$ .



On va donc avoir après une succession de réactions d'hydrolyses et de condensations, la formation de réseaux d'oxyde métallique. Lorsque ces amas d'oxydes grossissent la viscosité augmente. Quand elle devient infinie on passera du sol au gel (à l'instant  $t_{gel}$ ).

On va pouvoir obtenir différents types de comportements en fonction de la formulation mais également des procédés de dépôts. Dans le cas des cellules solaires organiques on veut obtenir une couche mince compacte, un film xérogel. Pour cela il faut déposer un sol sur un support et effectuer un séchage « doux ». Dans le cas d'un séchage supercritique on obtient un gel poreux, un aérogel (Fig. 2.13).



**Figure 2.13 :** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel. Repris du cahier technologique Sol-Gel <sup>40</sup>.

### 2.3.3.2.1.2. Les OMT par voie sol-gel

Les OMTs par voie sol-gel sont largement étudiés depuis plus de 30 ans principalement pour leurs propriétés photochromiques <sup>41</sup>. Les procédés sont donc bien connus et il existe une grande gamme de précurseurs sol-gel tels que les alcoxydes métalliques  $M(OR)_{x=n}$  ou les oxo-alcoxydes métallique  $O=M(OR)_{x=n-2}$  avec M un métal de transition de degré d'oxydation  $x$  et R une chaîne alkyle. Les chlorures ou nitrates métalliques sont également des précurseurs possibles pour un dépôt par voie sol-gel. Comme dans le cas des suspensions, les oxydes de métaux de transition par voie sol-gel ont largement été étudiés. Contrairement aux nanoparticules je les décris ici comme  $MO_x$  (avec M un métal de transition) car de par les procédés de dépôts, ils peuvent ne pas être stœchiométriques. Pour la plupart des différents oxydes présentés tableau 2.4 on peut voir qu'il existe différents précurseurs possibles. Par exemple le  $MoO_x$  peut être déposé en voie sol-gel à partir de  $Mo(OH)(OOH)$ , préparé à partir de poudre de  $MoO_3$ . La fabrication de ce sol-gel est assez longue, 2 jours, et nécessite 4 étapes. De plus afin d'obtenir des performances raisonnables (PCE=3%), il faut effectuer un recuit de la couche déposée à 275°C pendant 10 minutes <sup>42</sup>. En utilisant une autre méthode, Zilberberg et al réalisent en 2012 des cellules photovoltaïques basées sur une couche de  $MoO_x$ , réalisée à partir du précurseur bis(2,4-pentanedionato) dioxyde de molybdène (VI) <sup>43</sup>. Dans ce cas le procédé est beaucoup plus simple, il faut uniquement réaliser une solution de précurseur (commerciale) dans de l'isopropanol contenant 0,1% d'eau. Une fois la couche déposée, un recuit à 150°C pendant 10 minutes est suffisant pour obtenir des performances similaires au standard (PEDOT:PSS), i.e. environ 3% de rendement de conversion. On remarque néanmoins dans le tableau 2.4 que très peu d'études sont basées sur la réalisation de cellules d'architecture inverse. Cela est dû au recuit souvent nécessaire lors des dépôts sol-gel. D'un point de vue économique, le coût de tel dépôt va être pleinement dépendant du prix des précurseurs. Les prix de ces produits sont variables et peuvent conduire à des solutions allant de moins d'un cent d'euro/mL à environ 0,5€/mL de solution, ce qui est comparable aux nanoparticules dispersées par ultrasons (cf 2.3.3.1).

**Tableau 2.4 : Matériaux, procédés et performances pour des dispositifs photovoltaïques basés sur des CTTs réalisés avec des sol-gel d'OMTs. ( $t\text{-V}_2\text{O}_5 = \text{V}_2\text{O}_5$  évaporé sous vide)**

Oxydes	Précurseurs	Solvants	Traitement de la couche	Structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)	ref
MoO <sub>x</sub>	MoO <sub>2</sub> (OH)(OOH) préparé à partir de MoO <sub>3</sub>	2-méthoxyéthanol	10min @ 275°C, N <sub>2</sub>	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Ag	≈ 8	≈ 0,55	≈ 0,65	≈ 3	44
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Ag	≈ 8,5	≈ 0,60	≈ 0,60	≈ 3	
	Bis(2,4- pentanedionato) molybdenum(VI)dioxide	IPA + 0,1% H <sub>2</sub> O	20min @ 150°C, N <sub>2</sub>	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al/Ag	9,2	0,54	0,66	3,3	43
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al/Ag	9,8	0,56	0,58	3,2	
WO <sub>x</sub>	éthoxyde de tungstène (VI)	éthanol	1 nuit à l'air	WO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,63	0,62	0,63	3,37	45
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,78	0,63	0,69	3,77	
	éthoxyde de tungstène (VI)	IPA	10min @ 150°C, air	WO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	10,66	0,58	0,70	4,33	46
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	10,19	0,59	0,63	3,77	
	Tungstate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	IPA	60min @ 120°C, four sous vide + 30 sec HCl + 30min @ 300°C, air	WO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,28	0,49	0,50	2,01	10
VO <sub>x</sub>	Vanadium(V) oxytriisopropoxide	IPA	1h à l'air	TiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/VO <sub>x</sub> /Al/Ag	9,5	0,52	0,60	3,0	47
				TiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/t-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al/Ag	10,7	0,53	0,51	2,9	
	Vanadium(V) oxytriisopropoxide	IPA	4h à l'air dans le noir	ZnO/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/VO <sub>x</sub> /Ag	10,7	0,6	0,6	3,81	48
	Métavanadate de sodium NaVO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		VO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/ZnO/Ag	7,65	0,57	0,48	2,10	49
	Métavanadate de sodium NaVO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O + IPA (1:1)	5min @ 120°C	TiO <sub>2</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/VO <sub>x</sub> /Ag	10,69	0,56	0,5	3,10	49
				TiO <sub>2</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/PEDOT:PSS/Ag	9,84	0,56	0,45	2,53	
NiO <sub>x</sub>	Acétate de nickel	Acide acétique + H <sub>2</sub> O	30min @ 280°C	NiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/LiF/Al	9,08	0,60	0,57	3,10	50
				P3HT:PC <sub>61</sub> BM/LiF/Al	8,65	0,52	0,52	2,33	

#### 2.3.3.2.2. Autres précurseurs

La dénomination sol-gel ne regroupe pas tous les procédés utilisant un précurseur en solution. Afin d'obtenir une couche d'oxyde de métal de transition par voie liquide on peut utiliser différentes méthodes, comme par exemple la décomposition thermique du précurseur. C'est la méthode choisie par exemple par Tan et al, qui décompose l'oxy-acétylacétonate de vanadium (IV) en  $VO_x$  par un recuit à  $150^\circ\text{C}$  <sup>51</sup>. En utilisant cette méthode, ils obtiennent des performances supérieures à celles des cellules de référence (PEDOT:PSS) avec des rendements de conversion de 4,4% au lieu de 3,7%. La décomposition thermique a été étudiée sur d'autres précurseurs comme le molybdate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  <sup>52</sup> ou un complexe de nickel et de diamine  $([\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)(\text{HCO}_2)_2])$  <sup>53</sup>. Dans d'autres études, un procédé d'hydratation du précurseur a été utilisé, comme avec le molybdate d'ammonium <sup>54</sup>. Encore une fois des rendements de conversion supérieurs à ceux des références ont été obtenus (3,14% au lieu de 2,87% avec PEDOT:PSS). On remarque donc qu'il existe, à partir d'un même précurseur des formulations très différentes, plus ou moins complexes. Mais dans tous les cas, un recuit est nécessaire. C'est probablement l'une des raisons pour laquelle tous les dispositifs présentés dans le tableau 2.5 sont en architecture directe, i.e la CTT est déposée directement sur l'ITO (les solvants choisis sont parfois une raison).

Les performances obtenues seront dépendantes de nombreux paramètres, méthode de dépôt, formulation, temps, température et condition de recuit, traitement  $\text{O}_2$ /plasma... Ces conditions vont en effet impacter la stœchiométrie, la surface, l'interface avec les couches sous et sus-jacentes, les niveaux d'énergie ... Par exemple l'oxyde de molybdène aura un travail de sortie entre 6,7 eV <sup>55</sup> et 6,9 eV <sup>56</sup> pour une couche évaporée. Dans le cas d'un dépôt par voie liquide de cet oxyde cette valeur sera plutôt comprise entre 4,9 eV à 5,1 eV <sup>56</sup> et nous reviendrons plus en détail sur cela dans les chapitre 3 et 4.

Nous avons donc vu dans ce deuxième chapitre les propriétés des couches d'interfaces et leurs impacts sur les dispositifs photovoltaïques organiques. Nous avons également étudié le dépôt par voie liquide de ces couches, et plus en détail les différentes méthodes afin d'obtenir un film d'oxyde de métal de transition. Par la suite nous allons nous intéresser à la mise au point de couches d'interfaces, et en particulier des couches de transport de trous, par voie liquide.

**Tableau 2.5:** Matériaux, procédés et performances pour des dispositifs photovoltaïques basés sur des CTTs réalisés avec des précurseurs d'OMTs.

Oxydes	Précurseurs	Solvants	Traitement de la couche	Structures	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)	ref
MoO <sub>x</sub>	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> )	H <sub>2</sub> O + HCl	10min @ 160°C, N <sub>2</sub>	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,36	0,64	0,59	3,14	54
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,31	0,65	0,53	2,87	
	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> )	DMSO	30min @ 170°C	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/LiF/Al	9,15	0,64	0,67	3,88	52
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/LiF/Al	8,76	0,65	0,60	3,24	
	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> )	H <sub>2</sub> O + acétonitrile	1min @ 350°C	MoO <sub>x</sub> /PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM/Ca/Al	9,12	0,88	0,52	4,1	57
	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> )	H <sub>2</sub> O	10min @ 100°C	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,00	0,6	0,69	3,74	58
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,50	0,59	0,68	3,77	
	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ) + MoO <sub>2</sub> (bis-(2,4-pentanedionate))	H <sub>2</sub> O + acide nitrique	10min @ 250°C, air	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,00	0,59	0,63	3,53	59
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	8,94	0,6	0,63	3,55	
	Mo(Co) <sub>3</sub> (EtCN) <sub>3</sub>	Acétonitrile	10min @ 120°C, air	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,97	0,55	0,67	3,43	60
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,54	0,56	0,66	3,60	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> préparé à partir de MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	10min @ 150°C, air	MoO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	7,26	0,54	0,60	2,35	61
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	6,03	0,54	0,62	2,03	
VO <sub>x</sub>	Vanadium(IV)-oxy acetylacetonate	IPA	10min @ 150°C, air	VO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	11,42	0,58	0,67	4,43	51
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	10,19	0,59	0,63	3,77	
NiO <sub>x</sub>	Acétate de nickel	H <sub>2</sub> O	30min @ 150°C, air	NiO <sub>x</sub> /P3HT:ICBA/Ca/Al	11,74	0,78	0,66	6,08	62
				PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/Ca/Al	9,52	0,85	0,75	6,06	
	Acétate de nickel	Méthanol	350°C, air	NiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	8,70	0,57	0,57	2,83	63
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	7,70	0,59	0,65	2,93	
		H <sub>2</sub> O	10min @ 150°C, air	NiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	11,36	0,5	0,66	3,76	64
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	10,19	0,59	0,63	3,77	
	[Ni(H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )](HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	solvant non connu + H <sub>2</sub> O	60min @ 250°C, air	NiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	8,60	0,58	0,71	3,6	53
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ca/Al	9,40	0,58	0,66	3,6	
	Nitrate de nickel	2-methoxyméthanol + éthanolamine + acide acétique	5h @ 500°C, air	NiO <sub>x</sub> /P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	6,67	0,57	0,52	1,97	65
				PEDOT:PSS/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Al	5,45	0,57	0,49	1,52	

### Références du chapitre 2 :

1. Cahen, D. & Kahn, a. Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments. *Adv. Mater.* **15**, 271–277 (2003).
2. Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. & Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **11**, 605–625 (1999).
3. Turner, D. W. & Jobory, M. I. Al. Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement. *J. Chem. Phys.* **37**, 3007–3008 (1962).
4. Kelvin, Lord. V. Contact electricity of metals. *Philos. Mag. Ser. 5* **46**, 82–120 (1898).
5. Brédas, J.-L., Norton, J. E., Cornil, J. & Coropceanu, V. Molecular Understanding of Organic Solar Cells : Introduction. *Acc. Chem. Res.* **42**, (2009).
6. Steim, R., Kogler, F. R. & Brabec, C. J. Interface materials for organic solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 2499–2512 (2010).
7. Irwin, M. D., Buchholz, D. B., Hains, A. W., Chang, R. P. H. & Marks, T. J. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 2783–2787 (2008).
8. Braun, S., Salaneck, W. R. & Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **21**, 1450–1472 (2009).
9. Greiner, M. T. *et al.* Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat. Mater.* **10**, 1–6 (2011).
10. Lee, J.-S., Jang, I.-H. & Park, N.-G. Effects of Oxidation State and Crystallinity of Tungsten Oxide Interlayer on Photovoltaic Property in Bulk Hetero-Junction Solar Cell. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13480–13487 (2012).
11. Hau, S. K. *et al.* Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **18**, 5113–5119 (2008).
12. Huang, J., Li, G. & Yang, Y. A Semi-transparent Plastic Solar Cell Fabricated by a Lamination Process. *Adv. Mater.* **20**, 415–419 (2008).

13. Mihailetschi, V. D., Blom, P. W. M., Hummelen, J. C. & Rispen, M. T. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* **94**, 6849–6854 (2003).
14. Kim, J. Y. *et al.* New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Adv. Mater.* **18**, 572–576 (2006).
15. He, Z. *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics* **6**, 593–597 (2012).
16. Li, G., Chu, C.-W., Shrotriya, V., Huang, J. & Yang, Y. Efficient inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253503 (2006).
17. Powell, C., Lawryshyn, Y. & Bender, T. Using stochastic models to determine financial indicators and technical objectives for organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **107**, 236–247 (2012).
18. Yuan, Y. & Lee, T. R. *Surface Science Techniques*. **51**, (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
19. Machui, F., Langner, S., Zhu, X., Abbott, S. & Brabec, C. J. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 138–146 (2012).
20. Park, B., Huh, Y. H. & Kim, M. Surfactant additives for improved photovoltaic effect of polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 10862–10868 (2010).
21. Wu, Z., Song, T., Jin, Y. & Sun, B. High performance solar cell based on ultra-thin poly(3-hexylthiophene): Fullerene film without thermal and solvent annealing. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 143306 (2011).
22. Swinnen, a. *et al.* Tuning the Dimensions of C60-Based Needlelike Crystals in Blended Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 760–765 (2006).
23. Derue, L. Stabilisation thermique de la couche photo-active d'une cellule solaire organique par réticulation. (2013).
24. Ho, C., Tu, T., Wang, C. & Kang, Y. in *Recent Res. Telecommun. Informatics, Electron. Signal Process.* (Vasek, V. *et al.*) 154–158

25. Zilberberg, K., Meyer, J. & Riedl, T. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4796–4815 (2013).
26. MacDonald, W. A. in *Org. Electron. Mater. Manuf. Appl.* (Klauk, H.) **37**, 163–179 (2006).
27. Hadipour, a., Müller, R. & Heremans, P. Room temperature solution-processed electron transport layer for organic solar cells. *Org. Electron.* **14**, 2379–2386 (2013).
28. Jung, J. W., Lee, J. U. & Jo, W. H. High-Efficiency Polymer Solar Cells with Water-Soluble and Self-Doped Conducting Polyaniline Graft Copolymer as Hole Transport Layer. *J. Phys. Chem. C* **114**, 633–637 (2010).
29. Sun, Y. *et al.* Solution-processed cross-linkable hole selective layer for polymer solar cells in the inverted structure. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 193310 (2010).
30. Li, S.-S., Tu, K.-H., Lin, C.-C., Chen, C.-W. & Chhowalla, M. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS Nano* **4**, 3169–74 (2010).
31. Jeon, Y.-J., Yun, J.-M., Kim, D.-Y., Na, S.-I. & Kim, S.-S. High-performance polymer solar cells with moderately reduced graphene oxide as an efficient hole transporting layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105**, 96–102 (2012).
32. Stubhan, T. *et al.* High shunt resistance in polymer solar cells comprising a MoO<sub>3</sub> hole extraction layer processed from nanoparticle suspension. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 253308 (2011).
33. Li, N. *et al.* Inverted structure organic photovoltaic devices employing a low temperature solution processed WO<sub>3</sub> anode buffer layer. *Org. Electron.* **13**, 2479–2484 (2012).
34. Huang, J.-S. *et al.* Solution-processed vanadium oxide as an anode interlayer for inverted polymer solar cells hybridized with ZnO nanorods. *Org. Electron.* **10**, 1060–1065 (2009).
35. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
36. Sun, J.-Y. *et al.* Performance enhancement in inverted polymer photovoltaics with solution-processed MoOX and air-plasma treatment for anode modification. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109**, 178–184 (2013).

37. Yang, P. *et al.* Interface modification of a highly air-stable polymer solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 351–356 (2012).
38. Lim, D.-C. *et al.* Wet-Chemically Prepared NiO Layers as Hole Transport Layer in the Inverted Organic Solar Cell. *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 1067–1070 (2011).
39. Wang, H.-Q., Li, N., Guldal, N. S. & Brabec, C. J. Nanocrystal V2O5 thin film as hole-extraction layer in normal architecture organic solar cells. *Org. Electron.* **13**, 3014–3021 (2012).
40. Collignon, F. *Cahier technologique: Sol-Gel.* (2008). at <<http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/menu/ressources/publications/cahier-technologique-sol-gel.html>>
41. Livage, J. The Gel Route to Transition Metal Oxides. *J. Solid State Chem.* **64**, 322–330 (1986).
42. Giroto, C., Rand, B. P., Steudel, S., Genoe, J. & Heremans, P. Nanoparticle-based, spray-coated silver top contacts for efficient polymer solar cells. *Org. Electron.* **10**, 735–740 (2009).
43. Zilberberg, K., Gharbi, H., Behrendt, A., Trost, S. & Riedl, T. Low-Temperature, Solution-Processed MoOx for Efficient and Stable Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1164–1168 (2012).
44. Giroto, C., Voroshazi, E., Cheyns, D., Heremans, P. & Rand, B. P. Solution-Processed MoO<sub>3</sub> Thin Films As a Hole-Injection Layer for Organic Solar Cells. *Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3244–3247 (2011).
45. Choi, H. *et al.* Solution processed WO<sub>3</sub> layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells. *Org. Electron.* **13**, 959–968 (2012).
46. Tan, Z. *et al.* Solution-Processed Tungsten Oxide as an Effective Anode Buffer Layer for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 18626–18632 (2012).
47. Zilberberg, K. *et al.* Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4776–4783 (2011).
48. Chang, Y.-M. & Ding, J.-M. High efficiency inverted polymer solar cells with the sol-gel derived vanadium oxide interlayer. *Thin Solid Films* **520**, 5400–5404 (2012).

49. Terán-Escobar, G., Pampel, J., Caicedo, J. M. & Lira-Cantú, M. Low-temperature, solution-processed, layered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3088–3098 (2013).
50. Ryu, M. S. & Jang, J. Effect of solution processed graphene oxide / nickel oxide bi-layer on cell performance of bulk-heterojunction organic photovoltaic. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2893–2896 (2011).
51. Tan, Z. *et al.* Solution-processed vanadium oxide as a hole collection layer on an ITO electrode for high-performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14589–95 (2012).
52. Wang, G. *et al.* Preparation and characterization of MoO<sub>3</sub> hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 603–609 (2014).
53. Steirer, K. X. *et al.* Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics. *Org. Electron.* **11**, 1414–1418 (2010).
54. Liu, F., Shao, S., Guo, X., Zhao, Y. & Xie, Z. Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO<sub>3</sub> as anode buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 842–845 (2010).
55. Kröger, M. *et al.* P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide. *Org. Electron.* **10**, 932–938 (2009).
56. Jasieniak, J. J., Seiffter, J., Jo, J., Mates, T. & Heeger, A. J. A Solution-Processed MoO<sub>x</sub> Anode Interlayer for Use within Organic Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2594–2605 (2012).
57. Griffin, J. *et al.* Organic photovoltaic devices incorporating a molybdenum oxide hole-extraction layer deposited by spray-coating from an ammonium molybdate tetrahydrate precursor. *Org. Electron.* **15**, 692–700 (2014).
58. Murase, S. & Yang, Y. Solution processed MoO<sub>3</sub> interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method. *Adv. Mater.* **24**, 2459–2462 (2012).
59. Yao, C., Xu, X., Wang, J., Shi, L. & Li, L. Low-temperature, solution-processed hole selective layers for polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1100–1107 (2013).

60. Hammond, S. R. *et al.* Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **22**, 3249–3254 (2012).
61. Liu, J. *et al.* Low-temperature MoO<sub>3</sub> film from a facile synthetic route for an efficient anode interfacial layer in organic optoelectronic devices. *J. Mater. Chem. C* **2**, 158–163 (2014).
62. Tan, Z. Solution-processed nickel acetate as hole collection layer for polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14217–14223 (2012).
63. Wong, K. H., Ananthanarayanan, K., Heinemann, M. D., Luther, J. & Balaya, P. Enhanced photocurrent and stability of organic solar cells using solution-based NiO interfacial layer. *Sol. Energy* **86**, 3190–3195 (2012).
64. Zhang, W. *et al.* Using Water-Soluble Nickel Acetate as Hole Collection Layer for Stable Polymer Solar Cells. *J. Appl. Polym. Sci.* 1–7 (2012). doi:10.1002/app.38251
65. Jung, J., Kim, D. L., Oh, S. H. & Jae, H. Stability enhancement of organic solar cells with solution-processed nickel oxide thin films as hole transport layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **102**, 103–108 (2012).



# Chapitre 3

Oxydes de type N comme couches de  
transport de trous

## **Table des matières du chapitre 3**

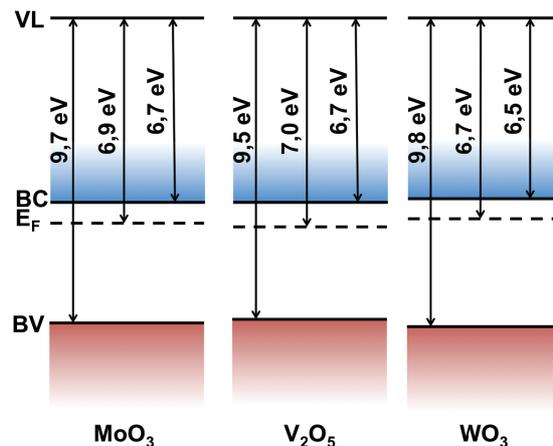
<b>3. Oxydes de type N comme couches de transport de trous .....</b>	<b>70</b>
<b>3.1. Les oxydes de type N couramment utilisés .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2. L'extraction des trous par les oxydes de type N .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3. Exemple du trioxyde de Tungstène par voie sol-gel .....</b>	<b>72</b>
3.3.1. Motivations .....	73
3.3.2. Formulation et dépôt de l'encre utilisée dans ce travail.....	73
3.3.3. Caractérisations de $WO_x$ .....	75
3.3.3.1. Mesures XPS .....	75
3.3.3.2. Mesures UPS .....	77
3.3.3.3. Conductivité.....	79
3.3.3.4. Spectroscopie AUGER .....	79
3.3.4. Intégration aux cellules solaires.....	80
3.3.4.1. Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	81
3.3.4.2. Effet du recuit .....	82
3.1.1.1. Effet du temps d'hydrolyse.....	84
3.1.1.2. Comparaison avec le $MoO_3$ évaporé.....	85
<b>3.2. Exemple du <math>V_2O_5</math> par voie sol-gel .....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Motivations .....	86
3.2.2. Formulation et dépôt de l'encre .....	86
3.2.3. Caractérisations du matériau.....	87
3.2.3.1. Caractérisation par XPS.....	87
3.2.3.2. Mesures de conductivité.....	88
3.2.3.3. Caractérisations par spectroscopie UV-Visible-PIR.....	88
3.2.4. Intégration aux cellules solaires.....	90
3.2.4.1. Effet de la concentration en précurseur .....	90
3.2.4.2. Effet du temps d'hydrolyse.....	91
3.2.4.3. Stabilité des dispositifs .....	92
<b>3.3. Conclusion sur les types N .....</b>	<b>94</b>
<b>Références du chapitre 3 : .....</b>	<b>95</b>

### 3. Oxydes de type N comme couches de transport de trous

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les oxydes de métaux de transition (OMT) sont des matériaux couramment utilisés comme couche interfaciale dans les dispositifs photovoltaïques organiques. Cette famille regroupe de nombreux matériaux que l'on peut classer en 2 catégories, les oxydes de type P et les oxydes de type N. Je vais dans ce troisième chapitre présenter les résultats obtenus lors du développement et l'intégration à des dispositifs, d'oxydes de type N, déposés par voie sol-gel.

#### 3.1. Les oxydes de type N couramment utilisés

Les oxydes de métaux de transitions de type N utilisés comme CTT sont caractérisés par un grand travail de sortie et une très haute énergie d'ionisation (Fig. 3.1)<sup>1,2</sup>. Les oxydes les plus couramment utilisés en électronique organique et en particulier dans les cellules photovoltaïques sont, l'oxyde de Molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), l'oxyde de Vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), et l'oxyde de Tungstène ( $\text{WO}_3$ ).



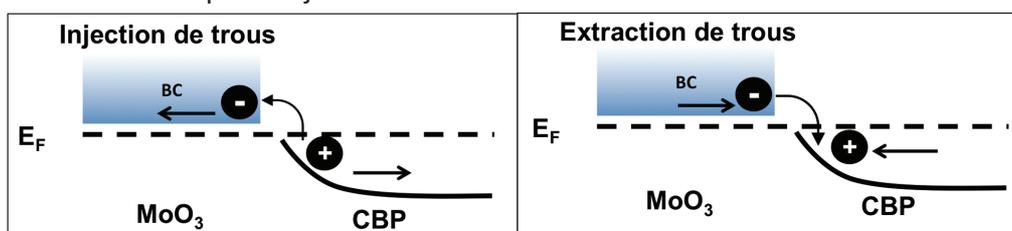
**Figure 3.1** : Minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence en fonction du niveau du vide pour le  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{WO}_3$  déposé par évaporation sous vide. Niveaux mesurés par UPS et IPES, les valeurs de l'énergie d'ionisation, du travail de sortie et de l'affinité électronique sont affichées. (adapté de <sup>2</sup>)

Ces matériaux ont la particularité de posséder des bandes *d* vides, et sont des isolants dans leur forme stœchiométrique. Mais une sous-stœchiométrie, va induire une forte densité de défauts dans la bande interdite qui vont en faire des semi-conducteurs de type N en remplissant les niveaux *d* métalliques<sup>1</sup>. Le  $\text{MoO}_3$  a été utilisé dès le début des années 2000 par le groupe de R.H. Friend, à Cambridge, dans des dispositifs électroluminescents organiques<sup>3,4</sup>. Dans ces études, du  $\text{MoS}_2$  est déposé par voie liquide et une couche de  $\text{MoO}_3$  est formée par oxydation de la surface de cette couche. En 2006, Y. Yang reprend cette

famille de matériaux que sont les oxydes de métaux de transition et réalise des dispositifs utilisant le  $\text{MoO}_3$  et le  $\text{V}_2\text{O}_5$  comme couche de transport de trous dans des dispositifs photovoltaïques organiques<sup>5</sup>. En évaporant sous vide ces oxydes, son groupe obtient, dans une structure directe ITO / CTT / P3HT:PC<sub>61</sub>BM / Ca / Al, des performances similaires à celles de cellules de références basées sur une CTT de PEDOT:PSS, i.e. des rendements de conversion supérieurs à 3%. L'utilisation du  $\text{WO}_3$  dans des cellules photovoltaïques n'arrive qu'à partir de 2009 avec l'utilisation de cet oxyde évaporé en structures directe<sup>6</sup> et inverse<sup>7</sup>. Dans les deux cas des rendements de conversion de l'ordre de 2,5% ont été obtenus. Depuis, ces matériaux sont très utilisés comme remplaçant du PEDOT:PSS. Cependant la compréhension des mécanismes d'extraction/blocage de charges a beaucoup évolué.

### 3.2. L'extraction des trous par les oxydes de type N

Jusqu'à 2008, il était de coutume de positionner les niveaux d'énergie des oxydes tels que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  à des valeurs de l'ordre de  $\approx -2$  eV pour la bande de conduction et de  $\approx -5$  eV pour la bande de valence. Néanmoins, le groupe du Professeur Antoine Kahn, à l'Université de Princeton, a démontré, par spectroscopie photo-électronique (UPS et IPES) que ces oxydes possèdent des niveaux d'énergie bien plus profonds<sup>1,8-10</sup>. Ils ont un travail de sortie inférieur à -6 eV, ce qui est supérieur à la valeur de la HOMO de la plupart des semi-conducteurs organiques (Fig. 3.1). Ainsi, selon le modèle ICT décrit dans le chapitre 2, dans ce cas il va y avoir blocage du niveau de Fermi. Les électrons sont injectés par la bande de conduction de l'OMT et se recombinent avec les trous générés après la dissociation des excitons, ce qui équivaut à une extraction de trous (Fig. 3.2). On peut alors utiliser le terme « extraction de trous » par « injection d'électrons »<sup>11</sup>.



**Figure 3.2** : Mécanisme d'injection et d'extraction des trous à l'interface  $\text{MoO}_3/\text{CBP}$ . (adapté de<sup>2</sup>)

Néanmoins ces valeurs sont fortement dépendantes des conditions de dépôt et des potentielles contaminations liées à une exposition à l'air (Tableau 3.1). Ainsi par exemple, l'oxyde de Vanadium évaporé sous vide et mesuré in-situ aura un travail de sortie de 7,0 eV, une affinité électronique de 6,7 eV et une énergie d'ionisation de 9,5 eV. Un même échantillon ayant subi une exposition à l'air pendant 10 minutes ou une couche déposée par voie sol-gel auront des valeurs inférieures ( $\Phi = 5,3\text{eV}$ ,  $AE = 4,3$  eV et  $EI = 7,9$  eV) de part la réduction de  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{4+}$ <sup>12</sup>.

**Tableau 3.1** : Niveaux d'énergie du MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et WO<sub>3</sub> en fonction du procédé et du traitement subi. (<sup>a</sup> Déterminé par la mesure optique de la bande interdite), (adapté de <sup>13</sup>)

Matériau	Procédé	Traitement	Φ (eV)	AE (eV)	EI (eV)	ref	
MoO <sub>3</sub>	Evaporation	-	6,7	6,9	9,5	<sup>8</sup>	
		Exposé à l'air	5,7 (4,9)	5,5	8,6	<sup>13, 14</sup>	
	Nanoparticules	Exposé à l'air	5,4	4,9	8,3	<sup>16</sup>	
		Exposé à l'air Plasma O <sub>2</sub> , recuit	6,0	5,8	8,9	<sup>16</sup>	
	Sol-gel	Plasma O <sub>2</sub> , recuit	6,1	5,5	9,0	<sup>17</sup>	
		Recuit sous N <sub>2</sub>	5,4	4,3 <sup>a</sup>	8,0	<sup>18</sup>	
		Exposé à l'air	4,9	4,8 <sup>a</sup>	7,9	<sup>19</sup>	
		Exposé à l'air, recuit sous N <sub>2</sub>	5,3	-	-	<sup>20</sup>	
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Evaporation	-	6,7	7,0	9,7	<sup>9</sup>
			Exposé à l'air	5,3	4,3	7,9	<sup>12</sup>
Sol-gel		Exposé à l'air, recuit	5,3 (5,6)	4,3	7,9	<sup>12</sup>	
		Recuit sous N <sub>2</sub>	5,6	4,9	8,1	<sup>21</sup>	
WO <sub>3</sub>	Evaporation	-	6,5	6,7	9,8	<sup>22</sup>	
	Nanoparticules	Exposé à l'air, recuit	5,35	-	-	<sup>23</sup>	
		Plasma O <sub>2</sub>	5,56	-	-	<sup>23</sup>	
	Sol-gel	Exposé à l'air	4,8	-	-	<sup>24</sup>	

### 3.3. Exemple du trioxyde de Tungstène par voie sol-gel

Ce chapitre comporte les résultats obtenus en réalisant des cellules photovoltaïques organiques en architecture inverse, dans lesquelles la couche de transport de trous est l'oxyde de tungstène (WO<sub>x</sub>). Tout au long de l'étude, ces couches déposées par voie liquide (s-WO<sub>x</sub>) seront comparées à des couches déposées par évaporation sous vide par e-beam (e-WO<sub>x</sub>).

### 3.3.1. Motivations

**Tableau 3.2** : Phrase de risque pour les OMT couramment utilisés.

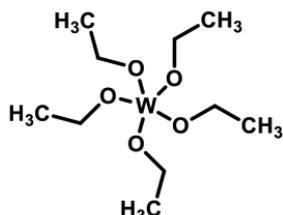
Phrases de risque		MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
H302	Nocif en cas d'ingestion		X		X
H315	Provoque une irritation cutanée		X		
H317	Peut provoquer une allergie cutanée			X	
H319	Provoque une sévère irritation des yeux	X	X		
H332	Nocif par inhalation				X
H335	Peut irriter les voies respiratoires	X	X		X
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques				X
H350i	Peut provoquer le cancer par inhalation			X	
H351	Susceptible de provoquer le cancer	X			
H361d	Susceptible de nuire au fœtus				X
H372	Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée			X	X
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme				
H413	Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques			X	
H441	Nocif à long terme pour les organismes aquatiques				X

Les oxydes de métaux de transition déposés par voie liquide ont été l'objet de nombreuses publications au cours des dernières années. Néanmoins on remarque qu'il y a une lacune quant au dépôt de ces couches en dispositifs à architecture inverse. A l'inverse du MoO<sub>3</sub>, le trioxyde de tungstène n'avait été que peu utilisé en tant que CTT avant 2011. De plus cet oxyde a l'avantage de n'être à la fois pas toxique pour l'homme et pour l'environnement, ce qui n'est pas le cas des autres OMTs (Tableau 3.2). En effet, d'un point de vue industriel il semble important d'utiliser des matériaux qui peuvent être en adéquation avec une production « propre ».

### 3.3.2. Formulation et dépôt de l'encre utilisée dans ce travail

L'encre est basée sur un procédé sol-gel, à partir d'un précurseur, l'éthoxyde de Tungstène (V) (Alfa Aesar, W(OEt)<sub>5</sub>) 1,48 vol%, en solution dans de l'isopropanol anhydre (Aldrich, pureté : 99,5%) contenant de l'acide acétique, ratio volumique précurseur-acide de 148:10

(AcOH, Aldrich, pureté : 99,8%). Ce précurseur est peu dangereux pour un utilisateur équipé de protections classiques (gants, lunettes, blouse) (Fig.3.3).

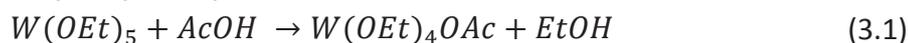


**H315: Provoque une irritation cutanée**  
**H319: Provoque une sévère irritation des yeux**

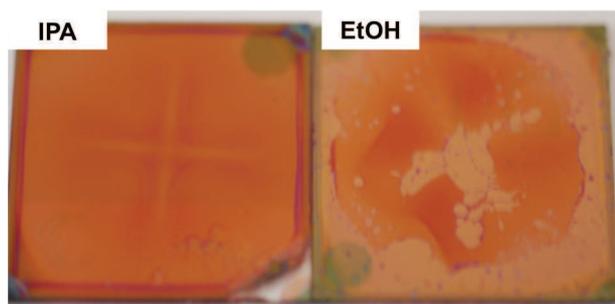
### Ethoxyde de tungstène (V)

**Figure 3.3 :** Molécule d'éthoxyde de Tungstène (V) et sélections des principaux risques connus du produit.

Cette formulation est inspirée d'une étude sur l'électrochromisme publiée en 1997<sup>25</sup>. Le précurseur sol-gel est particulièrement sensible à l'eau et à l'humidité, ainsi la solution est préparée sous atmosphère contrôlée en boîte à gants (atmosphère : N<sub>2</sub>. O<sub>2</sub> < 0,1ppm, H<sub>2</sub>O < 0,1ppm). L'ajout de l'acide acétique est réalisé par la suite à atmosphère ambiante Avant dépôt, la solution est laissée sous agitation pendant 24h afin de laisser initier le procédé sol-gel. Dans cette formulation l'acide acétique sert d'agent de chélation qui va stabiliser la solution en bloquant l'hydrolyse du précurseur suivant la réaction suivante :



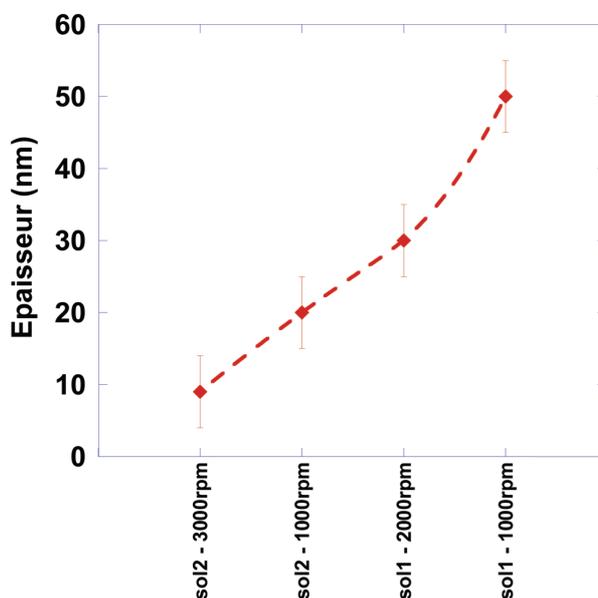
Les fonctions acétate sont plus fortement liées au tungstène et vont ralentir la gélification<sup>26</sup>. Ainsi la solution sera stable pendant plusieurs mois sous agitation dans des conditions ambiantes. Les couches déposées, sur une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, à partir d'une solution dans l'isopropanol (contenant 0,1 %vol d'acide acétique) forment un film homogène. Ce n'est pas le cas des films réalisés à partir d'une solution dont le solvant est l'éthanol (Fig.3.4).



**Figure 3.4 :** Image d'une couche de WO<sub>x</sub> déposée par voie sol-gel sur une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM à partir d'isopropanol contenant 0,1%vol d'acide acétique (IPA) (gauche) et d'éthanol (droite).

La couche résultante ainsi déposée sur une couche P3HT:PC<sub>61</sub>BM, a une épaisseur qui varie entre 8 et 50 ± 5nm en fonction de la vitesse de rotation lors du spin-coating (1000 à 3000tr/min) et de la concentration du précurseur (1,48vol% (sol1) et 0,74 vol% (sol2), Fig

3.5). L'influence de ces différents paramètres de dépôt sur les performances des dispositifs photovoltaïques organiques sera présentée dans la sous partie 3.3.4.



**Figure 3.5 :** Épaisseur d'une couche de  $WO_x$  déposée par voie sol-gel sur une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM en fonction de la concentration en précurseur et de la vitesse de rotation. (Mesures effectuées à l'aide d'un profilomètre à stylet).

Une fois la formulation et la méthode de dépôt mises en place, nous allons nous intéresser nous désormais à la caractérisation de l'oxyde formé afin de pouvoir en comprendre son comportement une fois intégré à des dispositifs photovoltaïques organiques.

### 3.3.3. Caractérisations de $WO_x$

Comme expliqué dans le chapitre 2, les performances en tant que couche de transport de trous dans un dispositif photovoltaïque vont être liées aux niveaux d'énergie. Ces propriétés sont entre autres liées à la stœchiométrie de l'oxyde. Afin de la déterminer, des mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été effectuées. Dans le but d'évaluer les valeurs du travail de sortie et de l'énergie d'ionisation, des mesures UPS ont également été réalisées. Ce travail a été mené en collaboration avec le groupe du Professeur Kennou à l'université de Patras, en Grèce, dans le cadre du projet européen *Flexnet*.

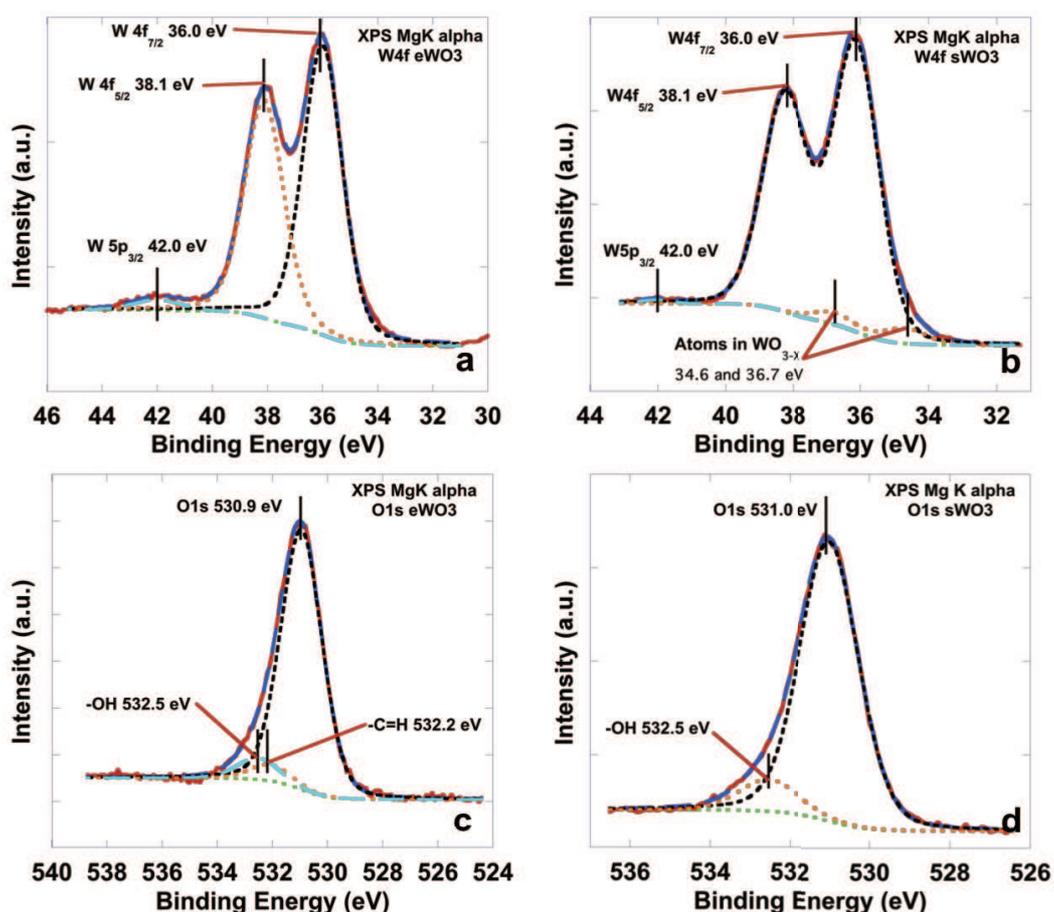
#### 3.3.3.1. Mesures XPS

Pour les mesures XPS, un rayonnement Mg K $\alpha$  non-monochromatique (1253,6 eV) et un analyseur (Leybold EA-11) avec une passe-bande à 100 eV ont été utilisés, donnant une

largeur de pic à mi-hauteur de 1,3 eV pour le pic 4f 7/2 de l'or. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de type verre/ITO(160nm)/WO<sub>x</sub> avec une incidence normale. L'épaisseur de l'oxyde WO<sub>x</sub> est de 10 nm pour l'oxyde évaporé (e-WO<sub>x</sub>) et 20nm pour l'oxyde par voie sol-gel (s-WO<sub>x</sub>).

L'analyse des pics W4f et O1 permet de remonter à la stœchiométrie de l'oxyde de tungstène (Fig.3.6). Le pic W4f est décomposé, à la fois pour s-WO<sub>x</sub> et e-WO<sub>x</sub>, en W4f 7/2 positionné à 36,0 eV et W4f 5/2 à 38,1 eV (ratio 4:3) comme indiqué sur la Fig. 3.6 (a) et (b). Ces pics sont représentatifs d'un degré d'oxydation +6<sup>27</sup>. Néanmoins on remarque dans le cas du s-WO<sub>x</sub> une asymétrie du pic vers les plus faibles énergies de liaison, on peut donc rajouter un second doublet dans l'intégration à 34,6 et 36,7 eV, caractéristique d'un degré d'oxydation 5+<sup>28</sup>.

Le pic O1 de l'oxygène, est intégré en utilisant 2 composantes (Fig 3.6 (c) et (d)). Le pic principal, situé à 531,0 eV, correspond à la liaison W-O et le second pic à 532,5 eV correspond à des groupements OH dus à une contamination atmosphérique<sup>28</sup>.



**Figure 3.6** : Pics XPS W4f pour un empilement verre/ITO/WO<sub>x</sub> (a) e-WO<sub>x</sub>, (b) s-WO<sub>x</sub>; pic XPS O1 pour un empilement verre/ITO/WO<sub>x</sub> (c) e-WO<sub>x</sub>, (d) s-WO<sub>x</sub>. e-WO<sub>x</sub> et s-WO<sub>x</sub> correspondent respectivement à l'oxyde de tungstène évaporé et déposé par voie sol-gel.

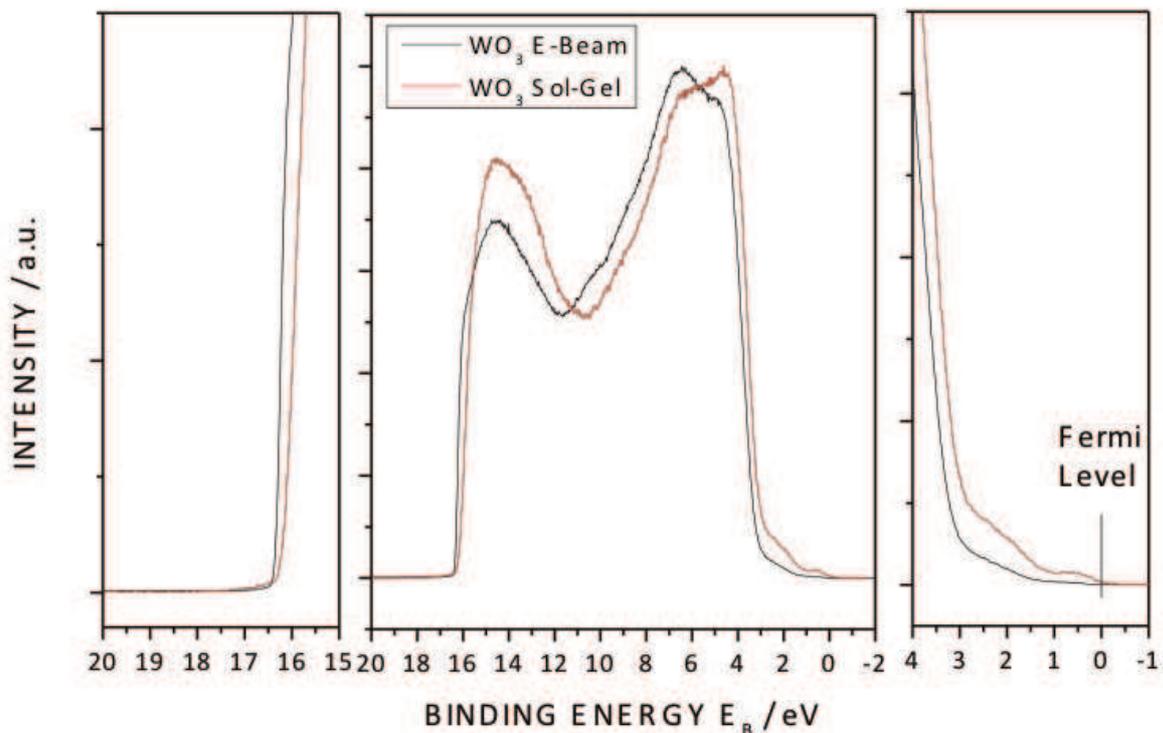
En utilisant les aires des pics du tungstène et de l'oxygène (hors contamination), on peut déterminer que le e-WO<sub>x</sub> est stœchiométrique avec un rapport W:O de 1:3,0 (±0,1), alors que le s-WO<sub>x</sub> est sous-stœchiométrique avec un ratio 1:2,7 (±0,1).

La non-stœchiométrie d'un oxyde peut avoir des effets sur la structure électronique en introduisant des défauts dans la bande interdite<sup>1</sup>. Cela pourra avoir une influence sur les propriétés électroniques de l'oxyde transporteur de trous dans les dispositifs et par la suite dans les performances photovoltaïques.

### 3.3.3.2. Mesures UPS

Les mesures UPS ont été réalisées avec comme source un rayonnement He I, d'énergie 21,2 eV. Afin de déterminer la position du niveau de Fermi et de la bande de valence, les mesures ont été effectuées aux interfaces couche active / WO<sub>x</sub> et WO<sub>x</sub> / Ag aussi bien pour l'oxyde évaporé que celui déposé par voie sol-gel. Pour cela les structures suivantes ont été utilisées pour les mesures :

1. Verre/ITO (160nm)/TiO<sub>x</sub> (20nm)/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (200nm)/WO<sub>x</sub> (5-10nm)
2. Verre/ITO (160nm)/TiO<sub>x</sub> (20nm)/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (200nm)/WO<sub>x</sub> (5-10nm)/Ag (5nm)
3. Verre/ITO (160nm)/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (20-25nm)
4. Verre/ITO (160nm)/WO<sub>x</sub> (20nm)



**Figure 3.7 :** Spectre UPS (He I (21,2eV)) du e-WO<sub>x</sub> (noir) et du s-WO<sub>x</sub> (rouge) pour une structure de type verre / ITO / WO<sub>x</sub>.

Les mesures réalisées à l'interface oxyde / Ag (échantillon de type 2) montrent que le travail de sortie de l'argent n'est pas influencé par la couche inférieure, avec une valeur de 4,7 eV, typique pour ce métal<sup>29</sup> à la fois pour s-WO<sub>x</sub> et e-WO<sub>x</sub>. Comme déjà expliqué dans le chapitre 1, la couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, réalisée par « solvant annealing » présente un travail de sortie de 4,4eV et une énergie d'ionisation de 4,7eV (échantillons type 3), ce qui démontre une plus forte proportion en P3HT à la surface. La différence observée sur le niveau d'énergie du P3HT:PC<sub>61</sub>BM dans le cas du s-WO<sub>x</sub> est due à une contamination de l'échantillon. On peut remarquer, sur la figure 3.7 que l'oxyde déposé par voie sol-gel présente une différence notable avec celui évaporé. En effet dans le cas du s-WO<sub>x</sub>, les défauts dans la bande interdite sont présents jusqu'au niveau de Fermi. Cela est dû à la présence de tungstène de niveaux d'oxydation inférieurs à 6+. En utilisant les mesures, on peut tracer le diagramme d'énergie à l'interface P3HT:PC<sub>61</sub>BM / WO<sub>x</sub> représenté en Fig 3.8.

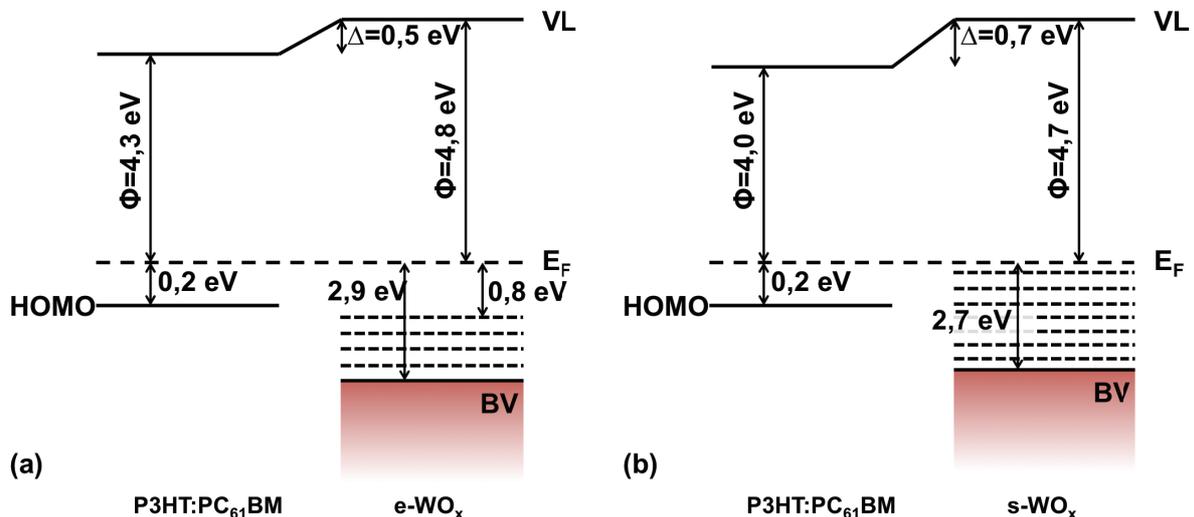


Figure 3.8 : Diagramme d'énergie de l'interface P3HT:PC<sub>61</sub>BM / WO<sub>x</sub>, (a) e-WO<sub>x</sub>, (b) s-WO<sub>x</sub>

On remarque que la bande de valence est plus profonde dans le cas du WO<sub>x</sub> évaporé que dans celui WO<sub>x</sub> sol-gel (-7,7 eV pour e-WO<sub>x</sub> contre -7,4 eV pour s-WO<sub>x</sub>). Néanmoins ce sont des valeurs typiques pour un oxyde exposé à l'air. Par exemple dans le cas du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, une exposition à l'air d'une couche déposée par évaporation va engendrer une diminution de l'énergie d'ionisation de 9,5 à 7,9 eV, ce qui est également la valeur de celle de l'oxyde déposé par voie sol-gel<sup>12</sup>. Les travaux de sortie sont également dans la moyenne de ce qui est attendu pour un oxyde évaporé et exposé à l'air ou déposé par voie liquide avec respectivement 4,8 et 4,7 eV (tableau 3.1). Ainsi de par la présence de défauts dans la bande interdite qui atteignent le niveau de Fermi, défauts liés à une sous-stœchiométrie, l'extraction des trous sera facilitée pour le s-WO<sub>x</sub>.

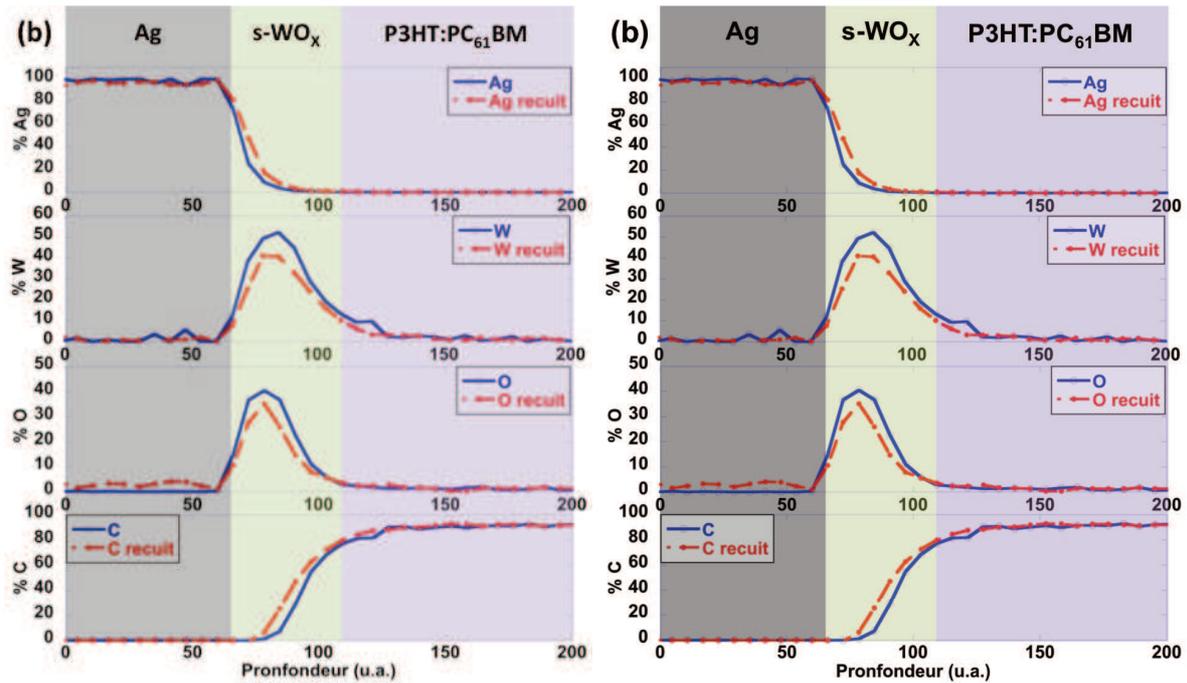
### 3.3.3.3. Conductivité

La conductivité des oxydes évaporés et déposés par voie sol-gel a été mesurée dans des dispositifs de type Al/WO<sub>x</sub>/Al. Les conductivités sont comparables, avec dans le cas du e-WO<sub>x</sub>  $(1,40 \pm 0,04) \times 10^{-5}$  S/m et  $(0,83 \pm 0,19) \times 10^{-5}$  S/m pour le s-WO<sub>x</sub>.

### 3.3.3.4. Spectroscopie AUGER

La diffusion de l'oxyde de tungstène et de l'argent au sein de la couche active a été étudiée par spectroscopie d'électrons Auger (voir annexe 1 pour de plus amples détails sur cette technique) comme dans l'étude proposée par Chambon et al en 2012<sup>30</sup>. Ces mesures ont été réalisées à la PPlateforme Aquitaine de CAractérisation des MATériaux (PLACAMAT) par Michel LAHAYE. Dans cette étude il s'agit de comparer les profils de diffusion de l'argent et/ou du WO<sub>x</sub> au sein de la couche active dans le cas des systèmes P3HT:PC<sub>61</sub>BM/e-WO<sub>x</sub> (10nm)/Ag (60nm) et P3HT:PC<sub>61</sub>BM/s-WO<sub>x</sub> (30nm)/Ag (80nm). Dans le premier cas, les deux couches ont été déposées par e-beam, dans le second cas le s-WO<sub>x</sub> a été déposé par spin coating et l'Ag par évaporation thermique, afin de se placer dans la même configuration que pour les dispositifs photovoltaïques. Les couches de WO<sub>3</sub>/Ag ont été déposées au dessus d'une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM de 200nm après évaporation lente du solvant (solvent annealing).

Les figures 3.9 (a) et (b) représentent les proportions des divers éléments présents (Ag, W, O et C) en fonction de la profondeur obtenue par spectroscopie Auger. Le soufre étant en proportion plus faible ce dernier n'a pas été étudié. Dans les deux cas, des mesures Auger ont été effectuées avant (bleu, ligne pleine) et après un recuit de 10min à 110°C en boîte à gants (N<sub>2</sub>) (rouge, ligne pointillée). Afin de mesurer la diffusion au sein de la couche d'oxyde, celle-ci est préalablement gravée à l'argon. La profondeur de gravure étant liée aux matériaux il n'est possible que d'avoir une comparaison qualitative sur la valeur de la profondeur. Ainsi les zones colorées sont des estimations de la position des différentes couches, Ag en gris, WO<sub>x</sub> en vert et P3HT:PC<sub>61</sub>BM en violet et ne sont qu'un guide pour la visualisation. A partir de ces mesures, il ne semble pas y avoir de nette diffusion de l'Ag et du WO<sub>x</sub>, même à la suite d'un recuit de 10min à 110°C. De plus il n'y a pas de différences majeures entre l'oxyde évaporé et l'oxyde déposé par voie liquide. Ainsi, l'oxyde déposé par voie liquide ne va pas avoir tendance à s'infiltrer au sein de la couche active. Un recuit à 110°C d'une durée de 10 minutes ne va pas engendrer de diffusion aussi bien pour l'oxyde que pour l'argent.

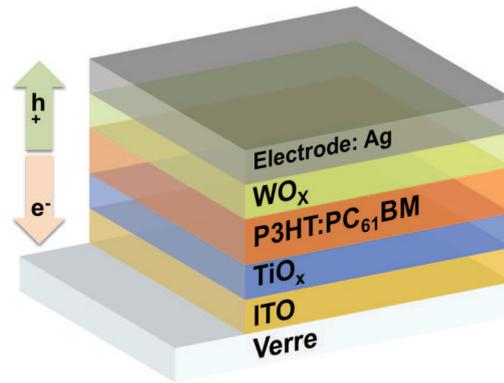


**Figure 3.9 :** Proportions relatives d'Argent, de Tungstène, d'Oxygène et de Carbone en fonction de la profondeur de gravure avant (bleu, ligne pleine) et après un recuit de 10min à 110°C (rouge, ligne pointillée). (a) dans le cas du e-WO<sub>x</sub> et (b) pour le s-WO<sub>x</sub>.

L'oxyde de tungstène, aussi bien évaporé par e-beam que déposé par sol-gel, a donc été caractérisé d'un point de vue chimique (XPS), électronique (UPS) et électrique (conductivité). Son comportement une fois déposé à la surface d'une couche active composée du couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM a également été étudié. Les propriétés du matériau désormais connues, il est nécessaire de pouvoir observer son comportement dans des cellules photovoltaïques. Pour cela il faut passer par plusieurs étapes d'optimisation.

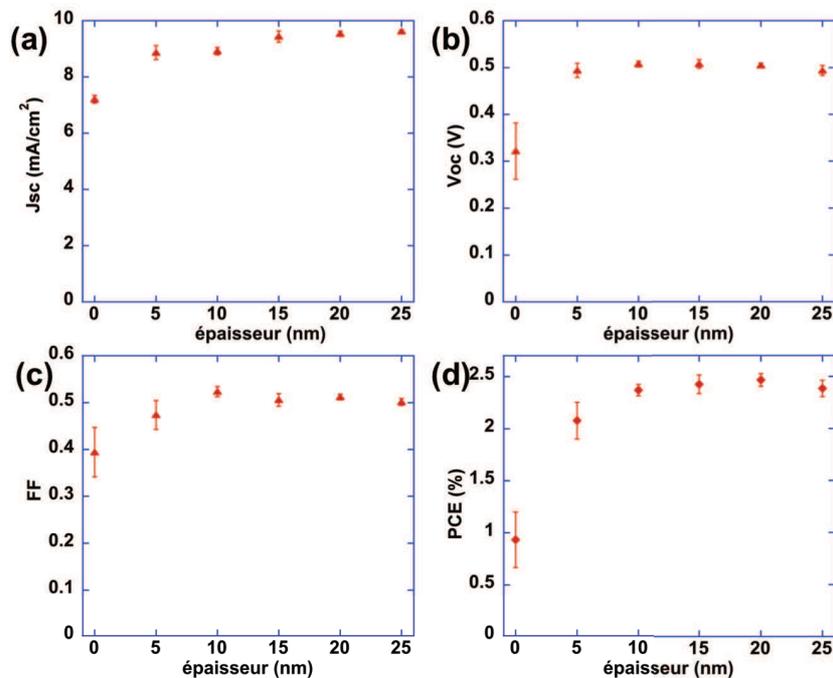
### 3.3.4. Intégration aux cellules solaires

Afin de tester les performances de cet oxyde, des dispositifs solaires organiques ont été réalisés en utilisant s-WO<sub>x</sub> comme CTT (fig.3.10). Les performances de ces dispositifs ont été comparées à celles utilisant e-WOX et à des cellules de référence utilisant le MoO<sub>3</sub> comme CTT. En effet les cellules utilisant le MoO<sub>3</sub> ont été largement optimisées au laboratoire et permettent d'atteindre des performances proches de l'état de l'art pour des cellules inverses.



**Figure 3.10** : Structure utilisée pour les cellules photovoltaïques organiques dans cette étude sur l'oxyde de tungstène.

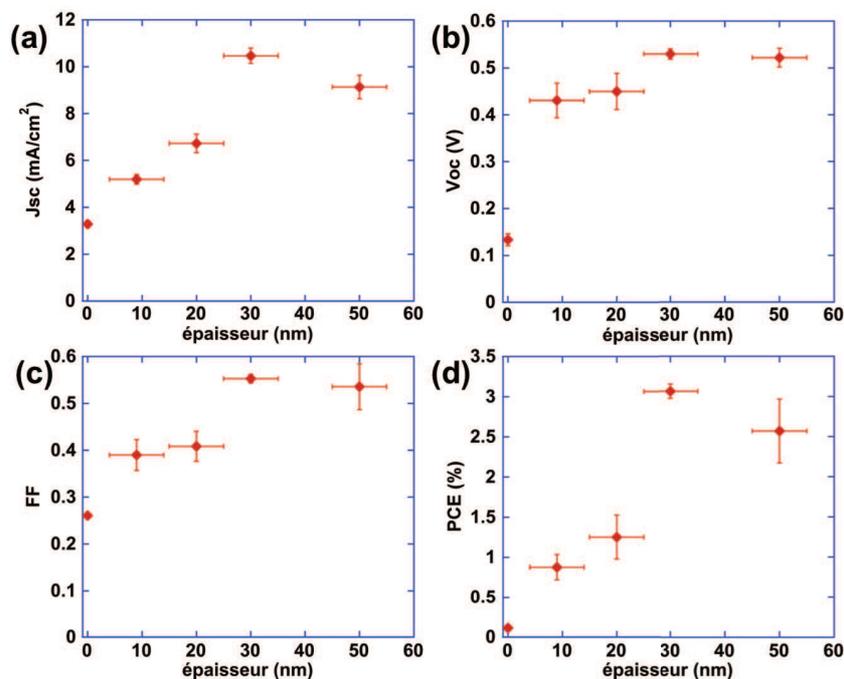
### 3.3.4.1. Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde



**Figure 3.11** : Effet de l'épaisseur de la couche de e-WO<sub>x</sub> sur les performances de dispositifs photovoltaïques organiques. (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d) PCE. Résultats obtenus après un recuit du dispositif complet à 110°C pendant 20min.

Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour e-WO<sub>x</sub> (Fig. 3.11) et s-WO<sub>x</sub> a été évaluée (Fig. 3.12). On remarque que pour e-WO<sub>x</sub>, les paramètres photovoltaïques augmentent et atteignent un plateau à partir de 10nm ce qui est en accord avec la littérature<sup>7</sup>. Pour s-WO<sub>x</sub>, on obtient un maximum de rendement à une épaisseur de 30nm. L'évolution du rendement suit ceux du courant de court-circuit et du facteur de forme. Dans le cas de l'oxyde évaporé, il est probable qu'en dessous de 10nm, le recouvrement de la couche organique n'est pas total. Dans le cas d'un dépôt par voie

liquide, les couches réalisées sont moins homogènes, il est donc nécessaire de déposer des couches plus épaisses (en moyenne 30nm) afin d'assurer le recouvrement total de la couche active et de permettre une bonne extraction des charges.



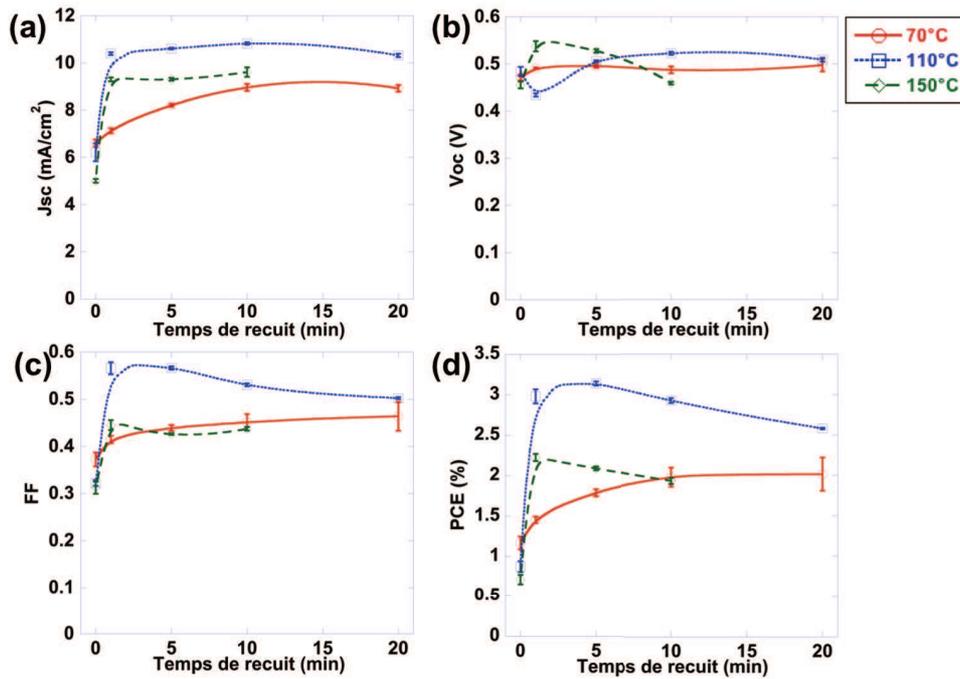
**Figure 3.12** : Effet de l'épaisseur de la couche de s-WO<sub>x</sub> sur les performances de dispositifs photovoltaïques organiques. (a) J<sub>sc</sub>, (b) V<sub>oc</sub>, (c) FF, (d) PCE. Aucun traitement n'a été appliqué aux cellules après le dépôt de l'électrode.

### 3.3.4.2. Effet du recuit

Un autre point important est l'influence du recuit sur les performances photovoltaïques des dispositifs. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que dans la plupart des cas, un recuit était nécessaire lors du dépôt par voie liquide. Il semble donc intéressant d'en observer l'effet. Il a été montré qu'un recuit à 170°C induit la diffusion du MoO<sub>3</sub> et de l'Ag dans la couche active, dégradant ainsi les performances des cellules photovoltaïques<sup>30</sup>. Ainsi il semble nécessaire d'étudier l'influence de la température et du temps de recuit\*.

Dans le cas du e-WO<sub>x</sub>, le dépôt étant effectué par évaporation e-beam, un recuit du dispositif complet est nécessaire afin d'améliorer le contact entre couches organiques et inorganiques. Trois températures ont été étudiées, 70°C, 110°C et 150°C. Comme on peut l'observer sur la figure 3.13 un recuit de moins de 5 min permet d'améliorer sensiblement les performances photovoltaïques quelle que soit la température. Par ailleurs, parmi les 3 températures étudiées 110°C permet d'atteindre les meilleures valeurs de courant de court-circuit et de facteur de forme avec un rendement de l'ordre de 3%.

\* A ce stade nous ne disposons pas encore des résultats de spectroscopie Auger.

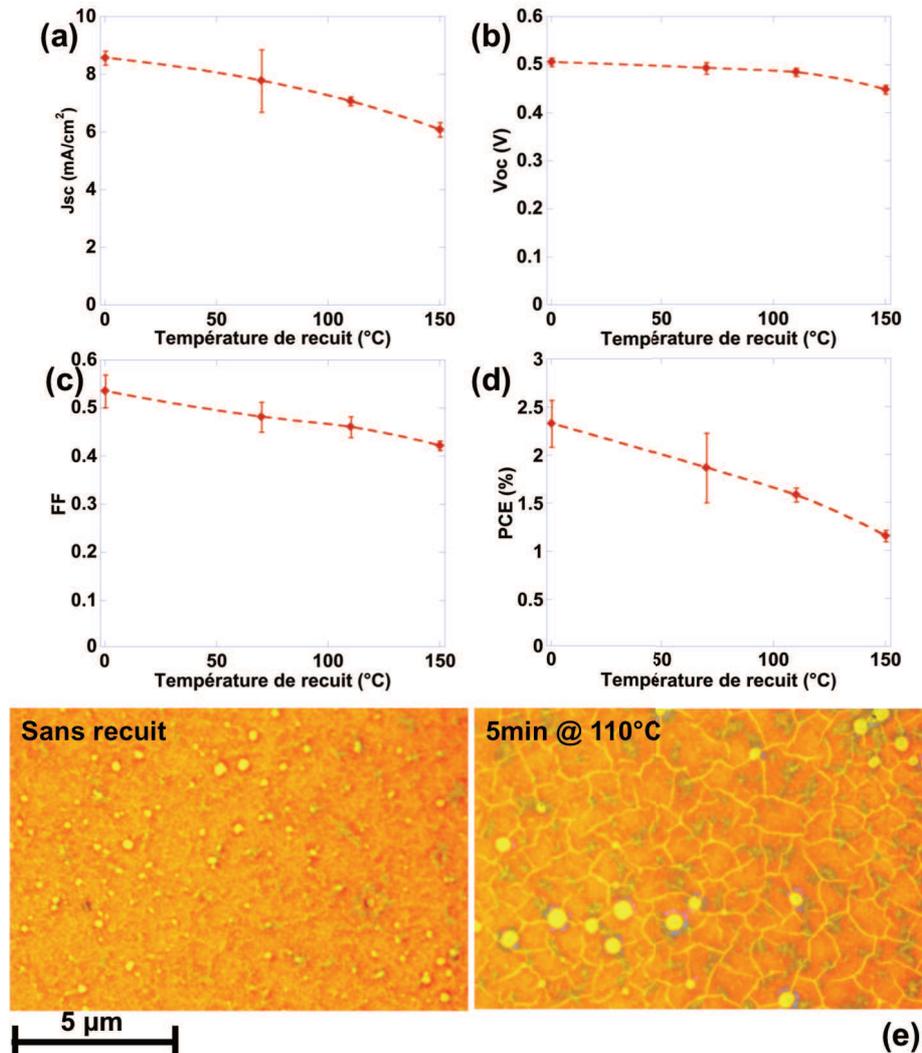


**Figure 3.13 :** Effet du temps et de la température de recuit d'un dispositif complet ITO/TiO<sub>x</sub>/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/e-WO<sub>x</sub>: 7nm/Ag sur les performances photovoltaïques. (a) J<sub>SC</sub>, (b) V<sub>OC</sub>, (c) FF, (d) PCE. Recuit à 70°C (rouge, ronds), 110°C (bleu, carrés), 150°C (vert, losanges).

Dans le cas du s-WO<sub>x</sub>, un recuit a été effectué avant le dépôt de l'électrode métallique, afin de retirer les traces de solvant potentiellement restant et de figer la stœchiométrie de la couche d'oxyde. La figure 3.14 montre qu'un recuit de 5 min à 70, 110 ou 150°C diminue tous les paramètres photovoltaïques. De plus, au microscope optique on peut voir apparaître des fissures dans le film (fig 3.14 (e)). Cette inhomogénéité dans le film perturbe le transport des charges et va ainsi diminuer le J<sub>SC</sub>. Le recuit fait augmenter la résistance série de 135 Ohm à 166, 210 et 280 Ohm pour des recuits à respectivement 70, 110 et 150°C, cela est dû aux fissures et va diminuer le facteur de forme. Le V<sub>OC</sub> reste quant à lui assez stable.

Néanmoins, si un recuit à température modérée de 110°C est effectué après le dépôt de l'électrode d'Ag les performances sont stables.

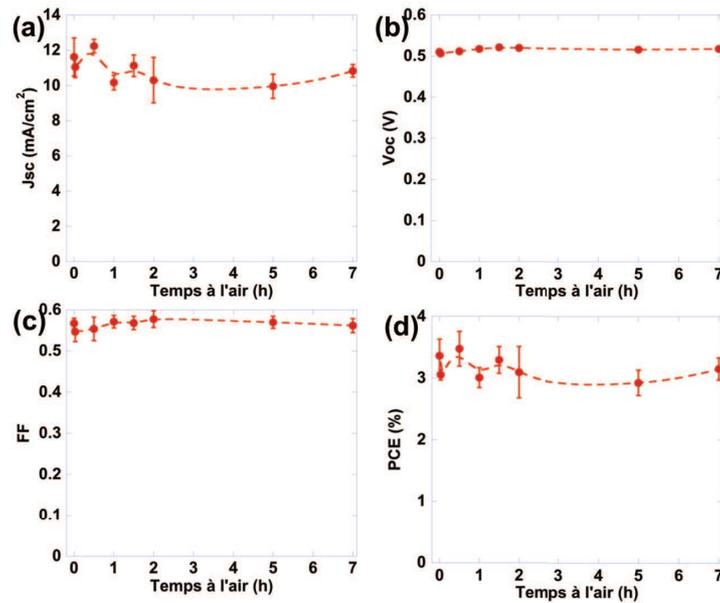
Ainsi le dépôt par voie sol-gel du WO<sub>x</sub>, ne nécessite pas de recuit, ce qui d'un point de vue d'une application industrielle est très intéressant.



**Figure 3.14** : Effet de la température d'un recuit (5min, à l'air) effectué après dépôt du sol-gel sur les performances de dispositifs photovoltaïques organiques (un recuit d'1minute à 110°C est effectué après le dépôt d'Ag par e-beam pour permettre un bon contact). (a)  $J_{SC}$ , (b)  $V_{OC}$ , (c) FF, (d) PCE. (e) photographies prises au microscope optique (x50) d'une couche de s-WO<sub>x</sub> déposée sur une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM avant (gauche) et après recuit (droite) à 110°C pendant 5min.

### 3.1.1.1. Effet du temps d'hydrolyse.

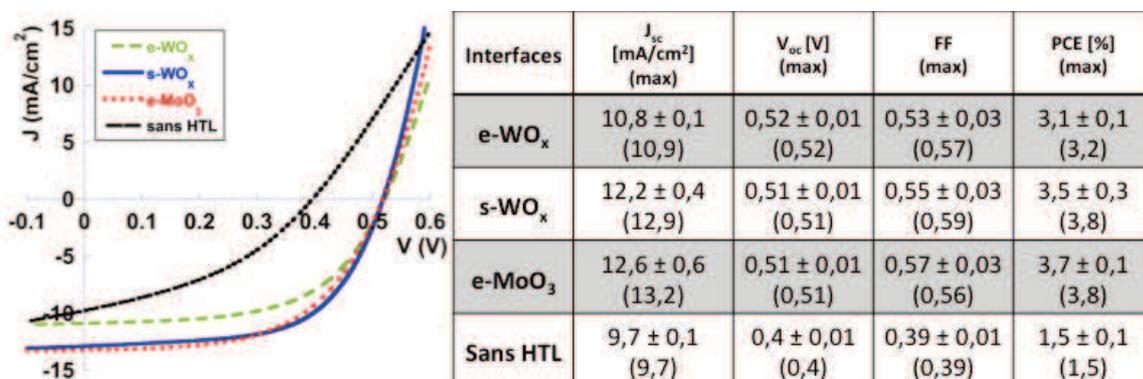
Un autre paramètre usuellement étudié lors d'un dépôt sol-gel est le temps d'hydrolyse après dépôt. En effet, ceci peut avoir pour effet de changer la composition de l'oxyde et induire des changements de ses propriétés. La durée d'exposition à l'air du sol-gel avant dépôt de l'électrode d'argent a donc été variée de 0 (dépôt en boîte à gants) à 7 heures. Aucune différence majeure n'a été observée ce qui semble signifier que l'oxyde reste inchangé après exposition à l'air dans des conditions classiques de température (fig.3.15).



**Figure 3.15 :** Evolution des performances de cellules photovoltaïques organiques inverses dont la couche de  $s\text{-WO}_x$  a été exposée à l'air de 0 à 7h. (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d) PCE.

### 3.1.1.2. Comparaison avec le $\text{MoO}_3$ évaporé

Il est donc possible de réaliser des cellules photovoltaïques performantes utilisant un oxyde de tungstène déposé par voie sol-gel, et ce sans recuit. Les rendements de conversion obtenus sont supérieurs à 3%, ce qui est dans la moyenne en utilisant comme couple donneur-accepteur le P3HT:PC<sub>61</sub>BM<sup>31</sup>. Les cellules à base de  $\text{WO}_3$  ont été comparées à celles de référence du laboratoire, utilisant de l'oxyde de molybdène évaporé ( $e\text{-MoO}_3$ ) comme CTT (Fig. 3.16). Les performances sont du même ordre de grandeur, ce qui rend viable l'utilisation du  $\text{WO}_3$  déposé par voie sol-gel comme transporteur de trous dans les cellules photovoltaïques organiques inverses.



**Figure 3.16:** Courbes J-V de dispositifs utilisant comme CTT : e- $\text{WO}_x$  (vert), s- $\text{WO}_x$  (bleu), e- $\text{MoO}_3$  (rouge), pas de CTT (noir). Et tableau représentant la moyenne (sur 8 cellules) des paramètres caractéristiques des différents dispositifs (entre parenthèse la valeur des paramètres pour la meilleure cellule).

*Les travaux réalisés sur l'oxyde de tungstène ont fait l'objet d'un article publié en 2014 :*

**F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau, *Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 122 (2014) 251–256.***

## **3.2. Exemple du $V_2O_5$ par voie sol-gel**

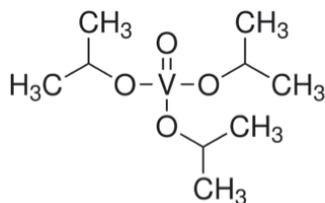
### **3.2.1. Motivations**

L'oxyde de Vanadium a été largement étudié en tant que CTT dans les cellules solaires organiques. Son dépôt en voie liquide a été étudié depuis 2009<sup>32</sup>, avec une dispersion de poudre de  $V_2O_5$  dans de l'isopropanol. Par la suite, une approche largement utilisée a été le dépôt d'un précurseur sol-gel, le Triisopropoxyde de Vanadium (TipV). En 2011, le groupe du professeur Kahn à l'Université de Princeton l'utilise et obtient des rendements de conversion de 3% dans des dispositifs inverses utilisant le couple P3HT PC<sub>61</sub>BM. Néanmoins dans cette étude il est montré que le dépôt du précurseur sol-gel sur le P3HT conduit à une réduction de la photoluminescence de ce dernier<sup>33</sup>. Ainsi il n'y aurait pas uniquement un effet lié à l'intégration d'une CTT dans le dispositif photovoltaïque, mais également un effet lié à la modification des propriétés du polymère photo-actif. En 2014, Kim et al montrent que le précurseur, étant un acide de Lewis, dope le P3HT, ce qui permet l'extraction des charges en formant des chemins de conduction au sein de la couche active<sup>34</sup>. Cela peut expliquer la diminution de la photoluminescence observée dans le cas précédent.

Mais n'y a-t-il pas, au final, un effet combiné du dopage et de l'ajout d'une CTT ? Ainsi il est intéressant d'utiliser ce précurseur et d'observer les deux effets.

### **3.2.2. Formulation et dépôt de l'encre**

L'encre utilisée dans ce travail est basée sur l'utilisation du triisopropoxyde de Vanadium (V) (Aldrich) (fig.3.17), dissout dans de l'isopropanol anhydre (Aldrich, pureté : 99,5%) contenant 0,1% volumique d'acide acétique (Aldrich, pureté : 99,8%). La concentration en précurseur a été variée de 1 à 20 mg/mL. Le précurseur est sensible à l'air et l'eau, ainsi il est nécessaire de le stocker et de l'utiliser avant mise en solution dans une atmosphère contrôlée en boîte à gants ( $N_2$ ). Le précurseur en solution est translucide, mais après dépôt par spin-coating à l'air, des films jaunes, caractéristiques de l'oxyde de Vanadium, sont formés.

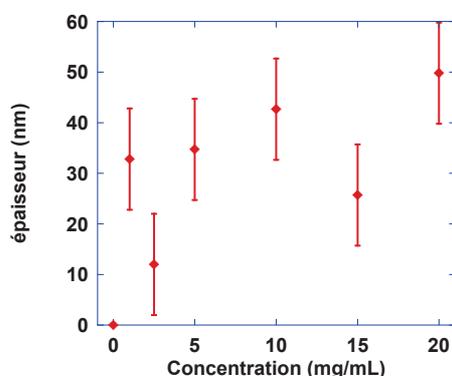


H226 Liquide et vapeurs inflammables  
 H315 Provoque une irritation cutanée  
 H319 Provoque une sévère irritation des yeux  
 H335 Peut irriter les voies respiratoires

### Isopropoxyde de vanadium (V)

**Figure 3.17** : Molécule d'isopropoxyde de Vanadium (V) et sélections des principaux risques connus du produit.

Les films, déposés au dessus de couches actives de type P3HT:PC<sub>61</sub>BM, à partir de solutions de concentrations 1 à 20 mg/mL en précurseur, ont une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 ± 10 nm (mesurées à l'aide d'un profilomètre à stilet) (fig.3.18).



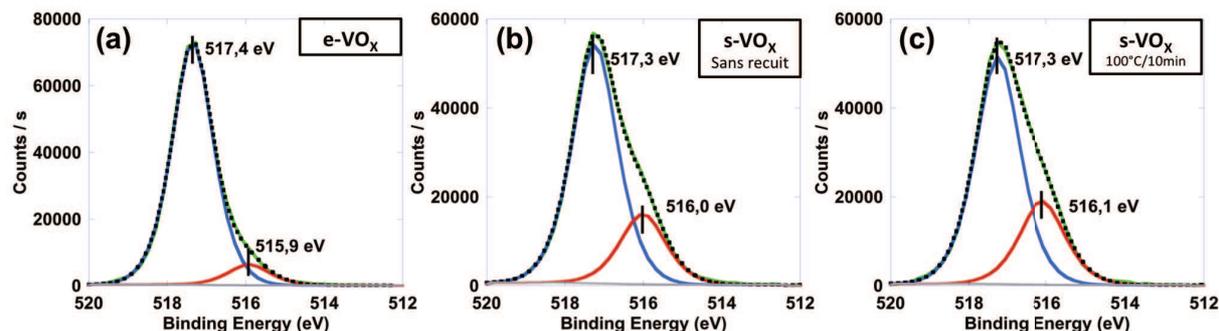
**Figure 3.18** : Epaisseur de la couche de s-VO<sub>x</sub> en fonction de la concentration en précurseur.

### 3.2.3. Caractérisations du matériau

Dans cette partie il va être intéressant de caractériser le matériau déposé afin de savoir s'il y a formation d'un oxyde servant comme CTT et/ou s'il y a dopage du polymère photo-actif.

#### 3.2.3.1. Caractérisation par XPS

Des mesures XPS ont été effectuées sur des films d'oxyde de vanadium réalisés dans différentes conditions. Le pic V2p3 du Vanadium est décomposé en un pic représentant le V<sup>5+</sup> situé vers 517,4 eV et un pic pour le V<sup>4+</sup> vers 516.0 eV<sup>35</sup>. Dans le cas d'un film évaporé (e-VO<sub>x</sub>), l'oxyde est quasiment stœchiométrique avec une formule V<sub>2</sub>O<sub>4,9</sub> et une très faible proportion de Vanadium à l'état d'oxydation 4+ (tableau 3.3). Dans le cas du dépôt par voie liquide (s-VO<sub>x</sub>), l'oxyde est plus fortement sous-stœchiométrique avec comme formule V<sub>2</sub>O<sub>4,7</sub> et une plus forte proportion de Vanadium 4<sup>+</sup>. C'est le résultat attendu pour un matériau déposé par voie sol-gel et sans traitement dans des conditions spécifiques. Comme dans l'étude réalisée par le groupe de Kahn, on observe une plus forte proportion de V<sup>4+</sup> dans le cas du s-VO<sub>x</sub> que dans le cas du e-VO<sub>x</sub><sup>33</sup>.



**Figure 3.19** : pics XPS V2p3 pour une empilement verre/ITO/ $\text{VO}_x$  (a)  $\text{e-VO}_x$ , (b)  $\text{s-VO}_x$  sans recuit, (c)  $\text{s-VO}_x$  recuit  $100^\circ\text{C}$  10min.

Ce travail ayant été effectué à la fin de la thèse nous n'avons pas pu réaliser les caractérisations par UPS de l'oxyde de vanadium, celles-ci ayant été réalisées pour les autres oxydes à Princeton ou à Patras.

Cependant d'après l'article de A. Kahn et al., l'oxyde de Vanadium déposé par voie sol-gel présente un travail de sortie d'environ  $-5,3\text{eV}$ , avec une bande valence située à  $-7,9\text{eV}$  et une bande de conduction à  $-4,3\text{eV}$ . La présence de Vanadium à l'état  $4^+$  va également induire la présence de défauts dans la bande interdite<sup>33</sup>.

**Tableau 3.3** : Stœchiométrie et état d'oxydation du Vanadium dans des couches déposées par différentes voies d'après les mesures XPS.

Méthode de dépôt	Stœchiométrie	Ratio $\text{V}^{5+}:\text{V}^{4+}$
Evaporation sous vide	$\text{V}_2\text{O}_{4,9}$	1 : 0,1
Sol-Gel (sans recuit)	$\text{V}_2\text{O}_{4,8}$	1 : 0,3
Sol-Gel (10min @ $100^\circ\text{C}$ )	$\text{V}_2\text{O}_{4,7}$	1 : 0,4

### 3.2.3.2. Mesures de conductivité

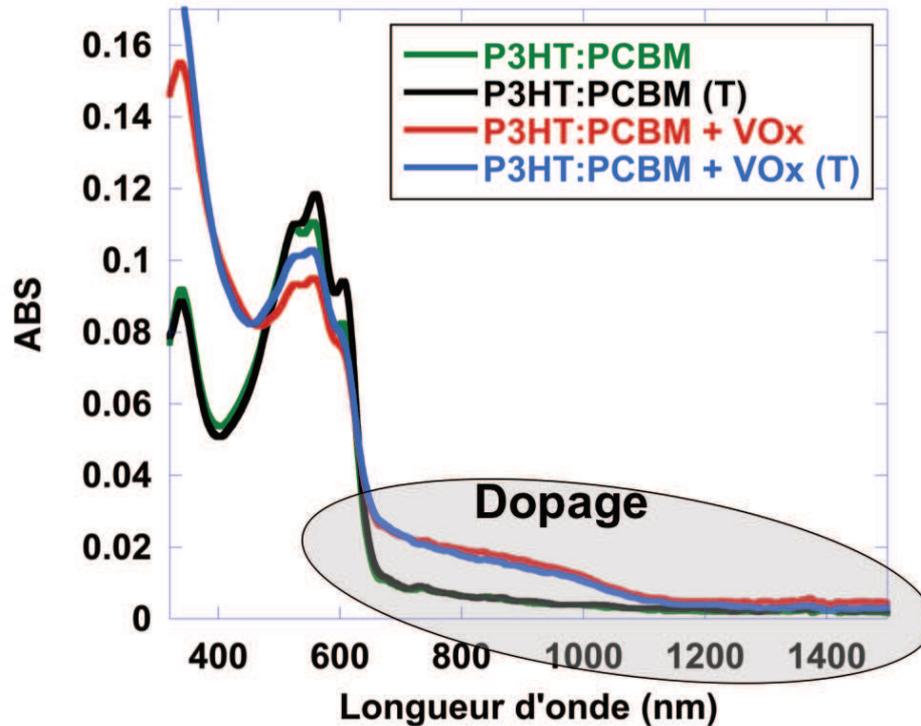
La conductivité des oxydes déposés par voie sol-gel a été mesurée dans des dispositifs de type  $\text{Al/s-VO}_x/\text{Al}$ , et est égale à  $(7,6 \pm 1,4) 10^{-4} \text{ S/m}$ . Cette valeur n'est pas modifiée par un recuit de la couche d'oxyde.

### 3.2.3.3. Caractérisations par spectroscopie UV-Visible-PIR

La réaction du précurseur avec la couche active, et en particulier le polymère photo-actif, a également été observée. Dans les deux études citées précédemment, cet effet n'avait été observé que sur des films de polymères purs. Dans ce travail, afin de se placer dans les conditions les plus proches de celles des dispositifs photovoltaïques, nous avons pour but d'observer le dopage sur une couche active complète.

Le dopage peut être mis en évidence par des mesures de photo-spectrométrie UV-Vis-PIR, et en particulier par l'apparition d'une bande dans le proche Infra-Rouge (PIR).

Des films de P3HT:PC<sub>61</sub>BM (ratio 1:1, dans l'ortho-dichlorobenzène) ont été déposés sur des lames de quartz (solvent annealing). Une faible épaisseur de 25nm a été choisie pour cette couche afin de pouvoir plus facilement observer le dopage qui a lieu à l'interface.



**Figure 3.20:** Spectres d'absorption UV-Vis-PIR de films de P3HT:PC<sub>61</sub>BM (25nm). Sans traitement (vert), recuit 10min @ 100°C (N<sub>2</sub>) (noir), avec dépôt de s-VO<sub>x</sub> (rouge), avec dépôt de s-VO<sub>x</sub> et recuit 10min @ 100°C (N<sub>2</sub>) (bleu). ((T) = recuit)

La figure 3.20 présente les spectres UV-Vis-PIR (Spectrophotomètre UV-Vos-NIR, SHIMADZU, modèle UV-3600) de films de P3HT:PC<sub>61</sub>BM ainsi que de films de P3HT:PC<sub>61</sub>BM/VO<sub>x</sub> avant et après recuit thermique (100°C, 10min). On observe, après dépôt de la solution de précurseur, l'apparition d'une bande d'absorption entre 650 et 1100 nm. Nous attribuons cette dernière à un transfert de charge, caractéristique du dopage du P3HT. Par ailleurs un recuit (10min à 100°C sous N<sub>2</sub>) ne modifie pas de manière significative l'absorption de la couche active. La structure vibronique est inchangée et il n'y a pas d'effet sur le dopage.

Il a été montré que dans le cas d'un solvant annealing, le P3HT a tendance à migrer vers la surface supérieure de la couche active<sup>36</sup>. Ce dernier est donc présent en plus grande quantité à l'interface couche active/oxyde, ce qui facilite le dopage du P3HT en surface.

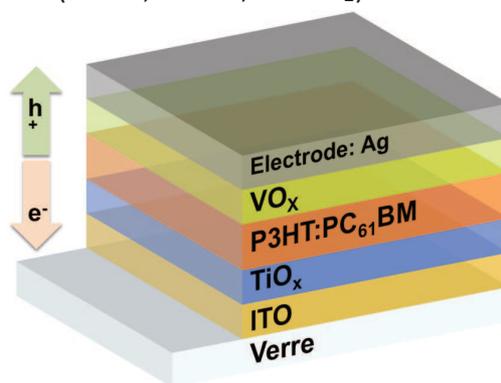
Ainsi, nous avons montré qu'il y a bien un effet combiné lié au dépôt d'une CTT ayant des propriétés qui vont permettre à la fois l'extraction des trous mais également le dopage de

l'interface. Ce dopage devrait améliorer la conductivité du P3HT<sup>34</sup> ainsi que l'extraction des charges.

Il est désormais intéressant d'observer son influence sur l'extraction de trous dans des cellules photovoltaïques organiques.

### 3.2.4. Intégration aux cellules solaires

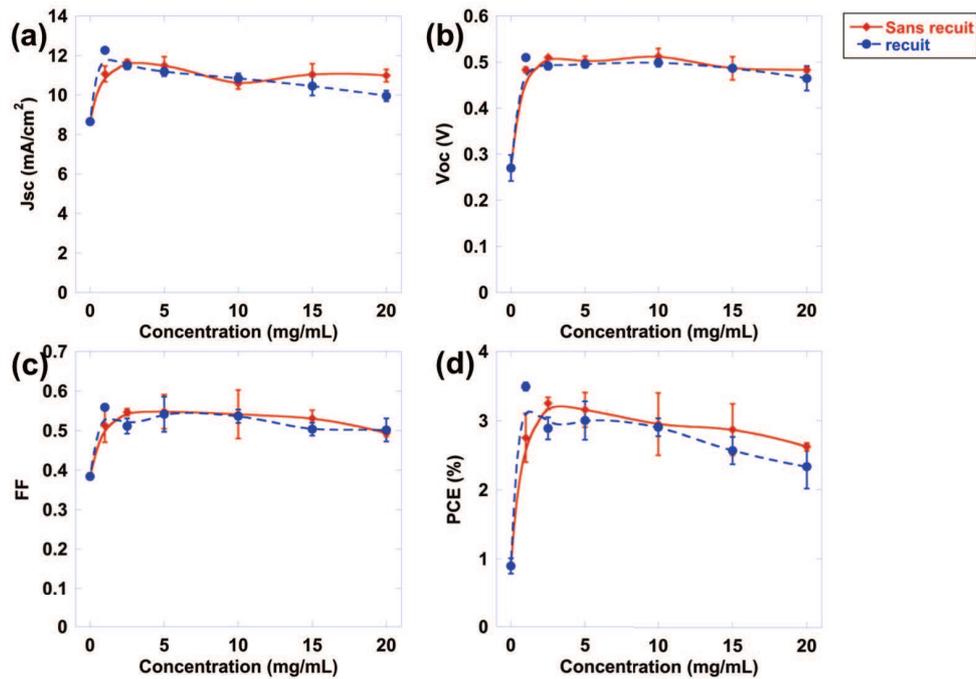
Des dispositifs, de structure verre / ITO / TiO<sub>x</sub> / P3HT:PC<sub>61</sub>BM / VO<sub>x</sub> / Ag, ont été réalisés (fig. 3.21) en faisant varier divers paramètres. En particulier, les effets de l'épaisseur, d'une exposition à l'air et d'un recuit (100°C, 10min, sous N<sub>2</sub>) ont été observés.



**Figure 3.21** : Structure utilisée pour les cellules photovoltaïques organiques dans cette étude sur l'oxyde de vanadium.

#### 3.2.4.1. Effet de la concentration en précurseur

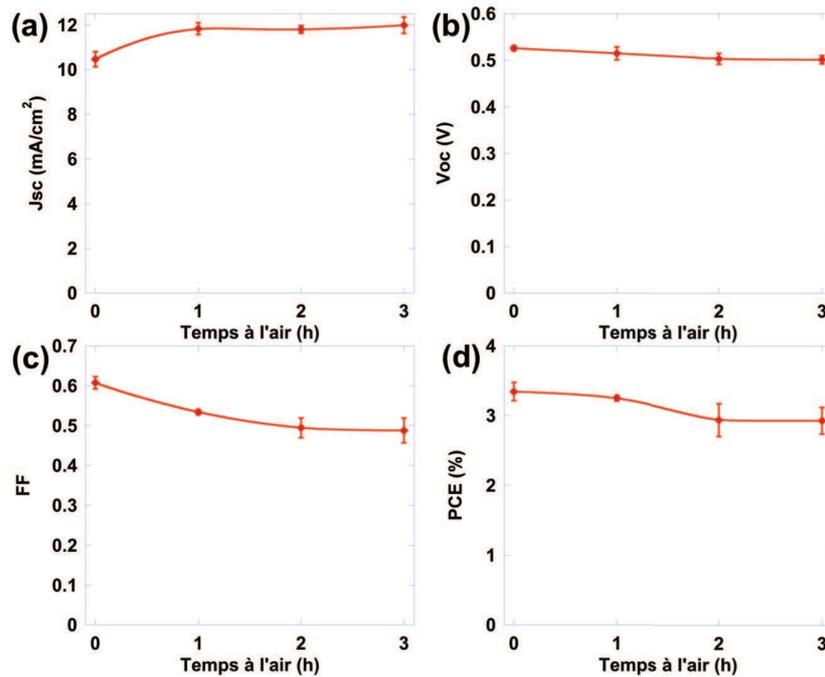
Dans un premier temps, l'effet de la concentration en précurseur, donc de l'épaisseur de la couche de transport a été étudiée. Il apparaît sur la Figure 3.22 que les performances des dispositifs diminuent avec l'augmentation de la concentration en précurseur. On constate que cette diminution est principalement liée à une légère baisse du  $J_{sc}$  et du FF alors que le  $V_{oc}$  reste quasiment constant. Par ailleurs, un recuit de la couche d'oxyde, de 10min à 100°C en boîte à gant (sous N<sub>2</sub>), ne modifie quasiment pas les performances des dispositifs aux plus fortes concentrations. Seuls les dispositifs utilisant une couche d'oxyde réalisée à partir de la solution la moins concentrée (1 mg/mL), sont améliorés par un recuit. En effet, pour ce cas uniquement on note une augmentation des 3 paramètres que sont le  $J_{sc}$ , le  $V_{oc}$  et le FF.



**Figure 3.22 :** Evolution des performances de dispositifs utilisant s-VO<sub>x</sub> en tant que CTT en fonction de la concentration en précurseur (TipV). (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d) PCE.

#### 3.2.4.2. Effet du temps d'hydrolyse

Par la suite, la durée d'exposition à l'air de la couche déposée par voie sol-gel a été modifiée afin d'observer s'il y a un impact d'une hydrolyse du précurseur sol-gel (fig.3.23). Uniquement une faible variation a été observée. En effet il y a une légère augmentation du courant de court circuit ( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) et une légère diminution du facteur de forme lorsque la couche d'oxyde est exposée à l'air pour une durée allant jusqu'à 3h. Il est possible qu'une plus longue exposition à l'air implique un oxyde plus stœchiométrique et possédant de moins bonnes propriétés d'extraction des trous, mais également un dopage plus important du P3HT, ce qui augmenterait sa conductivité. Ainsi il y aurait un plus grand nombre de charges extraites de la couche active de par l'augmentation de la conductivité (augmentation du  $J_{sc}$ ). Mais l'oxyde étant moins efficace à extraire les trous il y aurait plus de recombinaisons, ce qui peut expliquer la baisse du facteur de forme.



**Figure 3.23** : Evolution des performances de dispositifs utilisant s-VO<sub>x</sub> en tant que CTT avec la durée d'exposition à l'air de cette couche avant dépôt de l'électrode. (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d) PCE.

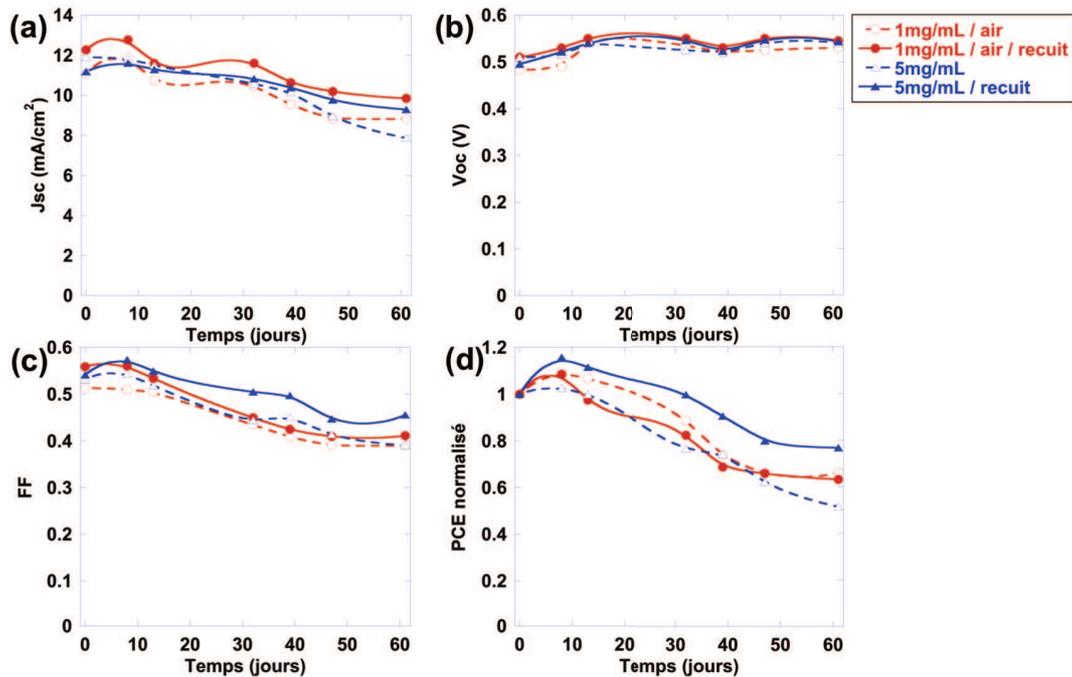
### 3.2.4.3. Stabilité des dispositifs

La stabilité des dispositifs utilisant l'oxyde de Vanadium comme CTT a également été étudiée. Pour cela, les dispositifs ont été stockés à l'air et à l'abri de la lumière, sans encapsulation, et ont été testés régulièrement. Les dispositifs suivis sont ceux ayant montré les meilleures performances initiales et utilisant les couches de s-VO<sub>x</sub> suivantes :

- (1) 1mg/mL en précurseur. Exposition à l'air 1h30. Sans recuit.
- (2) 1mg/mL en précurseur. Exposition à l'air 1h30. Avec recuit (100°C, 10min, N<sub>2</sub>).
- (3) 5mg/mL en précurseur. Pas d'exposition à l'air. Sans recuit.
- (4) 5mg/mL en précurseur. Pas d'exposition à l'air. Avec recuit (100°C, 10min, N<sub>2</sub>).

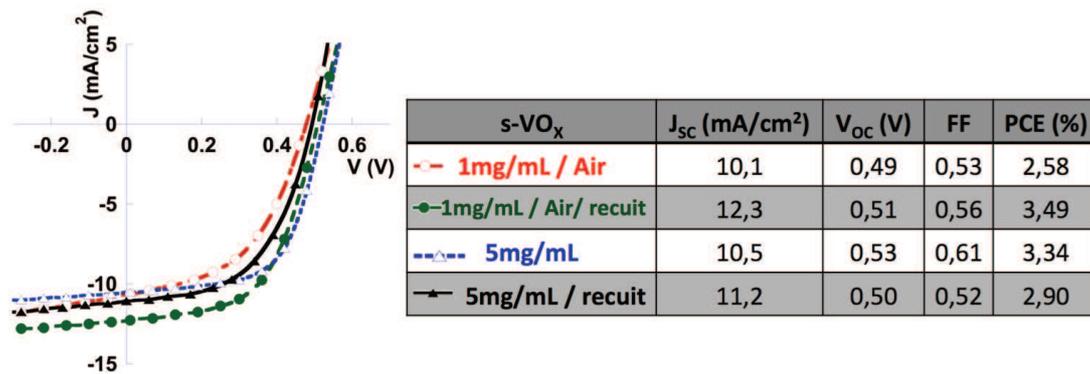
On observe sur la figure 3.24 que ces dispositifs sont particulièrement stables. Après 2 mois de stockage, pour le cas (4) les rendements sont encore à 80% de la valeur initiale (de 3,0 à 2,3%). Pour le cas (2), celui ayant les plus hauts rendements initiaux (3.5%), ces rendements sont encore à 60% de leurs valeurs initiales. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par le groupe d'Alex K.-Y. Jen à Seattle, qui, en utilisant une architecture inverse de type ITO/ZnO/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/PEDOT:PSS/Ag, garde 80% du rendement de conversion initial après 40 jours à l'air sans encapsulation<sup>37</sup>. Dans tous les cas, la diminution du PCE est liée à une diminution du courant de court circuit et du facteur de forme, alors que la tension en circuit

ouvert est stable. La diminution du facteur de forme est liée à une probable dégradation de l'interface entre l'OMT et la couche active. Cette dégradation peut provenir d'une diffusion spontanée et lente de l'oxyde dans la couche active, mais également d'une délamination. La diminution du courant de court circuit peut être due à une oxydation du P3HT exposé à l'air.



**Figure 3.24** : Evolution des performances de dispositifs utilisant s-VO<sub>x</sub> en tant que CTT lors d'un stockage à l'air, sans éclairage et sans encapsulation. (a) J<sub>sc</sub>, (b) V<sub>oc</sub>, (c) FF, (d) PCE normalisé (PCE/PCE initial). Couche exposée à l'air (cercle rouge), et ayant subi un recuit (rond rouge plein). Couche non exposée à l'air (triangle bleu), et ayant subi un recuit (triangle bleu plein).

La Figure 3.25 présente les caractéristiques courant-tension des cellules (1), (2), (3), (4) précédentes. Un rendement de conversion de l'ordre de 3,5% a été obtenu dans le cas d'un précurseur à 1 mg/mL exposé à l'air et recuit à une température modérée de 100°C, ce qui est similaire à des cellules réalisées en utilisant du MoO<sub>3</sub> évaporé. Néanmoins, la stabilité n'est pas optimale pour ce type de dispositifs. Un dispositif avec une couche de s-VO<sub>x</sub> plus épaisse (5mg/mL) ayant subi un recuit sera plus stable. Dans tout les cas la stabilité de dispositifs basés sur ce type de couche interfaciale est supérieure à 60% après 2 mois de stockage à l'air.



**Figure 3.25** : Courbes J-V de dispositifs utilisant comme CTT s-VOX. Et tableau représentant la moyenne (sur 8 cellules) des paramètres photovoltaïques caractéristiques des différents dispositifs.

### 3.3. Conclusion sur les types N

Deux oxydes de type N ont été étudiés dans ce chapitre. Leur dépôt par voie sol-gel, permet d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre de 3,5%, rendements similaires à ceux obtenus en utilisant du MoO<sub>3</sub> évaporé comme CTT. Ces oxydes sont, comme attendu pour de telles méthodes de dépôts, sous-stœchiométriques. Cela modifie leurs caractéristiques électroniques et permet une bonne extraction des trous de la couche active vers l'électrode métallique. Ces matériaux, bien que faiblement conducteurs (conductivité comprise entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-5</sup> S/m), sont utilisés avec des épaisseurs de l'ordre de 30nm.

Dans le cas de l'oxyde de Vanadium un dopage du polymère, par le précurseur sol-gel, est observé. Ce dopage permet d'améliorer l'extraction des charges en créant des chemins de conduction dans la couche active. Dans tous les cas, les dispositifs ont été réalisés sans recuit ou avec un recuit à température modéré (100°C), ce qui est l'un des enjeux majeurs du dépôt de tels matériaux, de part l'instabilité thermique de la couche active et l'utilisation de substrats flexibles envisagée pour une production par impression.

### Références du chapitre 3 :

1. Greiner, M. T. *et al.* Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat. Mater.* **10**, 1–6 (2011).
2. Meyer, J. *et al.* Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Adv. Mater.* **24**, 5408–5427 (2012).
3. Frey, G. L., Reynolds, K. J. & Friend, R. H. Novel Electrodes from Solution-Processed Layer-Structure Materials. *Adv. Mater.* **14**, 265–268 (2002).
4. Reynolds, K. J., Barker, J. a., Greenham, N. C., Friend, R. H. & Frey, G. L. Inorganic solution-processed hole-injecting and electron-blocking layers in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **92**, 7556 (2002).
5. Shrotriya, V., Li, G., Yao, Y., Chu, C.-W. & Yang, Y. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006).
6. Han, S. *et al.* Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes. *Org. Electron.* **10**, 791–797 (2009).
7. Tao, C. *et al.* Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043311 (2009).
8. Kröger, M. *et al.* P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide. *Org. Electron.* **10**, 932–938 (2009).
9. Meyer, J., Zilberberg, K., Riedl, T. & Kahn, a. Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials. *J. Appl. Phys.* **110**, 033710 (2011).
10. Kim, D. Y. *et al.* The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093304 (2009).
11. Chen, S., Manders, J. R., Tsang, S.-W. & So, F. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 24202–24212 (2012).
12. Zilberberg, K. *et al.* Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4776–4783 (2011).

13. Zilberberg, K., Meyer, J. & Riedl, T. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *J. Mater. Chem. C* **1**, 4796–4815 (2013).
14. Meyer, J., Shu, A., Kröger, M. & Kahn, A. Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO<sub>3</sub>/organic semiconductor interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133308 (2010).
15. Irfan *et al.* Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 243307 (2010).
16. Meyer, J., Khalandovsky, R., Görrn, P. & Kahn, A. MoO<sub>3</sub> films spin-coated from a nanoparticle suspension for efficient hole-injection in organic electronics. *Adv. Mater.* **23**, 70–73 (2011).
17. Hammond, S. R. *et al.* Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **22**, 3249–3254 (2012).
18. Wong, K. H., Ananthanarayanan, K., Luther, J. & Balaya, P. Origin of Hole Selectivity and the Role of Defects in Low-Temperature Solution-Processed Molybdenum Oxide Interfacial Layer for Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16346–16351 (2012).
19. Jasieniak, J. J., Seifert, J., Jo, J., Mates, T. & Heeger, A. J. A Solution-Processed MoO<sub>x</sub> Anode Interlayer for Use within Organic Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2594–2605 (2012).
20. Zilberberg, K., Gharbi, H., Behrendt, A., Trost, S. & Riedl, T. Low-Temperature, Solution-Processed MoO<sub>x</sub> for Efficient and Stable Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1164–1168 (2012).
21. Hancox, I. *et al.* Optimization of a High Work Function Solution Processed Vanadium Oxide Hole-Extracting Layer for Small Molecule and Polymer Organic Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. C* **117**, 49–57 (2013).
22. Meyer, J. *et al.* Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193302 (2010).
23. Stubhan, T. *et al.* High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO<sub>3</sub> Hole Extraction Layer. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1433–1438 (2012).

24. Choi, H. *et al.* Solution processed WO<sub>3</sub> layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells. *Org. Electron.* **13**, 959–968 (2012).
25. Vroon, Z. a. E. P. & Spee, C. I. M. a. Sol–gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices. *J. Non. Cryst. Solids* **218**, 189–195 (1997).
26. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-Gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid St. Chem.* **18**, 259–341 (1989).
27. Barreca, D. *et al.* A Study of Nanophase Tungsten Oxides Thin Films by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **8**, 258–267 (2001).
28. Shpak, a. P., Korduban, A. M., Medvedskij, M. M. & Kandyba, V. O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO<sub>3</sub>-x nanoparticles. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **156-158**, 172–175 (2007).
29. Chelvayohan, M. & Mee, C. H. B. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver. *J. Phys. Chem. C Solid State Physic* **15**, 2305–2312 (1982).
30. Chambon, S. *et al.* MoO<sub>3</sub> Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells. *Materials (Basel)*. **5**, 2521–2536 (2012).
31. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
32. Huang, J.-S. *et al.* Solution-processed vanadium oxide as an anode interlayer for inverted polymer solar cells hybridized with ZnO nanorods. *Org. Electron.* **10**, 1060–1065 (2009).
33. Zilberberg, K. *et al.* Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4776–4783 (2011).
34. Kim, J. *et al.* Efficient Charge Extraction in Thick Bulk Heterojunction Solar Cells through Infiltrated Diffusion Doping. *Adv. Energy Mater.* **4**, n/a–n/a (2014).
35. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).

36. Xu, Z. *et al.* Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1227–1234 (2009).
37. Hau, S. K. *et al.* Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 253301 (2008).



# Chapitre 4

Oxydes de type P comme couches de transport de trous

## **Table des matières du chapitre 4**

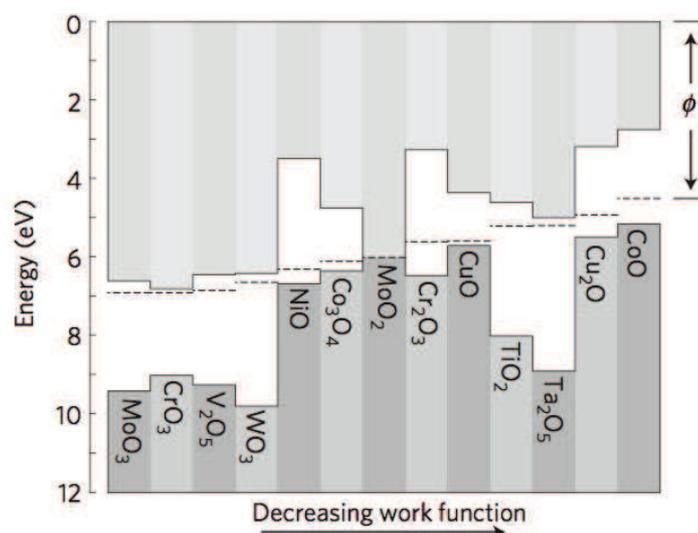
<b>4. Oxydes de type P comme couches de transport de trous.....</b>	<b>102</b>
<b>4.1. Les oxydes de type P couramment utilisés .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2. L'extraction des trous par les oxydes de type P .....</b>	<b>103</b>
<b>4.3. Exemple de l'oxyde de Cobalt (II, III) <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>.....</b>	<b>103</b>
4.3.1. Dépôt de l'oxyde de Cobalt.....	104
4.3.1.1. Décomposition thermique du Nitrate de Cobalt .....	104
4.3.1.2. Dépôt électrochimique. ....	107
4.3.2. Mesure des niveaux d'énergie de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par UPS/IPES.....	108
4.3.2.1. Cas de l'oxyde de cobalt réalisé par décomposition thermique .....	108
4.3.2.2. Cas de l'oxyde de cobalt déposé électrochimiquement .....	109
4.3.3. Intégration aux cellules solaires du DT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	110
4.3.4. Conclusion sur le $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	115
<b>Références du chapitre 4.....</b>	<b>116</b>

## 4. Oxydes de type P comme couches de transport de trous

### 4.1. Les oxydes de type P couramment utilisés

L'oxyde de nickel est l'oxyde de type P le plus utilisé, néanmoins il n'est pas le seul dans sa catégorie. En effet il existe également les oxydes de Cobalt, Cuivre ou de Chrome.

Ces oxydes possèdent des niveaux moins profonds que ceux de types N (comme  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{MoO}_3$ ). Comme le montre la figure 4.1 NiO est l'oxyde de type P possédant le plus grand travail de sortie (pouvant aller jusqu'à  $6,7 \text{ eV}^{-1}$ ).

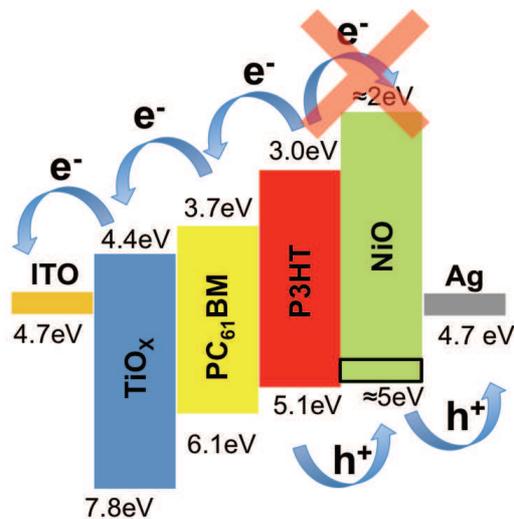


**Figure 4.1** : Bandes de valence, de conduction et niveau de Fermi pour les OMT les plus couramment utilisés. (Repris de <sup>2</sup>)

Le NiO a été utilisé dès la fin des années 90 dans les cellules à colorants <sup>3</sup>, puis dans le début des années 2000 afin d'améliorer l'injection des trous dans les OLEDs <sup>4</sup>. Ce n'est qu'en 2008 qu'il est utilisé comme couche de transport de trous, en remplacement du PEDOT:PSS, dans des cellules photovoltaïques organiques <sup>5</sup>. Des rendements de conversion supérieurs à 5% sont obtenus (avec un couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM) pour un dépôt par laser pulsé d'une couche de 10nm au-dessus de l'électrode d'ITO. Ce n'est qu'en 2010 qu'un dépôt par voie liquide de ce matériau a été mis en œuvre <sup>6</sup>. L'utilisation d'une encre brevetée, basée sur un précurseur de nickel <sup>7</sup>, permet d'obtenir des performances similaires à des dispositifs de référence, i.e. 3,6% de rendement de conversion avec P3HT:PC<sub>61</sub>BM comme couple donneur/accepteur. D'autres matériaux ont été utilisés, comme l'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O <sup>8</sup> ou l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>9</sup> et ont permis d'obtenir des performances de 4% en structure inverse dans le cas du cuivre et plus de 3% en structure directe dans le cas du chrome en utilisant P3HT:PC<sub>61</sub>BM comme couple donneur/accepteur. Néanmoins, ces matériaux restent peu étudiés.

## 4.2. L'extraction des trous par les oxydes de type P

Les niveaux d'énergie des oxydes de type P utilisés en tant que couche de transport de trous sont beaucoup moins profonds que ceux des types N (voir Fig. 4.1). Ainsi l'oxyde de Nickel possède un travail de sortie pouvant aller de -6,7eV pour un oxyde déposé sous vide à environ -5eV pour un oxyde exposé à l'air ou déposé par voie liquide<sup>1</sup>. La bande de valence est proche du niveau de Fermi, et les trous vont être extraits de la couche active vers l'électrode à travers cette dernière. De plus la faible affinité électronique, de l'ordre de 2eV, va permettre le blocage des électrons (couche de blocage d'électrons : CBE) (Fig.4.2).



**Figure 4.2 :** Niveaux d'énergie et extraction des charges dans une cellule solaire inverse utilisant un oxyde de type P comme CTT.

## 4.3. Exemple de l'oxyde de Cobalt (II, III) $\text{Co}_3\text{O}_4$

D'après Greiner et al<sup>2</sup>, l'oxyde de Cobalt (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  possède un travail de sortie proche de celui du NiO (proche de -6eV). Ce même groupe de l'Université de Toronto, a également montré que cet oxyde possède de bonnes propriétés d'injections de charges, propriétés similaires à celles du  $\text{MoO}_3$ , et devrait permettre un contact quasi-ohmique avec un semi-conducteur organique<sup>10</sup>. De plus ce matériau présente de bonnes propriétés électriques avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $1 \text{ S.m}^{-1}$  en fonction des méthodes de dépôt<sup>11,12</sup>, ainsi qu'une mobilité de trous de l'ordre de  $10^{-1} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à température ambiante<sup>12</sup>.

Cependant, malgré ses atouts, l'oxyde de cobalt possède un certain nombre de désavantages. En particulier sa bande interdite est inférieure à 2eV avec une bande de conduction basse (Fig. 4.1), ce qui peut représenter un frein au blocage des électrons<sup>2,12</sup>. Une faible bande interdite signifie aussi que le matériau est absorbant dans le visible et le

proche IR , ce qui pourrait réduire le nombre de photons collectés par la couche active, en particulier dans des dispositifs en structure directe où la lumière traverse la CTT avant la couche active. Finalement l'oxyde de cobalt est toxique, et est classé parmi les CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique).

Ce matériau, bien qu'utilisé dans certaine étude sur les cellules à colorant ou en tant qu'absorbant dans des cellules inorganiques, n'a jamais été utilisé dans le cadre de cellules photovoltaïques organiques.

### 4.3.1. Dépôt de l'oxyde de Cobalt.

Plusieurs méthodes de dépôts de l'oxyde de Cobalt (II, III) existent, tels que des dépôts par CVD (chemical vapor deposition), voie sol-gel, électrochimie... Dans cette partie, deux voies ont été utilisées. Premièrement un dépôt de nitrate de cobalt suivi d'une décomposition thermique de ce dernier, puis un dépôt par électrochimie.

#### 4.3.1.1. Décomposition thermique du Nitrate de Cobalt

Le nitrate de Cobalt hexahydraté  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se décompose à température modérée (de 185 à 200°C) en oxyde de Cobalt (III)  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et en oxyde de Cobalt (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>13</sup> (Fig.4.3).

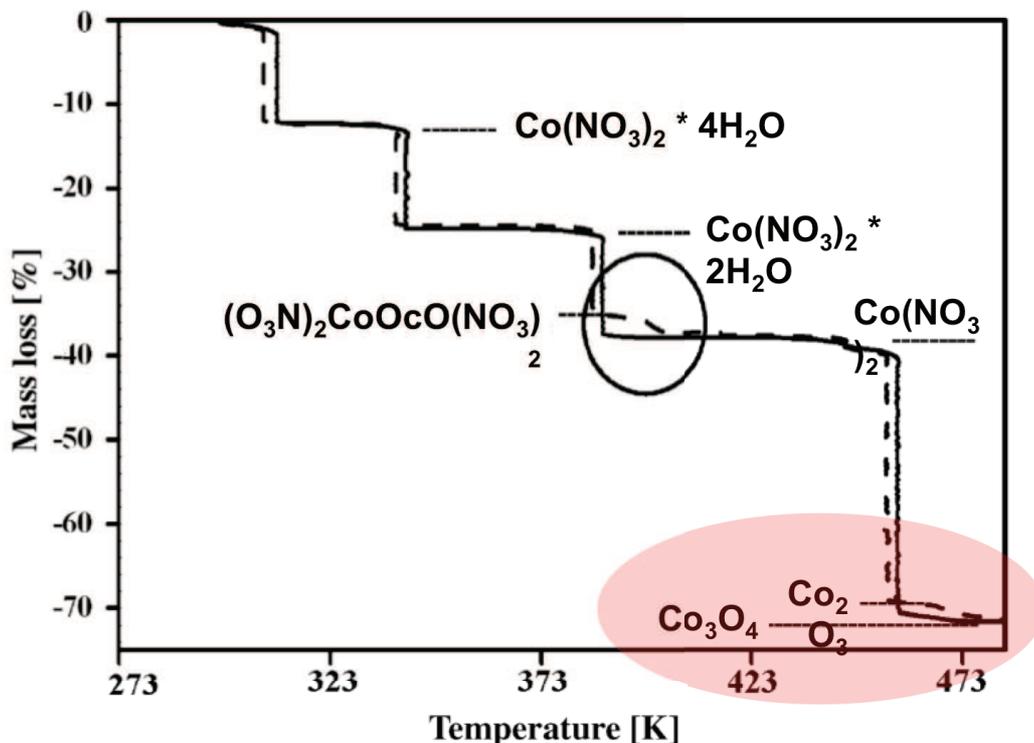
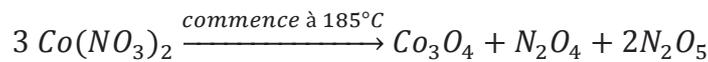
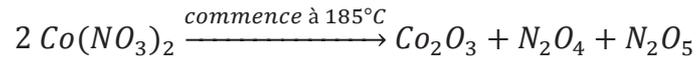
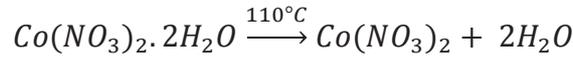
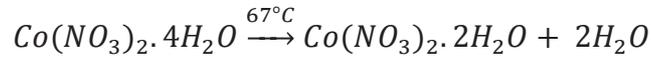
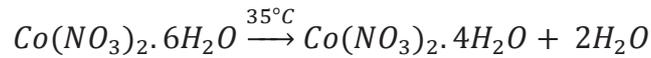
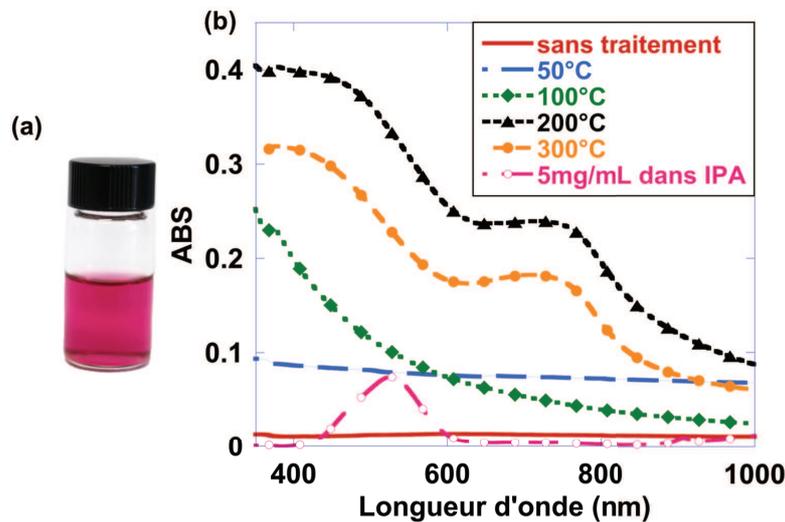


Figure 4.3 : Décomposition thermique du nitrate de Cobalt hexahydraté (repris de<sup>13</sup>)

La décomposition qui se produit suit le chemin réactionnel suivant <sup>13</sup>:

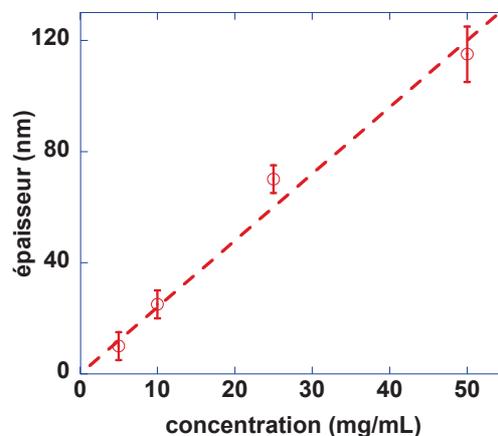


Afin de réaliser des films d'oxyde de Cobalt, il est donc nécessaire d'effectuer un recuit à une température minimale de 185°C. Pour cela, du nitrate de Cobalt hexahydraté (pureté 99,0%, Aldrich) est mis en solution dans de l'isopropanol, formant une solution rose (Fig. 4.4 (a)). Des films déposés par spin-coating à l'air (1000rpm, accélération 3s, 60s de rotation) à partir d'une solution de nitrate de Cobalt hexahydraté (50mg/mL) ont été recuits à l'air durant 5min à différentes températures (Fig 4.4 (b)). Les spectres d'absorption montrent l'apparition de deux bandes d'absorption vers 450 nm et 750 nm à partir d'un recuit à 200°C. Ce spectre est caractéristique de l'oxyde de Cobalt (II, III) <sup>14,15</sup>.

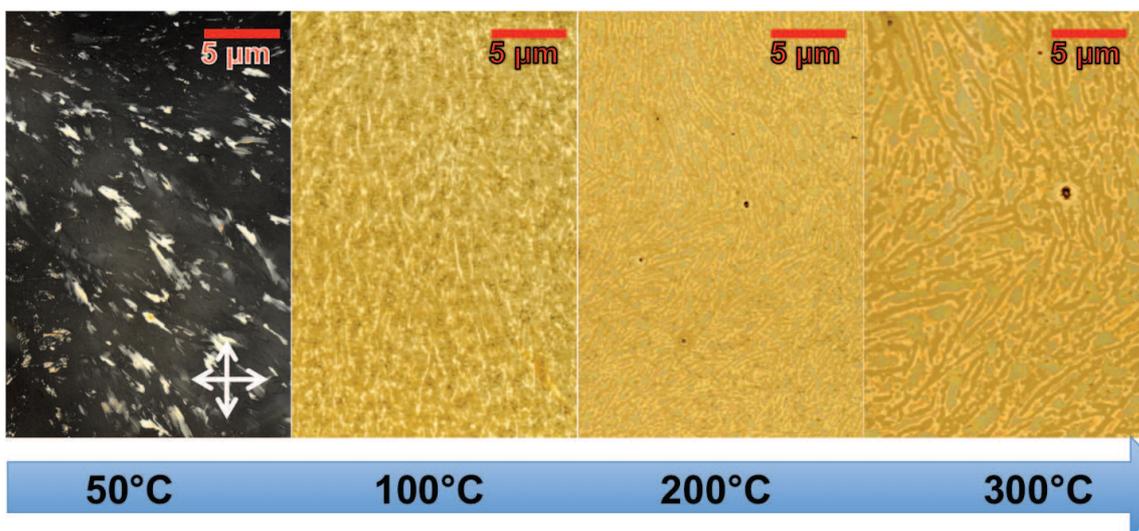


**Figure 4.4 :** (a) Solution de nitrate de Cobalt hexahydraté (10mg/mL dans l'IPA) dans de l'isopropanol. (b) Spectres d'absorption UV-Visible d'une solution de nitrate de Cobalt hexahydraté (5 mg/mL dans l'IPA) et de films réalisés par spin-coating ayant été recuits à l'air pendant 5 min à différentes températures.

L'épaisseur de couches, déposées sur verre à partir de solutions de différentes concentrations en précurseur, et recuites à 200°C pendant 5 minutes, a été mesurée à l'aide d'un profilomètre à stylet (Fig.4.5). Ces couches ont été déposées par spin-coating à une vitesse de rotation de 1000 tr/min (accélération 3 secondes) pendant 60s. Le recuit a été effectué à l'air. L'épaisseur varie linéairement de 10 à 115nm en variant la concentration de 5 à 50mg/mL. On peut également observer un changement dans la morphologie de la couche formée en fonction du recuit (fig.4.6). Pour une couche séchée à 50°C pendant 5 minutes, on observe la présence de cristaux visibles en lumière polarisée. A partir d'un recuit à 200°C on observe l'apparition de fibrilles qui grossissent si on augmente la température jusqu'à 300°C.



**Figure 4.5 :** Variation de l'épaisseur de couches d'oxyde de cobalt recuites à 200°C en fonction de la concentration en nitrate de Cobalt hexahydraté.

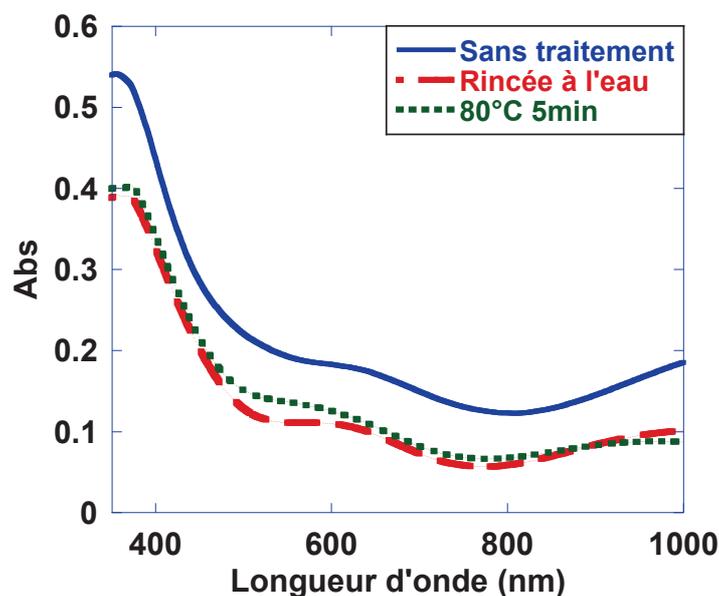


**Figure 4.6 :** Photographie d'images prises au microscope optique de couches de nitrate de cobalt recuites à différentes températures. Pour une température de 50°C la photographie a été réalisée avec une lumière polarisée afin de mettre en évidence la présence de cristaux.

Il est donc nécessaire, en utilisant cette technique d'effectuer un recuit à 200°C afin d'obtenir une couche d'oxyde de Cobalt, par décomposition thermique du nitrate de cobalt, Dans le cas de cellules inverses, pour lesquelles le dépôt est réalisé au-dessus de la couche active, un recuit à 200°C pourrait nuire aux performances à cause de la non stabilité thermique de la couche active.

#### 4.3.1.2. Dépôt électrochimique.

Une autre méthode envisageable pour déposer un film d'oxyde de cobalt est d'utiliser un procédé électrochimique comme montré par Wang et al en 2012 <sup>16</sup>. Pour cela une solution électrolyte contenant 0,05M de nitrate de cobalt hexahydraté (pureté 99,0%, Aldrich), 0,1M d'acétate de sodium (anhydre, pureté : 99,0%, Aldrich) et 0,1M de nitrate de potassium (pureté : 99,0%, Aldrich) est utilisée pour déposer électro-chimiquement l'oxyde de cobalt. L'ITO est utilisé comme électrode de travail, le platine comme contre-électrode et la référence est une électrode Ag/AgCl. Le dépôt est réalisé à -1 V pendant 2min. Le film ainsi réalisé est rincé à l'eau et recuit à 80°C à l'air. On obtient alors un film présentant les spectres d'absorption en fonction de l'étape présentée en Fig.4.7.



**Figure 4.7 :** Spectres d'absorption UV-visible de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposé électrochimiquement (EC- $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), après dépôt (bleu), après rinçage à l'eau (rouge) et après 5 minutes de recuit à 80°C (vert).

On ne peut utiliser ce matériau que dans des structures directes car l'oxyde est directement déposé sur l'électrode d'ITO.

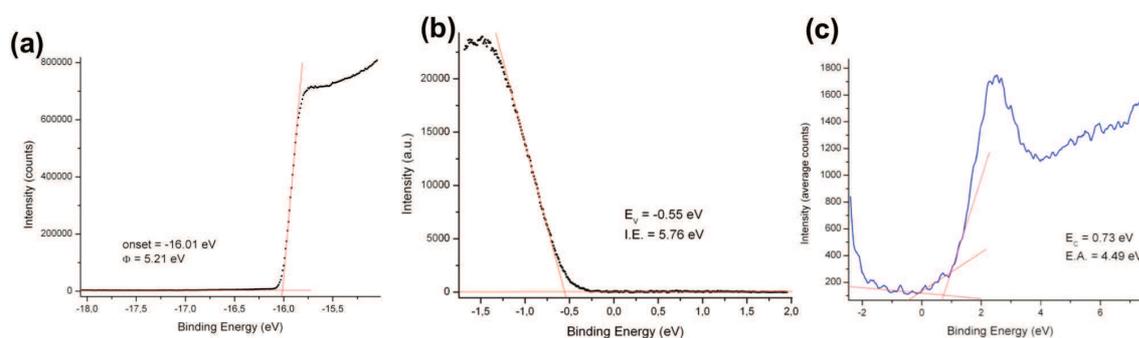
### 4.3.2. Mesure des niveaux d'énergie de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par UPS/IPES.

Dans le cadre d'une bourse financée par le Labex AMADeus je suis parti un mois à l'Université de Princeton (New Jersey, Etats-Unis), dans le groupe du Professeur Antoine Kahn, afin de caractériser par spectroscopie photo-électronique les oxydes de Cobalt réalisés par les méthodes précédentes. Les niveaux d'énergie ont été obtenus par UPS et IPES.

#### 4.3.2.1. Cas de l'oxyde de cobalt réalisé par décomposition thermique

Pour l'oxyde de cobalt réalisé par décomposition thermique (DT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), les films ont été réalisés sur place. Pour cela des substrats d'ITO ont été nettoyés dans différents bains à ultrasons (Branson B3-R) avec successivement un détergent (Alconox), de l'eau distillée, de l'acétone, et de l'isopropanol. Avant le dépôt de la solution de nitrate de cobalt hexahydraté (50mg/mL, dans IPA), un traitement UV/Ozone (Jetlight PS-3002-30) de 30 minutes a été effectué. Le dépôt a été réalisé par spin-coating à 2000 tr/mn pendant 60 secondes et a été suivi d'un recuit à l'air de 5 minutes à 200°C.

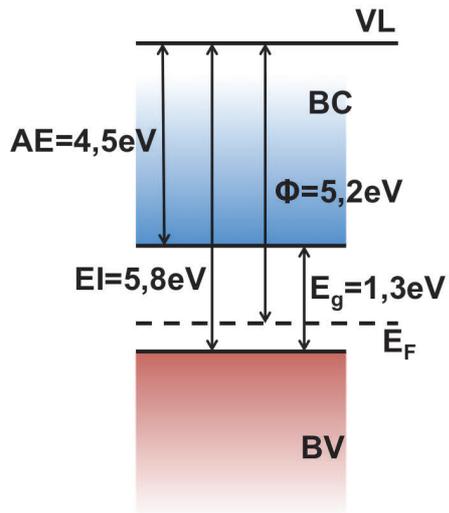
Les mesures réalisées par UPS et IPES nous permettent de dessiner le diagramme d'énergie de l'oxyde ainsi formé (Fig. 4.8 et 4.9).



**Figure 4.8** : Spectre UPS (He I, 21,22eV) (a) et (b) et IPES (c) du DT- $\text{Co}_3\text{O}_4$

On obtient une valeur d'affinité électronique de 4,5eV, une énergie d'ionisation de -5,8 eV et un travail de sortie à -5,2eV. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles qui ont été mesurées par Greiner et al <sup>2</sup> (AE : 4,8 eV, EI: 6,4eV, et  $\Phi=6,1\text{eV}$ ), ce qui est souvent le cas pour des matériaux déposés par voie liquide à l'air.

DT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  est bien un oxyde de type P avec un niveau de Fermi proche de sa bande de valence. Le matériau présente cependant une faible bande interdite (1,3 eV), avec une affinité électronique élevée, ce qui est préjudiciable pour le blocage des électrons dans les dispositifs photovoltaïques.

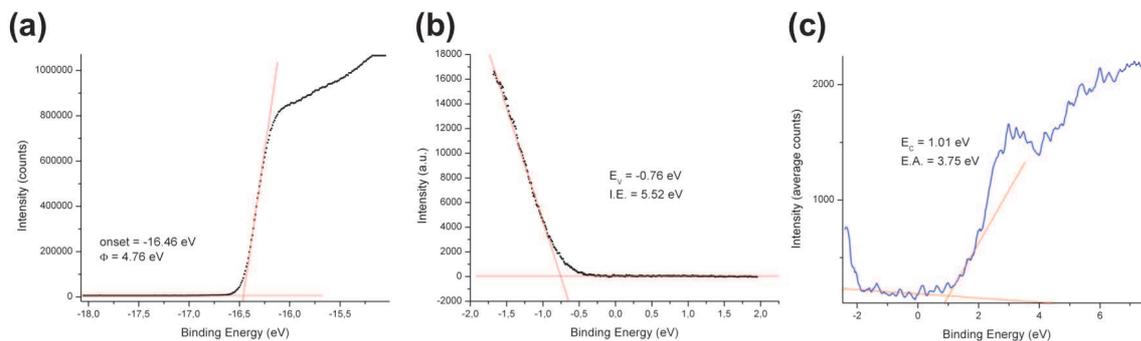


	TD-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mesuré	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Ref <sup>2</sup>
EI	5,8 eV	6,4 eV
AE	4,5 eV	4,8 eV
Φ	5,2 eV	6,1 eV
E <sub>g</sub>	1,3 eV	1,6 eV

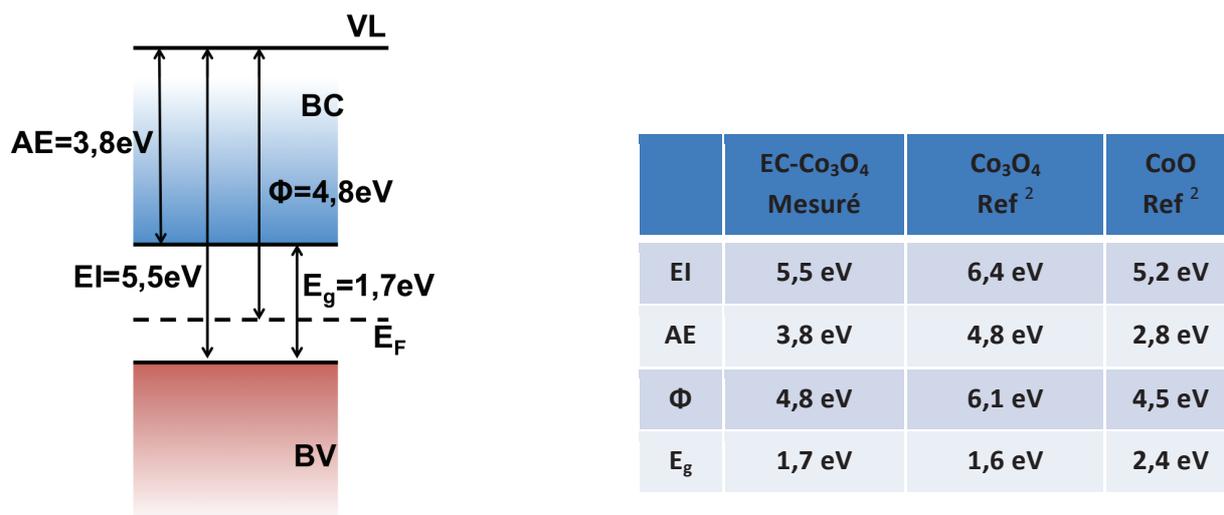
**Figure 4.9 :** Représentation des niveaux d'énergie de l'oxyde de Cobalt déposé par décomposition thermique et tableau comparant nos mesures avec les valeurs de la littérature.

#### 4.3.2.2. Cas de l'oxyde de cobalt déposé électrochimiquement

L'oxyde déposé électrochimiquement (EC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a également été caractérisé par UPS et IPES (Fig. 4.10). Les échantillons ont été préparés à Bordeaux selon la méthode présentée précédemment. Les niveaux d'énergie mesurés sont présentés en Figure 4.11. Ils semblent se situer entre ceux de l'oxyde de cobalt (II, III) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et ceux de l'oxyde de cobalt (II) CoO avec un travail de sortie de -4,8eV et une énergie d'ionisation de -5,5eV. Ainsi cet oxyde, semble avoir un travail de sortie trop faible pour permettre une bonne extraction des trous, mais pourrait agir en tant que bloqueur d'électrons avec sa faible affinité électronique (3,8eV).



**Figure 4.10 :** Spectre UPS (He I, 21,22eV) (a) et (b) et IPES (c) du EC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Figure 4.11** : Diagramme des niveaux d'énergie de l'oxyde de Cobalt déposé par électrochimie et tableau comparant nos mesures avec les valeurs de la littérature.

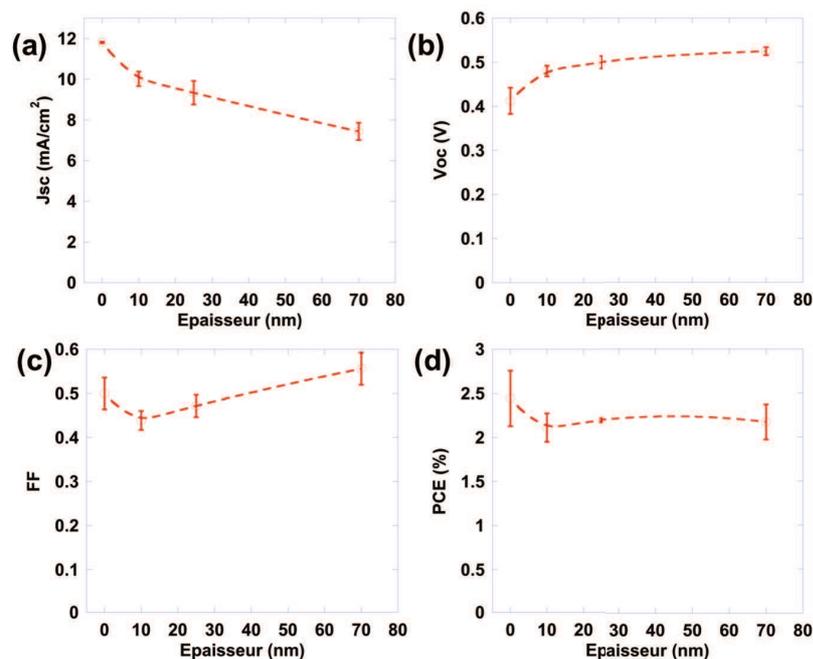
Ces oxydes, déposés par décomposition thermique du nitrate de cobalt (DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et par électrochimie (EC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) présentent des niveaux d'énergie différents. Le premier oxyde est proche du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et le second est à priori composé d'un mélange Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / CoO. Des mesures XPS ont été réalisées sur ces mêmes échantillons afin de confirmer cela. Néanmoins il a été difficile d'en extraire des conclusions nettes de par la complexité des signaux.

Par ailleurs, le dépôt par électrochimie doit être effectué directement sur l'électrode, ce qui rend impossible la réalisation de cellules inverses dans lesquelles l'oxyde est déposé sur la couche active. De plus les films de EC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adhèrent peu à l'ITO. Ainsi je vais dans la suite de mon étude me concentrer uniquement sur le DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et je ne présenterai pas de dispositifs photovoltaïques en utilisant le EC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 4.3.3. Intégration aux cellules solaires du DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Des tests ont été réalisés afin d'observer le comportement du DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilisé en tant que CTT dans des cellules photovoltaïques organiques. La structure directe, dans laquelle l'oxyde est déposé sur l'électrode, a été choisie dans cette étude. En effet un recuit à 200°C doit être effectué après le dépôt, ce qui, dans le cas de dispositifs à structure inverse, détériorerait la couche active. Ainsi des cellules de structure verre / ITO / CTT / P3HT :PC<sub>61</sub>BM / Ca / Al ont été réalisées.

Dans un premier temps la solution de nitrate de cobalt a été déposée sans filtration sur l'électrode d'ITO. L'épaisseur de cette couche est comprise entre 0 et 70nm en utilisant des concentrations en précurseur allant de 5 à 25mg/mL. La Figure 4.12 présente l'effet de l'épaisseur de la couche de DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur les performances photovoltaïques.

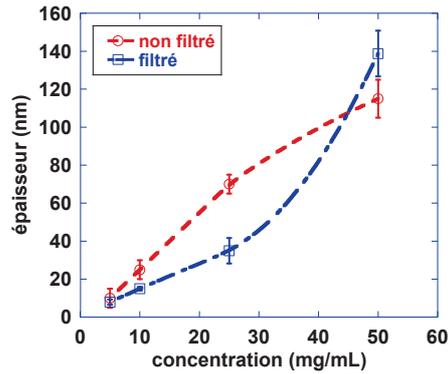


**Figure 4.12** : Effet de l'épaisseur de la couche de DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur les performances de dispositifs photovoltaïques organiques. (a) J<sub>SC</sub>, (b) V<sub>OC</sub>, (c) FF, (d) PCE.

On remarque que le dépôt d'une fine couche d'oxyde induit une augmentation du V<sub>OC</sub> de 0,4 V à environ 0,5 V. On peut expliquer ce phénomène par une modification du travail de sortie de 4,7 eV pour l'ITO à 5,2 eV pour le DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ce qui augmente le champ interne et augmente ainsi le V<sub>OC</sub>. Cette amélioration du V<sub>OC</sub> est liée à un meilleur recouvrement de l'ITO au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Le facteur de forme est quant à lui diminué pour les faibles épaisseurs, et augmente à partir de 10 nm. Cette augmentation peut être liée à une amélioration des interfaces ITO/Oxyde/couche active mais également à la baisse du J<sub>SC</sub>.

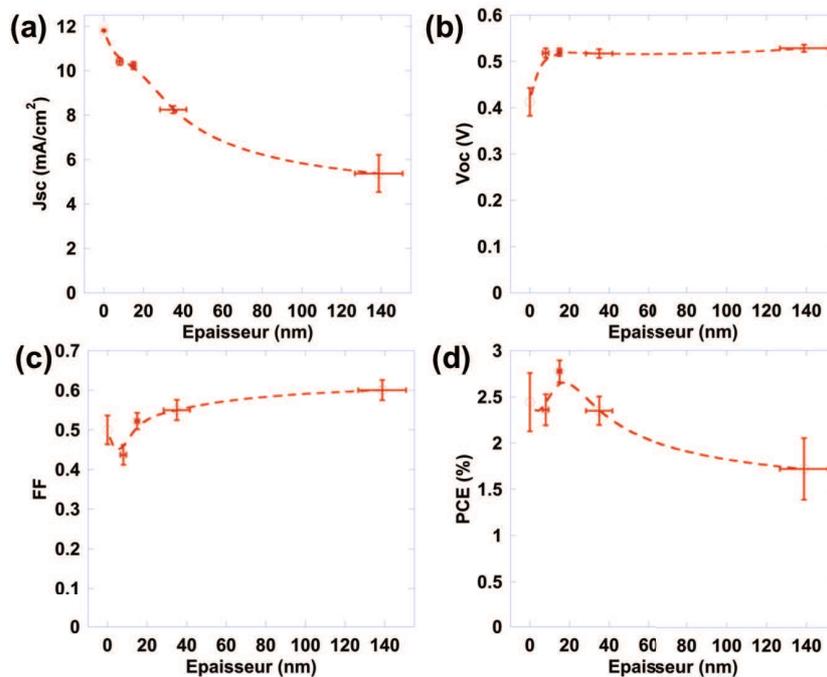
En revanche le courant de court-circuit diminue constamment avec l'épaisseur d'oxyde. L'absorption de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans le domaine du visible (Fig. 4.7) ne permet pas à tous les photons d'être absorbés par la couche active, ce qui peut entraîner une diminution du courant et par conséquent une perte de rendement.

Afin de réaliser des films plus homogènes, les solutions de nitrate de cobalt ont été filtrées avant dépôt (filtre 0,2µm). Les épaisseurs sont légèrement modifiées pour les plus faibles concentrations (5 à 25 mg/mL) mais restent dans la même gamme pour une concentration de 50mg/mL (Fig. 4.13).



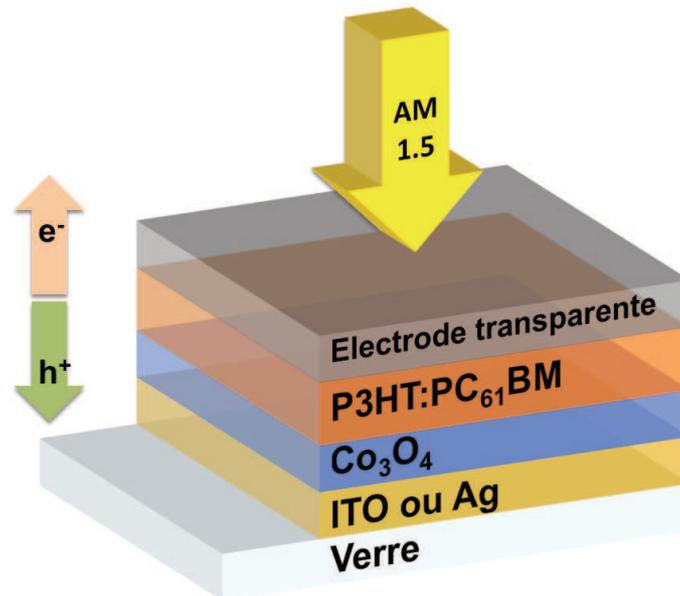
**Figure 4.13** : Epaisseur de film d'oxyde de cobalt déposé à partir de différentes solutions de nitrate de cobalt et recuit à 200°C pendant 5min à l'air sans filtration (rouge) avec filtration (bleu).

Les performances photovoltaïques suivent une tendance similaire, mais sont améliorées par rapport à un dépôt d'oxyde non filtré (Fig 4.14). On remarque que la filtration permet, en homogénéisant la couche d'oxyde, d'obtenir même pour les couches les plus fines (8nm) des valeurs de  $V_{OC}$  de 0,52V. Le FF suit la même tendance avec une diminution lors du dépôt d'une couche trop fine (<10nm) et une augmentation à des épaisseurs plus importantes. Le  $J_{SC}$  est quant à lui fortement impacté par l'épaisseur de la couche d'oxyde à cause de son absorption lumineuse.



**Figure 4.14** : Effet de l'épaisseur de la couche de DT- $Co_3O_4$  déposée à l'aide d'une solution filtrée à 0,2 $\mu$ m sur les performances de dispositifs photovoltaïques organiques. (a)  $J_{SC}$ , (b)  $V_{OC}$ , (c) FF, (d) PCE.

Ainsi, afin d’observer s’il y a un effet bénéfique de cet oxyde, j’ai calculé un  $J_{SC}$  qui pourrait être obtenu s’il n’y avait pas d’absorption lumineuse par le cobalt. Ce qui pourrait être le cas en utilisant une électrode supérieure transparente. Au niveau expérimental, une illumination par le dessus en utilisant une électrode transparente ou semi-transparente permettrait de s’affranchir de l’absorption de la couche de  $Co_3O_4$  (Fig. 4.15).



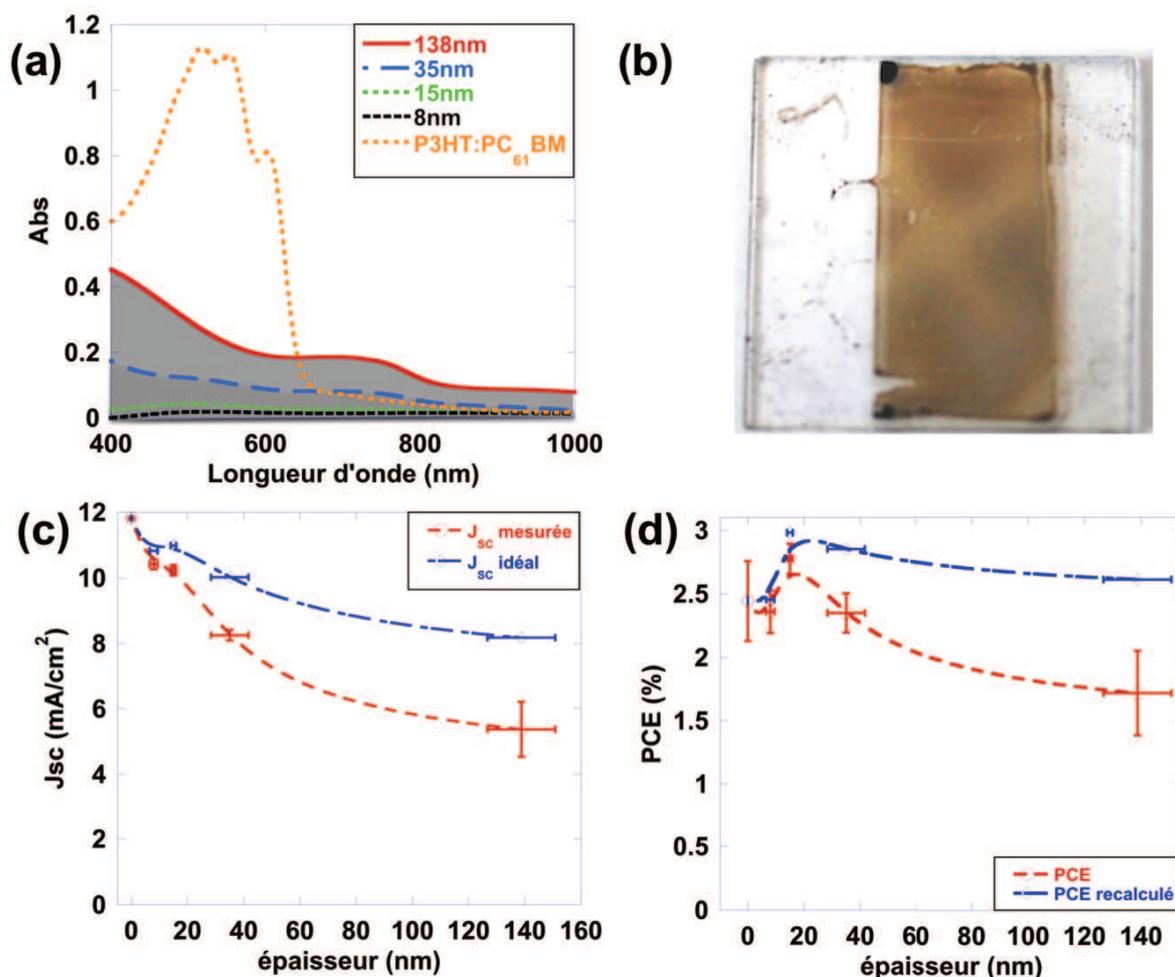
**Figure 4.15 :** Structure d’une cellule photovoltaïque organique utilisant une électrode supérieure transparente afin de contrer le problème lié à l’absorption du  $Co_3O_4$ .

Pour cela un facteur de correction  $C$  ne prenant en compte que la différence d’absorption a été calculé, à partir des spectres d’absorption des couches d’oxyde et de la couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM (Fig 4.16 (a)). Ainsi en considérant que le FF n’est pas modifié, on peut évaluer le  $J_{SC-idéal}$  qui serait obtenu, si on contournait les problèmes liés à l’absorption, en utilisant la formule suivante :

$$J_{SC\ idéal} = C \times J_{SC}$$

avec :

$$C = \left( 2 - \frac{Aire\ (P3HT:PCBM) - Aire\ (oxyde)}{Aire\ (P3HT:PCBM)} \right)$$



**Figure 4.16 :** (a) Spectres d'absorption UV-visible d'une couche de P3HT:PC<sub>61</sub>BM et de couches de DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de différentes épaisseurs. (b) Photographie d'une couche de TD-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (138nm) déposée sur un substrat verre/ITO après recuit 200°C (5 minutes). (c)  $J_{sc}$ , (d) PCE, mesurés (rouge) et recalculés (bleu) en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On observe alors que le  $J_{sc}$ -recalculé diminue moins avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde. Ainsi si on s'affranchit de l'absorption dans le visible, des rendements proches de 3%, pour des couches comprises entre 15 et 35nm, pourraient être atteints (Fig. 4.16 (d)). La structure inverse serait donc plus adaptée pour l'oxyde de Cobalt s'il n'y avait pas ce problème de recuit et d'instabilité thermique de la couche active. Il pourrait également être envisagé de faire des cellules en utilisant une électrode supérieure transparente dans une structure : verre / électrode métallique / DT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / P3HT:PC<sub>61</sub>BM / électrode transparente et en éclairant le dispositif par cette électrode transparente.

#### 4.3.4. Conclusion sur le $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

L'oxyde de Cobalt a été utilisé, pour la première fois, comme transporteur de trous dans des dispositifs photovoltaïques organiques en structure directe. Un rendement maximum de 2,8% a été obtenu ce qui est légèrement faible avec une couche active de P3HT:PC<sub>61</sub>BM<sup>17</sup>. On note néanmoins une légère amélioration des performances en utilisant cet oxyde plutôt qu'en déposant la couche active directement sur l'ITO. Les faibles performances de cet oxyde sont principalement liées au fait qu'il absorbe dans la même gamme de longueur d'onde que le P3HT. Ainsi, s'il était utilisé en structure inverse il serait probablement possible d'obtenir des rendements plus élevés. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles formulations ou des couches actives stables thermiquement afin de contrer le problème lié au recuit, ou d'utiliser des structures plus originales utilisant une électrode supérieure transparente\*.

---

\* Des test sont actuellement en cours afin de valider ces deux approches : utilisation de couches actives stables thermiquement et électrode supérieure transparente.

## Références du chapitre 4

1. Greiner, M. T., Helander, M. G., Wang, Z.-B., Tang, W.-M. & Lu, Z.-H. Effects of Processing Conditions on the Work Function and Energy-Level Alignment of NiO Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19777–19781 (2010).
2. Greiner, M. T. *et al.* Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat. Mater.* **10**, 1–6 (2011).
3. He, J., Lindström, H., Hagfeldt, A. & Lindquist, S. Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8940–8943 (1999).
4. Chan, I.-M., Hsu, T.-Y. & Hong, F. C. Enhanced hole injections in organic light-emitting devices by depositing nickel oxide on indium tin oxide anode. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1899 (2002).
5. Irwin, M. D., Buchholz, D. B., Hains, A. W., Chang, R. P. H. & Marks, T. J. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 2783–2787 (2008).
6. Steirer, K. X. *et al.* Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics. *Org. Electron.* **11**, 1414–1418 (2010).
7. Ginley, D., Curtis, C. J., Miedaner, A., van Hest, M. F. A. M. & Kaydanova, T. Metal inks. (2008).
8. Lin, C.-F. The inverted polymer solar cells using cuprous oxide as a hole transportation layer. in *10th IEEE Int. Conf. Nanotechnol.* 1171–1174 (IEEE, 2010). doi:10.1109/NANO.2010.5698037
9. Qin, P. *et al.* Organic solar cells with p-type amorphous chromium oxide thin film as hole-transporting layer. *Thin Solid Films* **519**, 4334–4341 (2011).
10. Wang, Z. B., Helander, M. G., Greiner, M. T., Qiu, J. & Lu, Z. H. Analysis of charge-injection characteristics at electrode-organic interfaces: Case study of transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **80**, 1–9 (2009).
11. Sakamoto, S., Yoshinaka, M., Hirota, K. & Yamaguchi, O. Fabrication, Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 267–268 (1997).
12. Cheng, C., Serizawa, M., Sakata, H. & Hirayama, T. Electrical conductivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films prepared by chemical vapour deposition. *Mater. Chem. Phys.* **53**, 225–230 (1998).

13. Ehrhardt, C., Gjikaj, M. & Brockner, W. Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra. *Thermochim. Acta* **432**, 36–40 (2005).
14. Varkey, A. J. & Fort, A. F. Some opto-electic properties of chemically deposited thin films of nickel and cobalt oxides. in *SPIE* (Lampert, C. M.) **2017**, 299–310 (1993).
15. Kolipaka, K. L. *et al.* Structural and optical characterization of spinel type cobalt oxide nanoparticles embedded in amorphous silicon oxide matrix prepared by a hybrid PVD / PECVD process. in *ispc20 Int. Symp. Plasma Chem.* 277 (2011).
16. Zheng, Y. F., Wang, L. & Song, X. C. Electrochromic properties of nanoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by electrodeposition method. *Micro Nano Lett.* **7**, 1026–1029 (2012).
17. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).





# Chapitre 5

Dopage de l'interface organique/métal

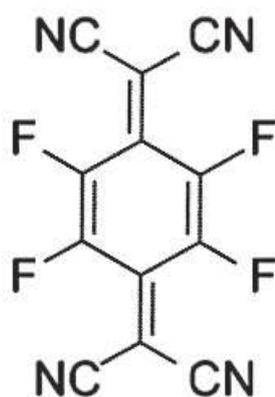
## **Table des matières du chapitre 5**

<b>5. Dopage de l'interface organique / métal .....</b>	<b>122</b>
<b>5.1. Le dopage des matériaux organiques .....</b>	<b>122</b>
<b>5.2. Le dopage de l'interface par diffusion .....</b>	<b>124</b>
<b>5.3. Dopage de l'interface organique/métal par le F4TCNQ.....</b>	<b>126</b>
5.3.1. Méthodes de dépôt .....	126
5.3.1.1. Evaporation du F4TCNQ.....	126
5.3.1.2. Validation du dopage par diffusion du F4TCNQ.....	127
5.3.1.3. Dépôt par voie liquide : s-F4TCNQ.....	129
5.3.2. Caractérisations .....	131
5.3.2.1. Caractérisations par spectroscopie infrarouge .....	131
5.3.2.2. Preuves de la diffusion et du dopage.....	132
5.3.2.3. Mesure des niveaux d'énergie .....	135
5.3.3. Intégration aux cellules solaires .....	137
5.3.3.1. Influence de la concentration de F4TCNQ (épaisseur déposée).....	137
5.3.3.2. Modification de l'épaisseur de la couche active.....	139
<b>5.4. Conclusion sur le dopage d'interface.....</b>	<b>142</b>
<b>Références du chapitre 5 : .....</b>	<b>144</b>

## 5. Dopage de l'interface organique / métal

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que l'extraction des trous est facilitée par l'utilisation d'OMTs. Ces approches sont néanmoins assez classiques et ont largement été étudiées. Dans le cas du  $V_2O_5$  par voie sol-gel, nous avons observé un dopage du P3HT par le précurseur sol-gel, le tri-isopropoxyde de vanadium, comme dans l'étude réalisée par Kim et al <sup>1</sup>.

L'un des dopants le plus connu et le plus utilisé en électronique organique est le 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) (Fig. 5.1).



**Figure 5.1** : Molécule de 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ)

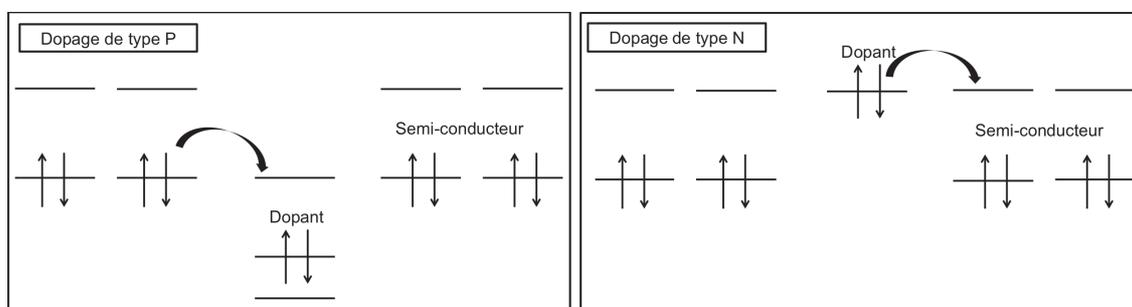
Dans ce chapitre, je vais vous présenter les résultats obtenus en utilisant ce dopant organique, déposé par sublimation sous vide ou par voie liquide à l'interface entre la couche active organique et une électrode métallique. Je vais commencer par expliquer brièvement ce qu'est le dopage, et en particulier le dopage de semi-conducteurs organiques avant de présenter l'approche choisie et les résultats obtenus.

### 5.1. Le dopage des matériaux organiques

Le dopage des semi-conducteurs organiques peut être comparé à celui des inorganiques. Bien qu'il existe des différences fondamentales entre ces 2 types de semi-conducteurs, dans les deux cas le dopage va résulter en l'ajout de transporteurs de charges libres <sup>2</sup>. Afin d'obtenir un dopage de type N, le dopant va injecter des électrons dans la LUMO du semi-conducteur organique. Pour un dopage de type P, des électrons sont extraits de la HOMO du semi-conducteur organique vers le dopant (Fig.5.2). Le F4TCNQ est le dopant P le plus utilisé car il possède une LUMO assez basse (-5,2 eV) <sup>4</sup>, ce qui lui permet de pouvoir être un accepteur pour un grand nombre de semi-conducteurs organiques.

Le dopage, en augmentant donc le nombre de porteurs de charge, va permettre de modifier les propriétés des semi-conducteurs organiques. On remarque en particulier qu'il est possible d'améliorer la conductivité des semi-conducteurs en augmentant le ratio dopant/semi-conducteur. Par exemple dans le cas du couple dopant/semi-conducteur F4TCNQ/P3HT, la conductivité croît de environ  $8.10^{-5}$  S/m pour du P3HT seul à  $10^{-3}$  S/m pour un rapport molécules de F4TCNQ/nombre de groupements thiophène de 0,01<sup>3</sup>.

Le dopage des semi-conducteurs organiques est une approche qui peut permettre d'améliorer les performances de certains dispositifs en favorisant le transport des charges. Par exemple dans un transistor à couche mince organique (OTFT) de couche active P3HT, il a été observé que le ratio  $I_{on}/I_{off}$  du transistor et la mobilité du P3HT augmentent avec l'ajout de F4TCNQ. De plus, il est possible de varier le potentiel de seuil de -6 à 40 V en variant le dopage de 0,01 à 40% massique en F4TCNQ<sup>5</sup>.

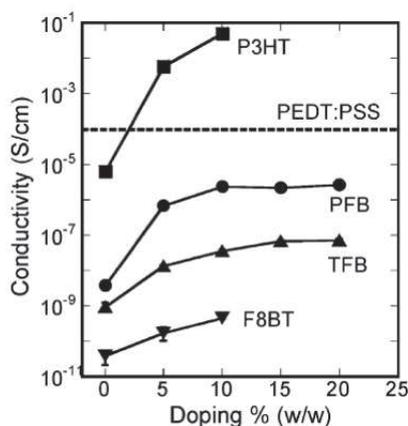


**Figure 5.2** : Représentation schématique du dopage de type P (gauche) et N (droite). (inspiré de<sup>2</sup>)

Dans le cadre des cellules photovoltaïques organiques, on rencontre peu d'exemples d'utilisations du dopage. En 2011, des chercheurs japonais montrent que l'ajout de 3% molaire de F4TCNQ dans un mélange P3HT:PC<sub>61</sub>BM diminue les performances des cellules photovoltaïques. A de plus faibles concentrations, une très légère amélioration a été observée par l'amélioration du FF de 0,32 à 0,36, et ce malgré la diminution du  $V_{OC}$  de 0,52 à près de 0,50 V<sup>6</sup>. Néanmoins lorsque le dopant est intégré dans une structure bicouche, on peut observer une amélioration des performances. Un ajout de 0,5% massique permet d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à 4%, au lieu de 3,45% pour des dispositifs non dopés<sup>7</sup>. En 2013, des chercheurs de Santa Barbara (Californie, Etats-Unis), utilisent de très faibles concentrations de F4TCNQ (1:200 et 1:500 ratio massique F4TCNQ:PCDTBT) pour doper le poly[N- 9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole (PCDTBT). Ils obtiennent ainsi des rendements de presque 8% avec une structure de type verre / ITO / PEDOT:PSS /PCDTBT:F4TCNQ - PC<sub>70</sub>BM / TiO<sub>x</sub>/ Al et un ratio 1:500 de dopant, ce qui est une amélioration de plus de 20% par rapport à une couche active non dopée. Cette amélioration est due à une hausse du photo-courant liée à une augmentation du nombre de porteurs de charge<sup>8</sup>.

## 5.2. Le dopage de l'interface par diffusion

Il est également possible d'utiliser des semi-conducteurs dopés en tant que CTT en remplacement du PEDOT:PSS. Pour cela les couches de semi-conducteurs organiques sont dopés afin d'améliorer leurs propriétés d'injection et de transport de charge. Ainsi en 2008, des chercheurs de l'Université de Cambridge ont dopé 4 polymères pi-conjugués (P3HT, PFB, TFB et F8BT) à l'aide de F4TCNQ<sup>4</sup>. Ils augmentent ainsi la conductivité de plusieurs ordres de grandeur, par exemple dans le cas du P3HT en passant de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  S/cm (Fig. 5.3). L'injection de trous est également améliorée dans tous les cas.



**Figure 5.3 :** Conductivités de film de polymère dopé avec différentes concentration de F4TCNQ (Repris de<sup>4</sup>). **PFB\***, **TFB\*\*** et **F8BT\*\*\***.

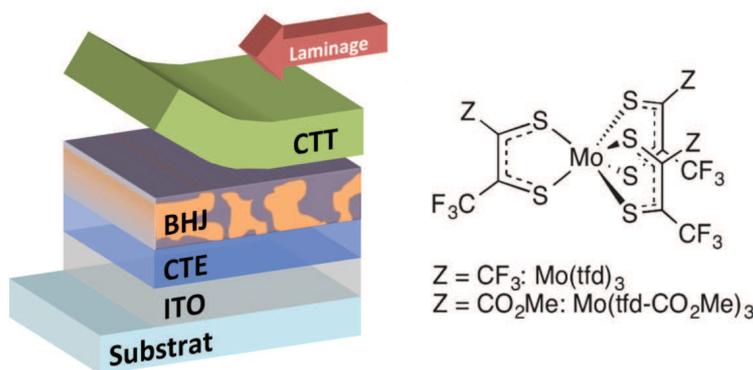
Afin de pouvoir utiliser ces couches en tant que CTT il est nécessaire de mettre au point des techniques de dépôts particulières. En effet, ces polymères étant solubles dans les mêmes solvants que ceux utilisés pour le dépôt de la couche active, il y a un problème pour un dépôt par voie liquide de couches successives.

Une solution consiste à venir laminier ces couches de polymères dopés sur une couche active. Une étude, réalisée en 2014, montre en effet qu'une couche de P3HT dopé par le  $\text{Mo}(\text{tfd}-\text{CO}_2\text{Me})_3$  (4% massique), un dérivé plus soluble du  $\text{Mo}(\text{tfd})_3$  (Fig. 5.4), laminée au dessus d'une couche active dans une structure ITO / PEIE / P3HT:PC<sub>61</sub>BM / P3HT dopé / Ag, permet d'obtenir des rendements de conversion de 2,9%, valeur similaire à ce qui est obtenu en utilisant du PEDOT:PSS en tant que CTT<sup>9</sup>.

\* Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-bis-N,N-(4-butylphenyl)-bis-N,N-phenyl-1,4-phenylenediamine)

\*\* Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene)

\*\*\* Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)



**Figure 5.4** : Laminage d'une couche de transport de trous sur la couche active d'une cellule photovoltaïque en structure inverse (gauche). Structure du dopant utilisé par Dai et al.<sup>9</sup> (droite).

Une autre méthode consiste à venir déposer le dopant au-dessus de la couche active et de le laisser s'infiltrer. C'est la méthode choisie par Kim et al.<sup>1</sup>, qui font pénétrer du triisopropoxyde de Vanadium dans une hétérojonction volumique polymère/dérivé du fullerène, méthode déjà présentée dans le chapitre 3. Le F4TCNQ, étant volatile et peu adhérent sur la plupart des matériaux, va facilement diffuser à travers les matériaux organiques<sup>10</sup>. C'est le cas par exemple lorsqu'il est utilisé dans des OLEDs, il y a diffusion au travers du  $\alpha$ -NPD, ce qui a pour effet de dégrader le dispositif. Le F4TCNQ une fois en contact avec la couche émettrice va induire des recombinaisons<sup>11,12</sup>. Comme expliqué dans le chapitre 1, un dépôt de P3HT:PC<sub>61</sub>BM en utilisant un séchage lent présente une plus forte proportion de P3HT à la surface supérieure de la couche.

Ainsi en faisant diffuser un dopant, déposé au-dessus de cette couche active, il semble possible d'obtenir une CTT, composée d'un polymère dopé, directement intégrée à l'interface entre la couche active et l'électrode métallique.

Je vais donc vous présenter dans la suite de ce chapitre les résultats obtenus en faisant diffuser le F4TCNQ déposé au-dessus d'une hétérojonction volumique.

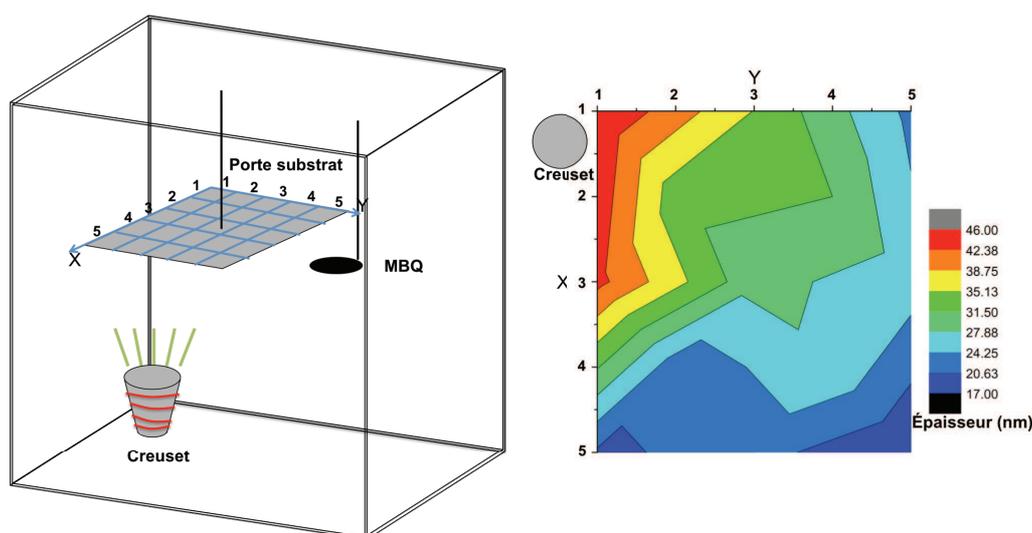
### 5.3. Dopage de l'interface organique/métal par le F4TCNQ.

Le F4TCNQ peut être déposé par évaporation sous vide, mais également en solution dans différents solvants. Il est en particulier soluble dans les alcools, solvants possédant une bonne mouillabilité sur les couches de type P3HT:PC<sub>61</sub>BM sans dissolution de cette couche active (voir chapitre 2).

#### 5.3.1. Méthodes de dépôt

##### 5.3.1.1. Evaporation du F4TCNQ

Le F4TCNQ a été évaporé sous vide à partir d'une poudre (Lumtec, LT-E208), dans un évaporateur thermique (unité de contrôle CreaPhys, CU 203). La poudre de F4TCNQ est sublimée depuis un creuset en alumine chauffée à une température comprise entre 80°C et 95°C à une pression de 10<sup>-6</sup> mBar. Le dépôt est effectué à une vitesse de 1 à 7 nm/min. L'épaisseur de la couche de F4TCNQ déposée a été mesurée a posteriori afin de vérifier l'uniformité sur l'ensemble de la chambre d'évaporation. Pour cela le F4TCNQ a été évaporé sur des lames de verre réparties sur toute la surface du support d'échantillons (Fig 5.5). La mesure de l'épaisseur de F4TCNQ, à l'aide d'un profilomètre à stylet, sur les différentes lames de verre fait apparaître une inhomogénéité importante, avec une épaisseur mesurée, allant de 46 à 17nm. L'épaisseur indiquée par la micro balance à Quartz (MBQ) est de 50nm.

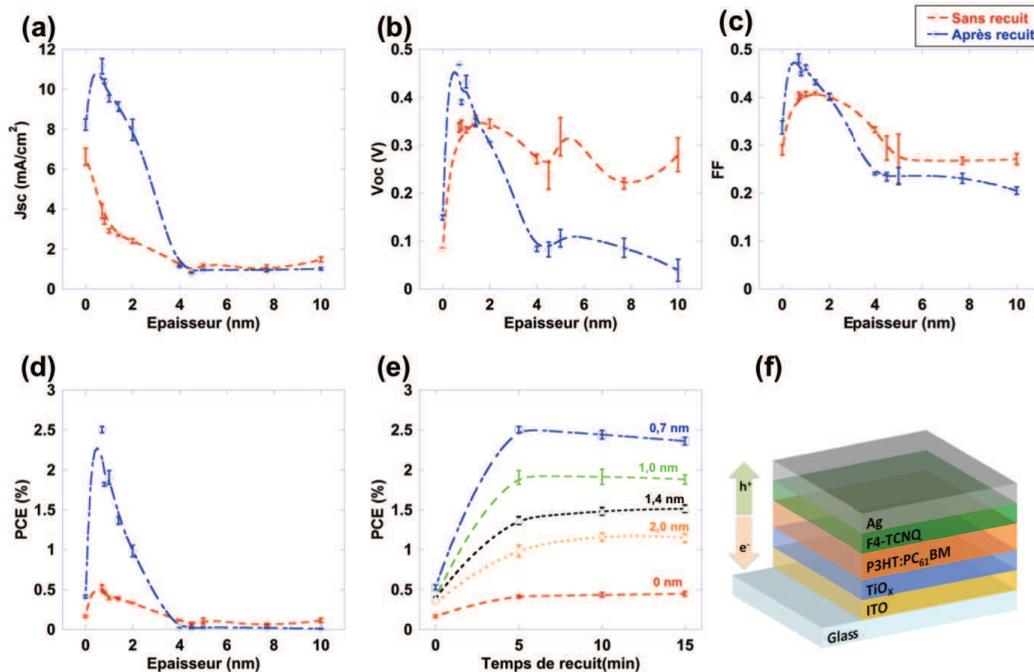


**Figure 5.5 :** Représentation schématique de la chambre d'évaporation (gauche) et épaisseur de F4TCNQ déposée en fonction du positionnement sur le porte substrat (droite). L'épaisseur mesurée par la MBQ est de 50nm.

En utilisant ces données, il est possible de contrôler l'épaisseur de F4TCNQ déposé en connaissant l'épaisseur mesurée par la MBQ et la position des échantillons dans le porte substrat.

### 5.3.1.2. Validation du dopage par diffusion du F4TCNQ

Avant de mettre au point un dépôt par voie liquide du F4TCNQ pour doper par diffusion l'interface entre la couche active et l'électrode métallique supérieure, une validation de cette méthode, en testant un dépôt par évaporation de ce matériau, a été effectuée.

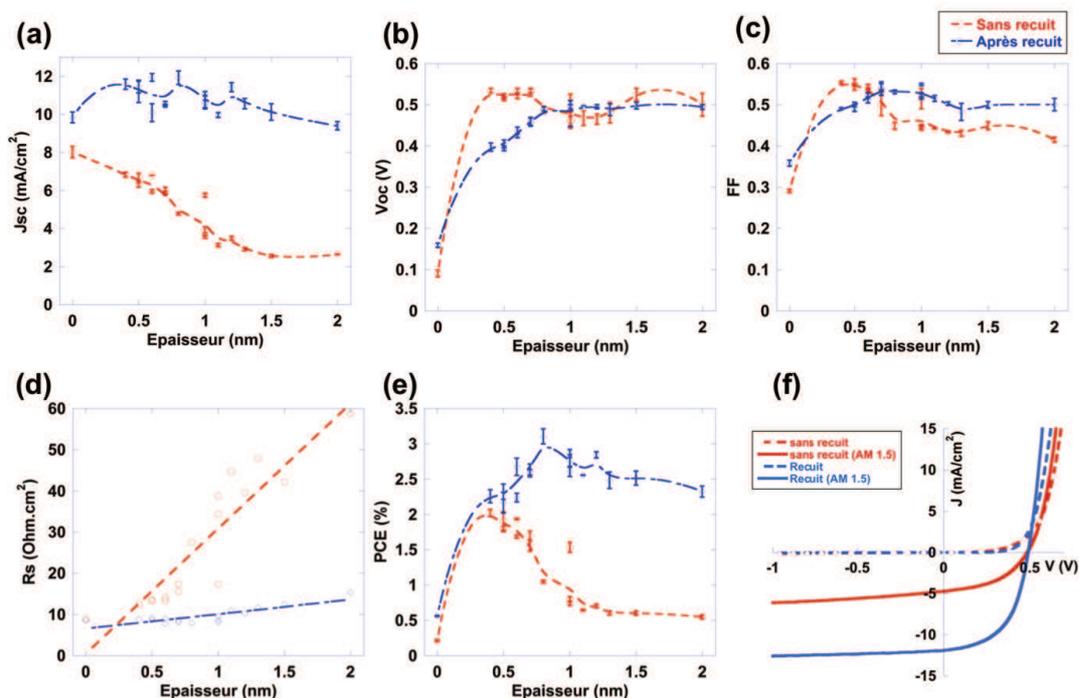


**Figure 5.6 :** Performances de dispositifs photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche de F4TCNQ (0 à 10nm) avant (rouge) et après un recuit de 5min à 100°C (bleu), (a) J<sub>sc</sub>, (b) V<sub>oc</sub>, (c) FF, (d) PCE. (e) Evolution du PCE avec le temps de recuit pour différentes épaisseurs de F4TCNQ. (f) Structure des cellules photovoltaïques réalisées.

En utilisant le profil d'épaisseur réalisé précédemment, j'ai fait varier l'épaisseur de la couche de F4TCNQ déposée à la surface de l'hétérojonction volumique P3HT:PC<sub>61</sub>BM de 0 à 10nm. Les cellules en structure inverse ainsi réalisées (Fig.5.6 (f)) ont été caractérisées avant et après un recuit du dispositif complet de 5 minutes à 100°C, sous atmosphère contrôlée en boîte à gants (N<sub>2</sub>). Les paramètres photovoltaïques des cellules obtenues sont présentés en Fig.5.6. Si le dispositif n'est pas recuit, on remarque que les performances des dispositifs sont très faibles, inférieures à 0,5% de rendement de conversion. De plus, les performances diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de F4TCNQ. Néanmoins après un recuit de 5min, on observe une forte hausse des performances lorsque l'épaisseur du film de dopant est inférieure à 4nm. Il semble donc y avoir une diffusion induite thermiquement du dopant déposé à la surface de la couche active, ce qui permet d'obtenir des rendements raisonnables (2,5% pour une couche de 0,7nm).

L'évaporation de couches plus fines de F4TCNQ (de 0 à 2nm) a été réalisée afin d'observer s'il est possible d'améliorer les performances obtenues. Des résultats comparables aux résultats précédents ont été obtenus (Fig. 5.7). Cependant les performances des dispositifs non recuits sont globalement plus élevées que lors de la manipulation précédente. Cela peut venir du fait que les dispositifs ont été testés le jour même dans la première expérience et le lendemain pour la seconde. Il est possible qu'il y ait eu une diffusion spontanée du F4TCNQ. On observe que pour de fines couches de F4TCNQ et sans recuit, les performances diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur mais sont supérieures à ce qui est obtenu en évaporant directement l'argent sur la couche organique. Le courant de court-circuit et la résistance série sont les causes de cette baisse des performances. La chute du  $J_{SC}$  (Fig. 5.7 (a)), et l'augmentation de  $R_s$  (Fig. 5.7 (d)) sont dues au fait que le F4TCNQ est isolant et les charges ont des difficultés à le traverser. Le  $V_{OC}$  (Fig. 5.7 (b)) est quant à lui peu dépendant de l'épaisseur avant recuit. Après un recuit, si l'épaisseur de F4TCNQ est trop faible, i.e. inférieure à 1nm, le  $V_{OC}$  est inférieur à celui obtenu sans recuit. Au-dessus de cette valeur il n'est pas ou peu modifié.

On observe un rendement maximum de  $3,1 \pm 0,1\%$  à une épaisseur de 0,8nm après un recuit de 5min à  $100^\circ\text{C}$  (Fig. 5.7 (e) et (f)). On obtient donc des rendements de l'ordre de 3%, ce qui est dans la moyenne de ce qui est fait en utilisant une hétérojonction volumique P3HT:PC<sub>61</sub>BM<sup>13</sup> et similaire à ce qui a été obtenu par laminage d'une couche de P3HT dopé<sup>9</sup>.



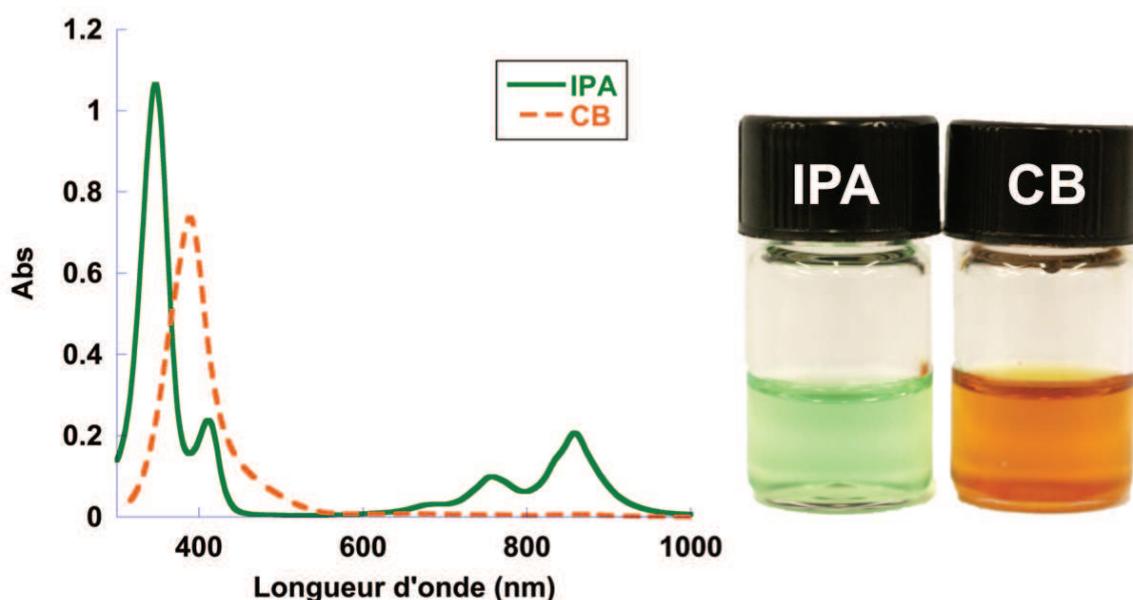
**Figure 5.7 :** Performances de dispositifs photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la couche de F4TCNQ (0 à 2nm) avant (rouge) et après un recuit de 5min à  $100^\circ\text{C}$  (bleu), (a)  $J_{SC}$ , (b)  $V_{OC}$ , (c) FF, (d)  $R_s$  et (e) PCE. (f) Courbes J-V de dispositifs photovoltaïques avec une couche de 0,8nm de F4TCNQ avant recuit (rouge) et après 5min à  $100^\circ\text{C}$  (bleu) dans le noir (pointillés) et sous éclaircissement AM 1.5 (ligne pleine).

On peut donc dire que le dopage de l'interface couche active / électrode métallique semble être une méthode efficace pour améliorer l'extraction des charges. Cela nous permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 3% lors du dépôt d'une fine couche de F4TCNQ et après une diffusion induite thermiquement.

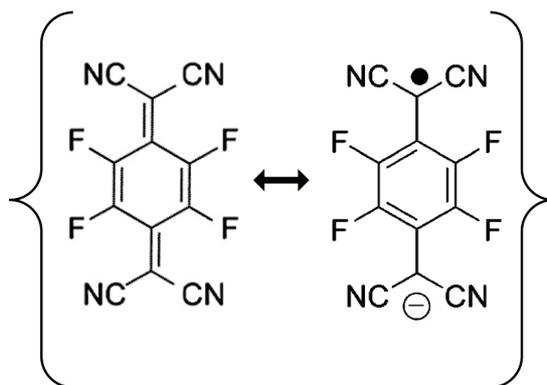
Il semble donc intéressant de voir s'il est possible d'obtenir des performances similaires en utilisant le dopant déposé par voie liquide (que l'on notera s-F4TCNQ).

### 5.3.1.3. Dépôt par voie liquide : s-F4TCNQ

Le F4TCNQ est soluble dans l'isopropanol (IPA, Aldrich, anhydre, pureté : 99,5%)<sup>14</sup> à température ambiante. Les solutions obtenues sont vertes, alors que le matériau solide est quant à lui jaune/orange. Le F4TCNQ dans du chlorobenzène (CB, Aldrich, anhydre, pureté : 99,8%) forme une solution orange. Nous avons attribué la couleur verte obtenue dans l'isopropanol à l'apparition de la forme radical-anion du F4TCNQ (Fig. 5.9)<sup>15</sup>.

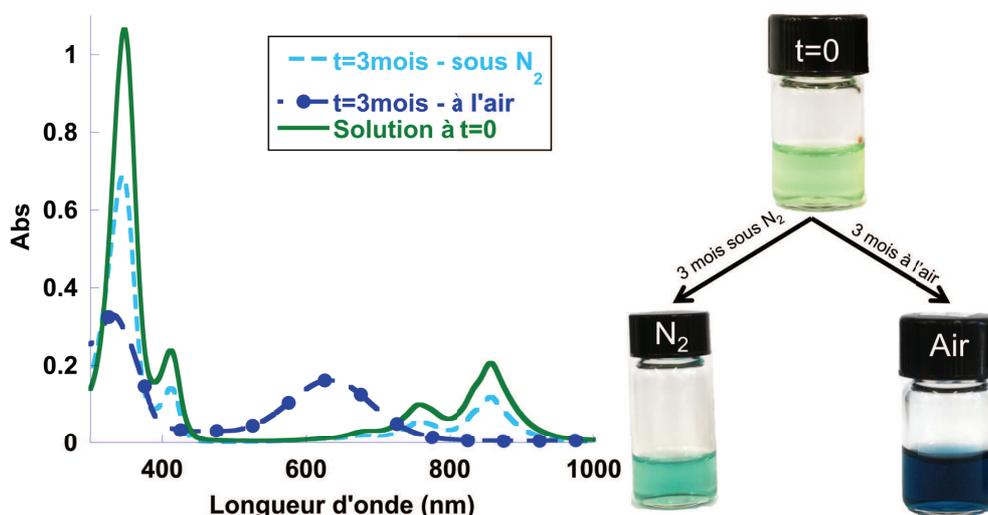


**Figure 5.8:** Spectres d'absorption UV-visible de solutions à 0,1 mg/mL en F4TCNQ dans l'isopropanol (vert) et le chlorobenzène (pointillés orange) (gauche). Photographie de solutions de F4TCNQ dans l'IPA (0,8 mg/mL) et le Chlorobenzène (1,0 mg/mL).



**Figure 5.9:** Molécule de F4TCNQ (gauche) et sa forme radical-anion (droite)

Un autre point important à noter est la stabilité des solutions de F4TCNQ. Lors d'un stockage en boîte à gants sous atmosphère contrôlée ( $N_2$ ), la solution est stable pendant au moins 3 mois, sans agitation. Néanmoins, si le stockage est effectué à l'air, les solutions de F4TCNQ dans l'IPA passent du vert au bleu (Fig. 5.10). Après une semaine, la solution a déjà commencé à changer de couleur et après 3 mois, le changement est complet. Il semble donc y avoir une réaction qui se produit en solution et qui serait activée par la présence d'air et/ou d'eau. L'apparition d'un produit bleu pourrait être due à la réaction entre le radical/anion du F4TCNQ et le solvant (IPA). Des mesures infrarouges ont été réalisées afin de caractériser les produits formés.

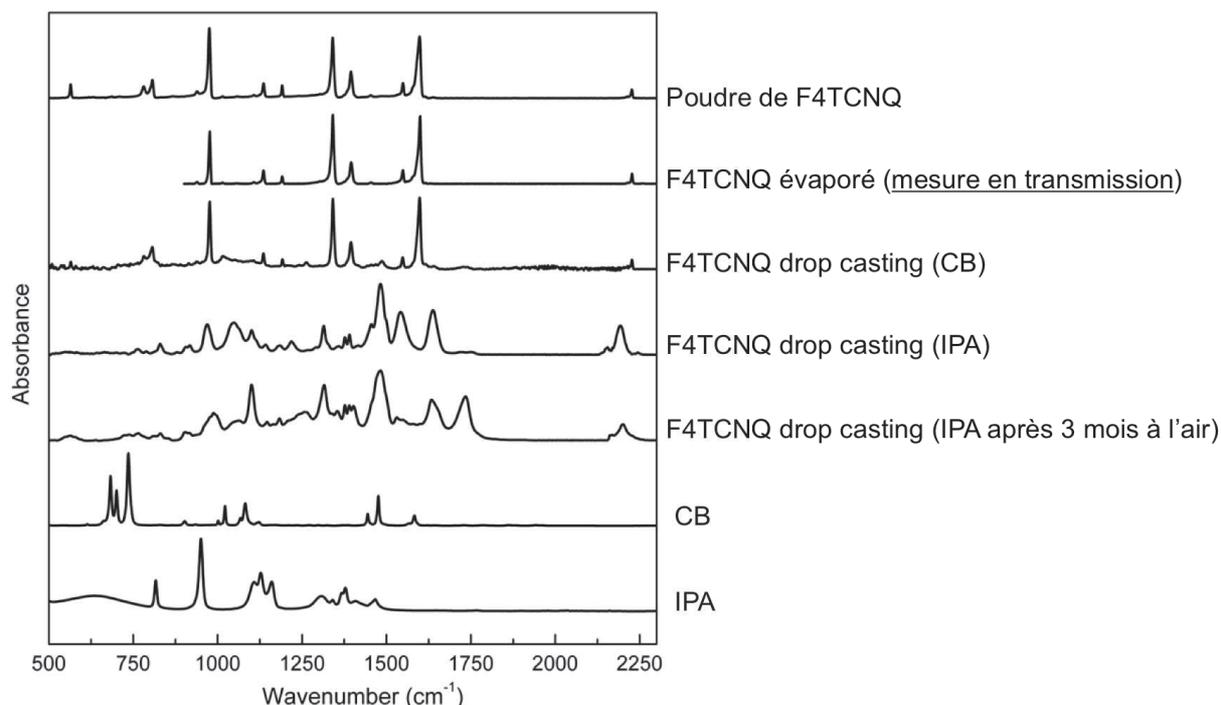


**Figure 5.10:** Spectres d'absorption UV-visible de solutions à 0,1 mg/mL en F4TCNQ dans l'isopropanol à t=0 (Vert) et après 3 mois de stockage à l'air (Bleu) ou en boîte à gant (Cyan). Photographies de solutions de F4TCNQ dans l'IPA (0,8mg/mL) avant et après stockage à l'air ou en boîte à gants.

## 5.3.2. Caractérisations

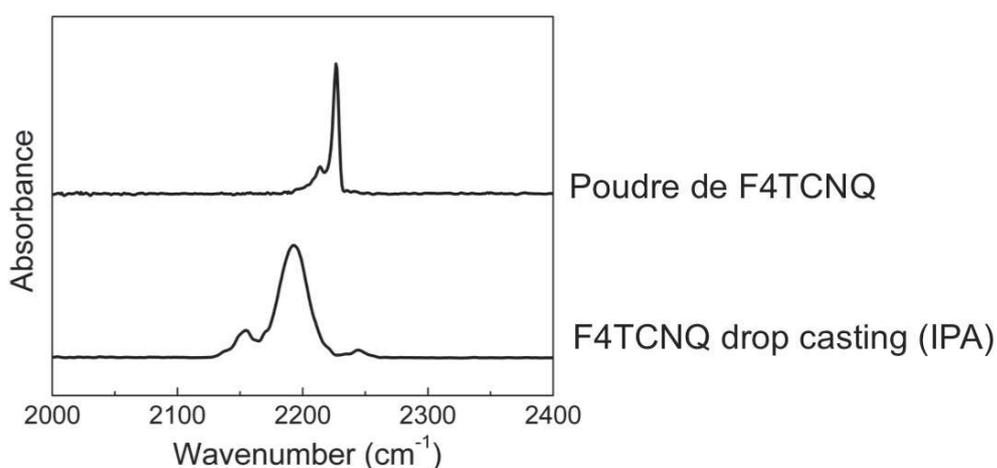
### 5.3.2.1. Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Les mesures infrarouge ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Lydie Bourgeois, à l'institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Un spectromètre Nicolet iS50 FT-IR Thermo Scientific équipé d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR : «Attenuated Total Reflectance») a été utilisé (plus de détails sur cette méthode sont donnés en annexe 3). Les spectres d'absorption dans le Moyen IR (400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 5.11) ont été obtenus par ATR (ATR diamant mono réflexion), sauf dans le cas du F4TCNQ évaporé où la méthode par transmission a été utilisée pour des raisons pratiques. En effet il était nécessaire de sublimer (dans un évaporateur sous vide) le F4TCNQ sur un support pouvant entrer dans la chambre d'évaporation, ce que ne permet pas le dispositif d'ATR. Ainsi un dépôt de 100 nm de F4TCNQ a été réalisé sur un substrat transparent en  $\text{CaF}_2$  (Eurolab). On obtient ainsi un matériau déposé dans les mêmes conditions que lors des tests réalisés en cellules solaires. Les solutions de F4TCNQ dans l'IPA ou le CB («F4TCNQ drop casting») ont été déposées directement sur le cristal d'ATR. On laisse le solvant s'évaporer et le procédé est répété jusqu'à avoir un signal satisfaisant. Les spectres infrarouge (Fig. 5.11) montrent que les dépôts par sublimation sous vide et drop casting à partir d'une solution dans le Chlorobenzène sont similaires. Le produit sublimé sous vide est le même que la poudre de F4TCNQ initiale.



**Figure 5.11:** Spectres Infrarouge (normalisés) du F4TCNQ sublimé sous vide (mesure en transmission), de la poudre commerciale de F4TCNQ et des dépôts obtenus après séchage des solutions d'IPA et de CB (ATR). Les spectres des solvants sont également présentés.

Le matériau déposé à partir d'une solution de F4TCNQ dans l'isopropanol présente quant à lui des différences avec la poudre initiale et le F4TCNQ évaporé. On remarque entre autre une modification importante des signaux situés vers  $2220\text{ cm}^{-1}$  attribués aux élongations C≡N (Fig. 5.12). Les différences observées présentent des similitudes avec celles reportées par Murata et al en 2006<sup>15</sup>. Dans cette publication, le F4TCNQ en solution dans le méthanol forme dans un premier temps un radical-anion (Fig.5.9), et dans un second temps une fonction O-R se greffe sur le carbone porteur du radical libre. Pour la solution ayant été exposée pendant 3 mois à l'air, on remarque l'apparition d'une bande vers  $1730\text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait être attribuée à une élongation C=O. Ainsi, la solution de F4TCNQ dans l'IPA, stockée dans des conditions ambiante, évolue avec le temps vers un nouveau produit.

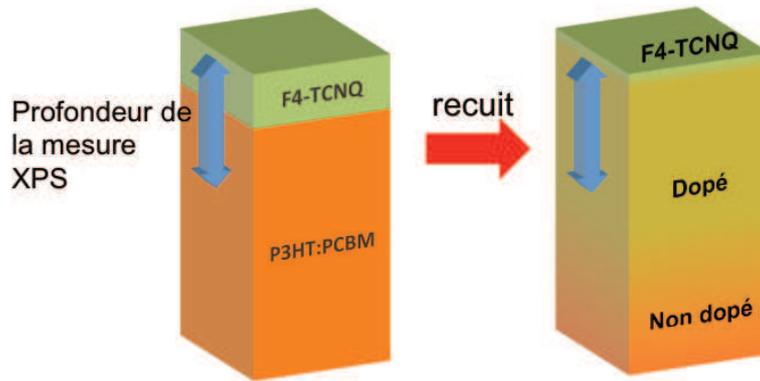


**Figure 5.12:** Spectre infrarouge (ATR) de la poudre de F4TCNQ et du dépôt obtenu après évaporation d'une solution d'IPA. Signal attribué aux élongations C≡N.

Le produit déposé à partir d'une solution d'IPA étant différent du F4TCNQ évaporé, on peut se demander s'il sera tout de même un dopant efficace du P3HT dans les cellules solaires.

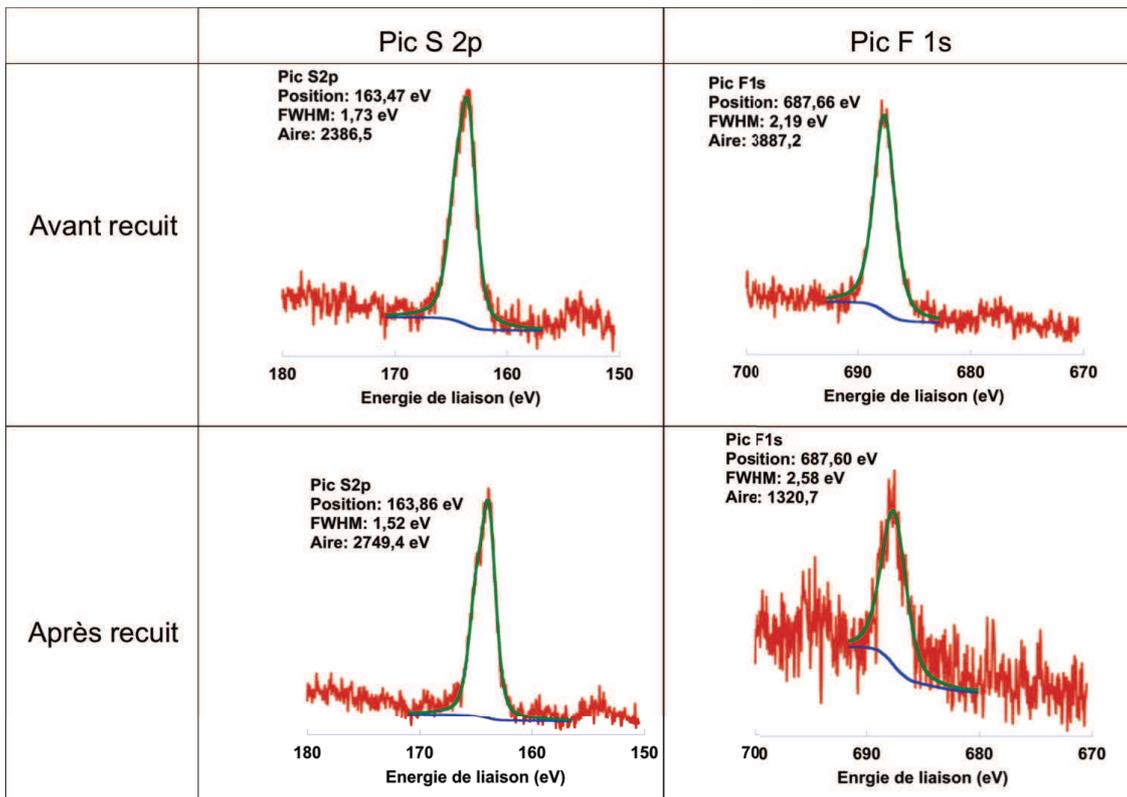
### 5.3.2.2. Preuves de la diffusion et du dopage

Des mesures XPS ont été réalisées à l'Université de Princeton sur des échantillons de type verre/ITO/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (25nm)/s-F4TCNQ. Ces mesures ont été réalisées dans le groupe du Pr. Antoine Kahn, lors d'un voyage effectué du 4 Octobre au 2 Novembre 2013 et financé par le LabEx AMADEus. Cet outil de mesure ne prend en compte que les quelques premiers nanomètres à la surface de l'échantillon (5 nm environ, Fig.5.13), ainsi on va pouvoir observer les éléments présents à la surface.



**Figure 5.13:** Représentation schématique de la diffusion du F4TCNQ dans l'hétérojonction volumique et de la profondeur de mesure de l'XPS.

Les mesures ont donc été réalisées sur un échantillon non recuit et un échantillon recuit 5min à 100°C. On ne connaît pas l'épaisseur exacte de F4TCNQ déposé mais elle est de l'ordre de 1nm. En observant le pic du F1s du Fluor provenant du dopant F4TCNQ et le pic S2p du Soufre provenant du P3HT (Fig. 5.14), il est possible d'avoir une information sur la quantité de F4TCNQ présent à la surface des échantillons en calculant le rapport Fluor/Soufre (Tableau 5.1).



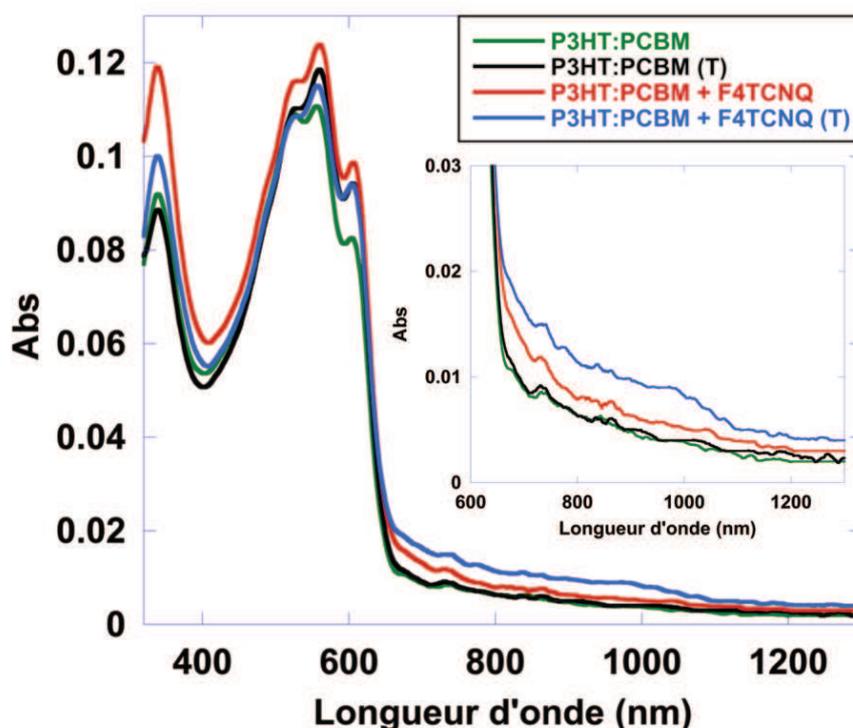
**Figure 5.14 :** Spectres XPS du pic S 2p du P3HT et F 1s du F4TCNQ mesuré à la surface des échantillons avant et après recuit.

**Tableau 5.1** : Résultats des mesures XPS

	Avant recuit	Recuit de 5min à 100°C
Aire du pic S 2p	2386	2749
Aire du pic F 1s	3887	1320
Ratio F : S	1,6 : 1	0,5 : 1
Molécule de F4TCNQ par unités thiophène	1 pour 2,5	1 pour 8

Le ratio F:S diminue avec le recuit, ce qui signifie qu'il y a moins de F4TCNQ présent à la surface de l'échantillon après un recuit de 5min à 100°C. En faisant le ratio des aires des pics F1s et S2p, et en prenant en compte qu'il y a 4 atomes de Fluor dans une molécule de dopant et 1 atome de Soufre dans une unité thiophène, on peut mesurer le nombre de molécules de dopant par unité thiophène. Il y a avant recuit, 1 molécule de F4TCNQ pour 2,5 unités thiophène et seulement 1 pour 8 après recuit (Tableau 5.1). On peut en conclure qu'il y a donc diffusion du matériau déposé à la surface dans la couche active.

Des mesures d'absorption UV-visible-proche infrarouge (PIR) ont été effectuées sur des échantillons de type verre/P3HT:PC<sub>61</sub>BM (15nm)/s-F4TCNQ (Fig. 5.15) (Spectrophotomètre UV-Vis-NIR, SHIMADZU, modèle UV-3600).



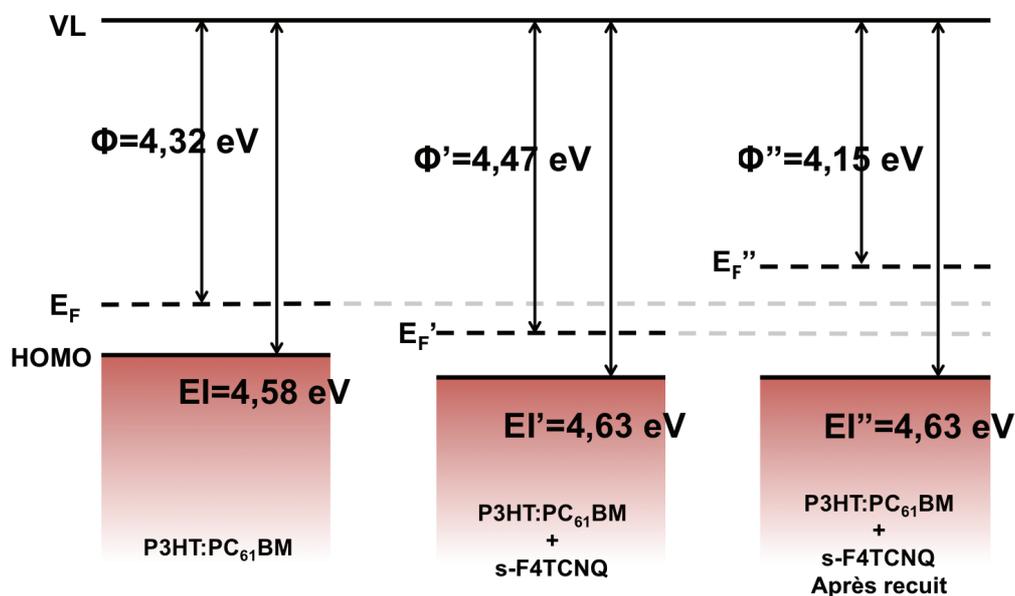
**Figure 5.15** : Spectres d'absorption UV-visible-PIR de couches de P3HT:PC<sub>61</sub>BM avant (vert) et après recuit (noir), et de couches de P3HT:PC<sub>61</sub>BM+F4TCNQ avant (rouge) et après recuit (bleu) dopées par diffusion induite thermiquement de s-F4TCNQ.

Les mesures ont été réalisées sur des couches actives très fines afin de pouvoir observer un dopage qui n'apparaîtrait que sur quelques nanomètres d'épaisseur. Lors du dépôt d'une solution à 0,3mg/mL de F4TCNQ dans l'IPA sur l'hétérojonction volumique, on peut voir l'apparition d'une faible bande à transfert de charge entre environ 650 et 1100nm significative d'un dopage du P3HT<sup>4</sup>. Cette bande est intensifiée après recuit (100°C, 5min). Il y a donc bien dopage du P3HT par le s-F4TCNQ, ce dopage est faiblement présent avant recuit car le dopant n'a pas pénétré au sein de la couche active et ne va affecter que la surface. Après recuit, et donc diffusion, le dopage est plus important car le dopant va agir plus en profondeur dans l'hétérojonction.

Le s-F4TCNQ, bien qu'étant différent chimiquement du F4TCNQ, va bien agir en tant que dopant pour le P3HT. La diffusion du dopant est induite thermiquement à une température modérée, 100°C, ce qui permet de ne pas endommager la couche active.

### 5.3.2.3. Mesure des niveaux d'énergie

Des mesures UPS ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures XPS, i.e. verre / ITO / P3HT:PC<sub>61</sub>BM / s-F4TCNQ avant et après recuit et verre / ITO / P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Ces mesures nous permettent de déterminer la position du niveau de Fermi et de la HOMO de l'interface de l'hétérojonction sans et avec dopage par le s-F4TCNQ (Fig.5.16).

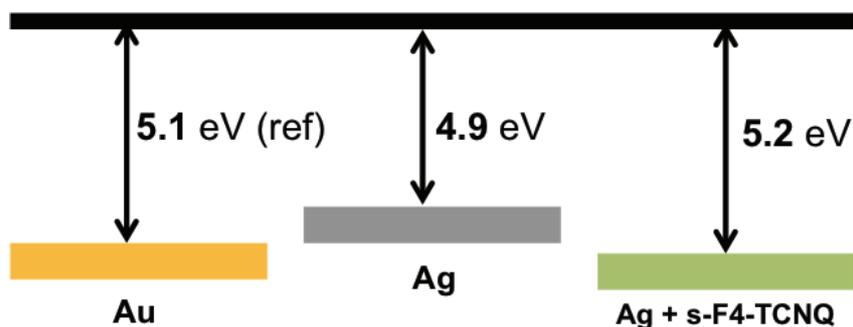


**Figure 5.16 :** Niveaux d'énergie, mesurés par UPS de couches de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT:PC<sub>61</sub>BM dopé à l'aide de s-F4TCNQ, avant et après recuit.

Le dépôt de s-F4TCNQ sur une hétérojonction P3HT:PC<sub>61</sub>BM va induire un léger décalage de la HOMO (0,05 eV) et du niveau de Fermi. La diffusion du dopant par un recuit, ne modifie pas la position de la HOMO mais elle entraîne une baisse du travail de sortie. Ici cette valeur

est diminuée de 4,32 à 4,15 eV lors du dopage et après recuit. Le fait que le travail de sortie mesuré augmente après dépôt du s-F4TCNQ et avant recuit peut être lié au fait que le travail de sortie du F4TCNQ est grand (sa valeur est plus grande que celle de sa LUMO qui est de 5,2 eV). La profondeur de mesure de l'UPS étant d'environ 10nm, si la couche de s-F4TCNQ est de l'ordre de 1nm, on peut dire que la valeur mesurée est liée à la fois à l'hétérojonction pure, au s-F4TCNQ et au semi-conducteur dopé à l'interface.

Un autre effet connu du F4TCNQ est la modification du travail de sortie des métaux <sup>16</sup>. L'argent par exemple va voir son travail de sortie augmenter d'environ 4,7 à 5,2 eV lorsqu'il est recouvert d'une couche de F4TCNQ. Dans les dispositifs photovoltaïques, le F4TCNQ et l'électrode d'argent sont en contact, ainsi il est intéressant de caractériser le travail de sortie de l'Ag avec et sans F4TCNQ. Pour cela des mesures de sonde de Kelvin ont été réalisées. Comme expliqué dans le chapitre 2,  $\Delta V_C$  est mesuré à l'aide d'une sonde de Kelvin (Besocke Delta Phi, contrôleur : Kelvin control 07 et sonde : Kelvin probe S). On calcule la valeur du travail de sortie en utilisant une surface d'or en référence. J'ai effectué des mesures sur des échantillons constitués d'une lame de verre sur laquelle a été évaporé 80 nm d'Ag. Le dépôt de F4TCNQ est réalisé ensuite par spin-coating (vitesse : 1000 tr/min, Accélération : 3 sec, durée 60 sec) d'une solution à 0,4mg/mL de F4TCNQ dans l'isopropanol.



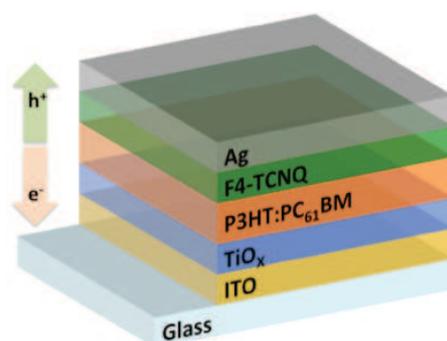
**Figure 5.17** : Représentation schématique du travail de sortie de l'Ag sans et avec modification par le s-F4TCNQ.

Le travail de sortie calculé pour l'Ag seul est de 4,9 eV, après un dépôt de s-F4TCNQ il est augmenté à 5,2 eV (Fig.5.17). Cette valeur est cohérente avec ce qui est présent dans la littérature pour une modification de ce métal par du F4TCNQ évaporé <sup>16</sup>.

Il y a donc un double effet lié à l'utilisation du F4TCNQ à l'interface hétérojonction/électrode métallique. La diffusion induite thermiquement va permettre le dopage du P3HT, il va en résulter une probable augmentation de la conductivité et une modification du travail de sortie. De plus le travail de sortie de l'électrode métallique est augmenté et va induire une plus forte polarisation interne du dispositif photovoltaïque. La combinaison de ces 2 effets devrait permettre l'amélioration de l'extraction des trous et ainsi d'améliorer les rendements de conversion.

### 5.3.3. Intégration aux cellules solaires

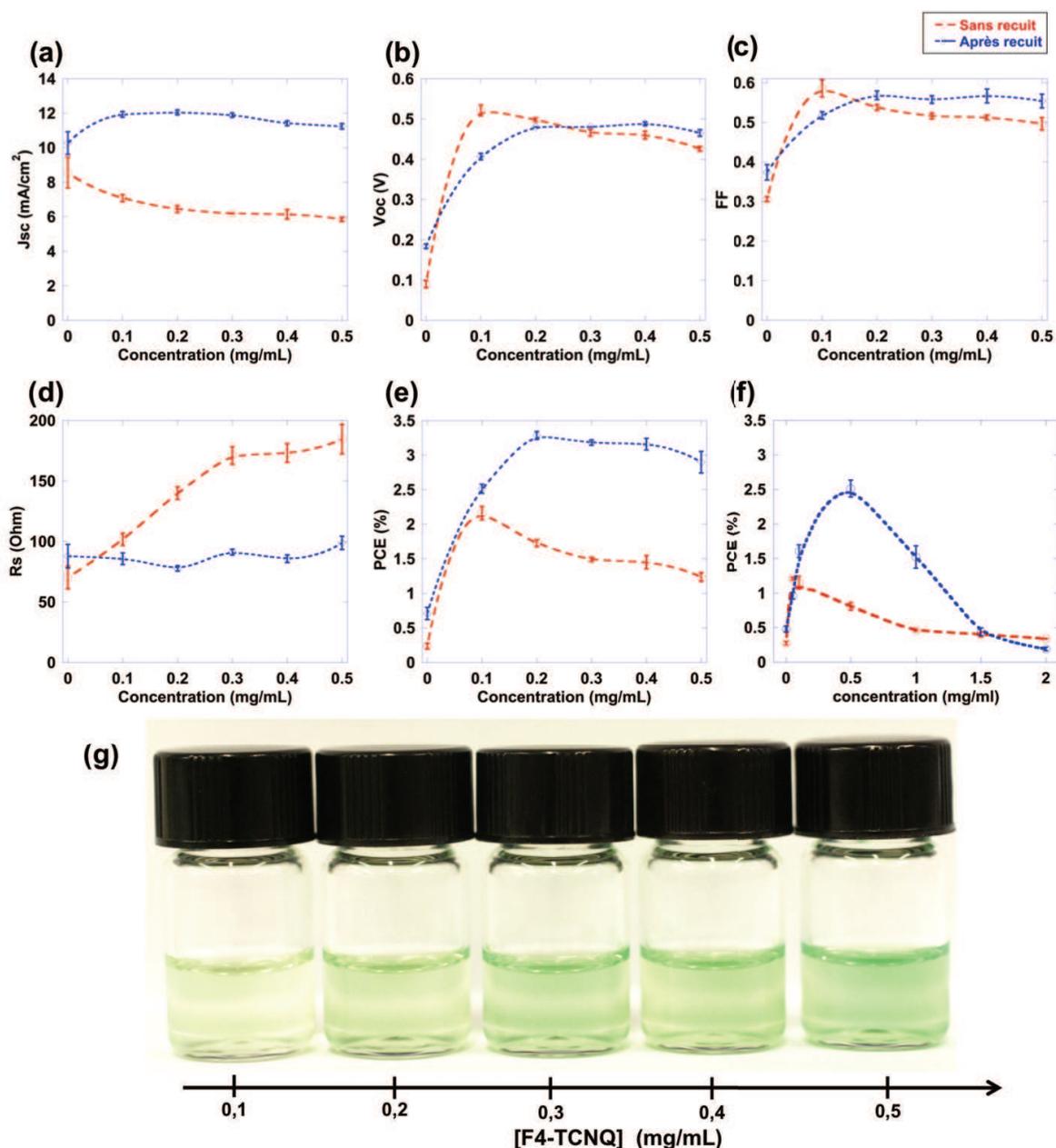
Des dispositifs photovoltaïques organiques de structure verre/ITO/TiO<sub>x</sub>/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/s-F4TCNQ/Ag ont été réalisés (Fig 5.18). Dans un premier temps j'ai fait varier la concentration en F4TCNQ de la solution déposée. Dans un second temps, l'épaisseur de la couche active a été modifiée afin de réaliser des dispositifs dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre.



**Figure 5.18** : Structure des dispositifs photovoltaïques en structure inverse avec un dopage du P3HT par diffusion induite thermiquement du F4TCNQ déposé par voie liquide.

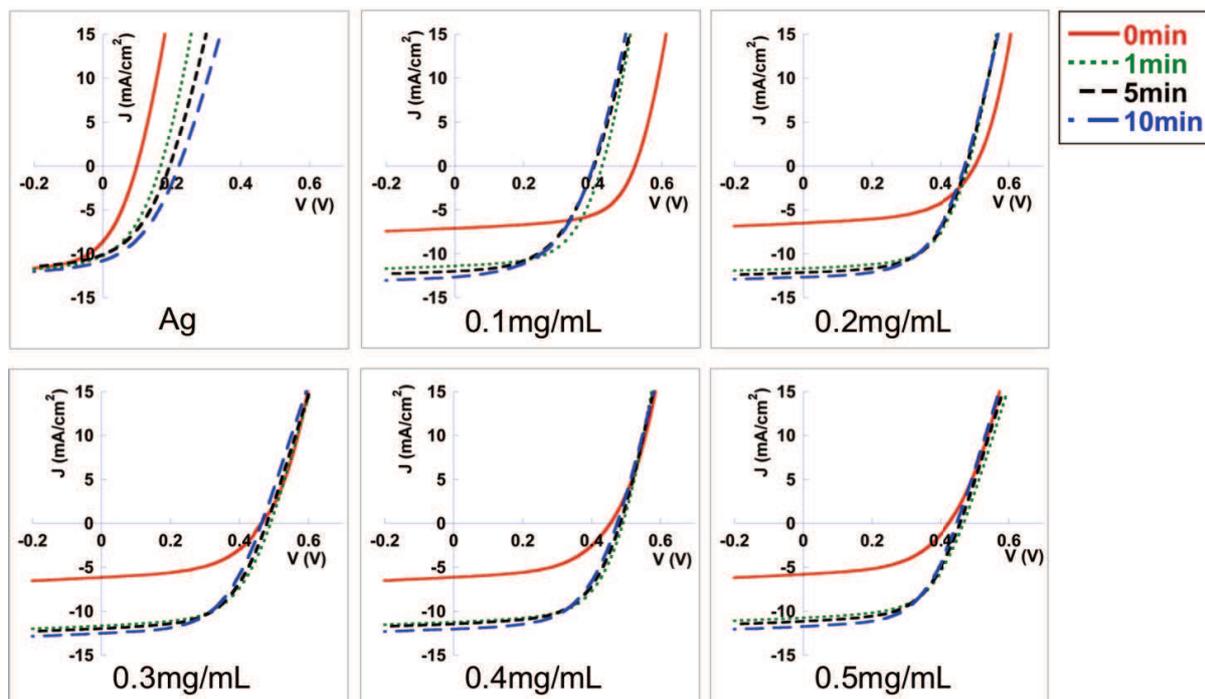
#### 5.3.3.1. Influence de la concentration de F4TCNQ (épaisseur déposée)

La concentration de la solution de F4TCNQ dans l'IPA a été variée de 0,1 à 2,0 mg/mL. L'épaisseur n'a pas été mesurée car les couches ainsi réalisées sont trop fines (de l'ordre du nanomètre). On observe, en faisant varier la concentration de la solution de F4TCNQ (Fig.5.19), le même comportement que lors d'une variation de l'épaisseur du F4TCNQ évaporé (Fig.5.7). On remarque encore une fois qu'un recuit, et donc une diffusion du dopant, améliore les performances des cellules solaires. Le  $J_{SC}$  et la  $R_S$  sont les paramètres principalement impactés par ce recuit, avec une augmentation de 8 à 12 mA/cm<sup>2</sup> pour le  $J_{SC}$  et une diminution du  $R_S$  (Fig.5.19 (a) et (d)). Un recuit réduit le  $V_{OC}$  pour une couche très fine (0,1 mg/mL), mais n'a que peu d'effet si la concentration de la solution est plus importante. Ce comportement est attribué au fait que pour une couche très fine, une fois que le dopant a diffusé, il n'y en a plus à la surface entre la couche organique et l'électrode, et donc il n'y a plus de modification possible du travail de sortie de l'Ag.



**Figure 5.19** : Performances de dispositifs photovoltaïques en fonction de la concentration de la solution de F4TCNQ (0 à 0,5 mg/mL) avant (rouge) et après un recuit de 5min à 100°C (bleu), (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d)  $R_s$  et (e) PCE. (f) PCE pour des concentrations allant de 0 à 2 mg/mL. (g) Solution de F4TCNQ dans IPA à des concentrations comprises entre 0,1 et 0,5mg/mL.

En faisant varier l'épaisseur de dopant déposé, on obtient des rendements de conversion supérieurs à 3% pour des concentrations comprises entre 0,2 et 0,4mg/mL après un recuit de 5min à 100°C du dispositif complet (sous N<sub>2</sub>). Pour des concentrations plus élevées, une baisse du rendement de conversion est observée. Cette diminution est probablement due à la présence d'une couche de F4TCNQ, isolante électrique, trop épaisse entre l'électrode et la couche photo-active (Fig. 5.19 (f)).

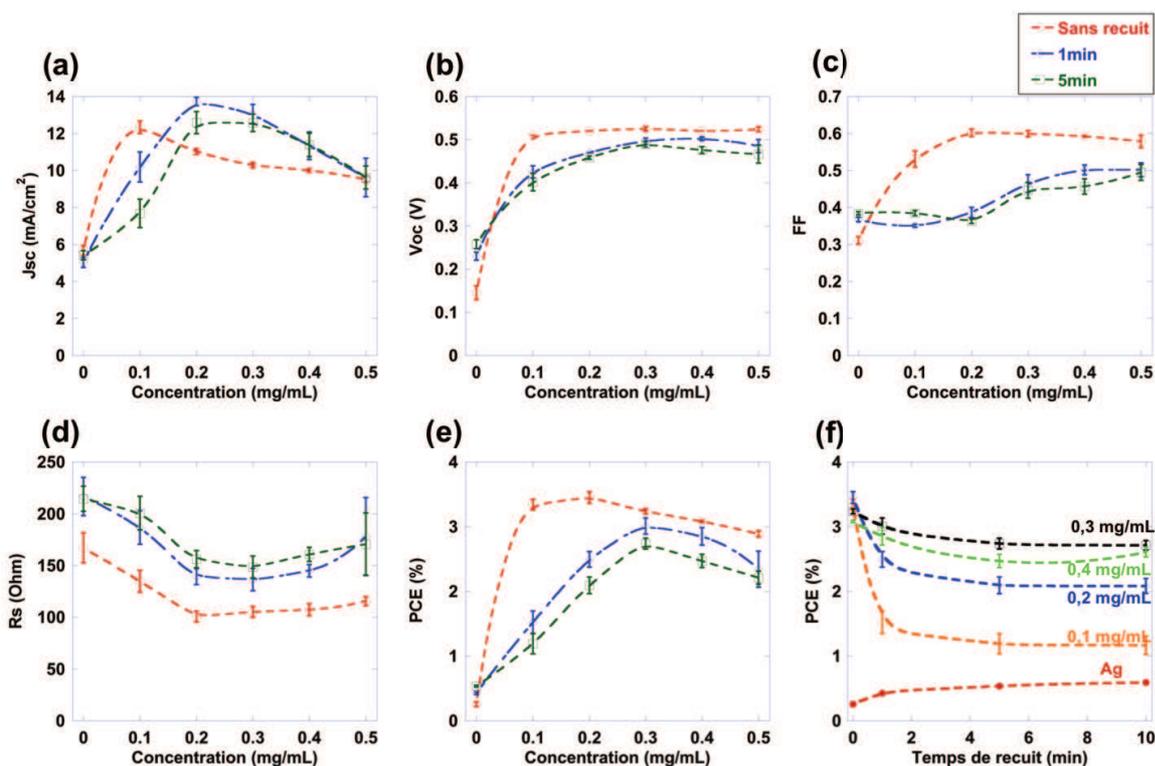


**Figure 5.20:** Courbes J-V de cellules photovoltaïques avec différentes concentrations de F4TCNQ et à différents temps de recuit sous éclairage AM 1.5.

### 5.3.3.2. Modification de l'épaisseur de la couche active

Le F4TCNQ diffusant dans la couche active, on peut se demander s'il n'est pas possible de réaliser des dispositifs avec des couches actives plus épaisses que les 50 à 300nm usuels, et donc plus facilement imprimables par Roll-to-Roll. En effet, le dopant en diffusant permettrait d'avoir une couche de polymère semi-conducteur dopé et donc possédant une bonne conductivité pour extraire les charges en surface.

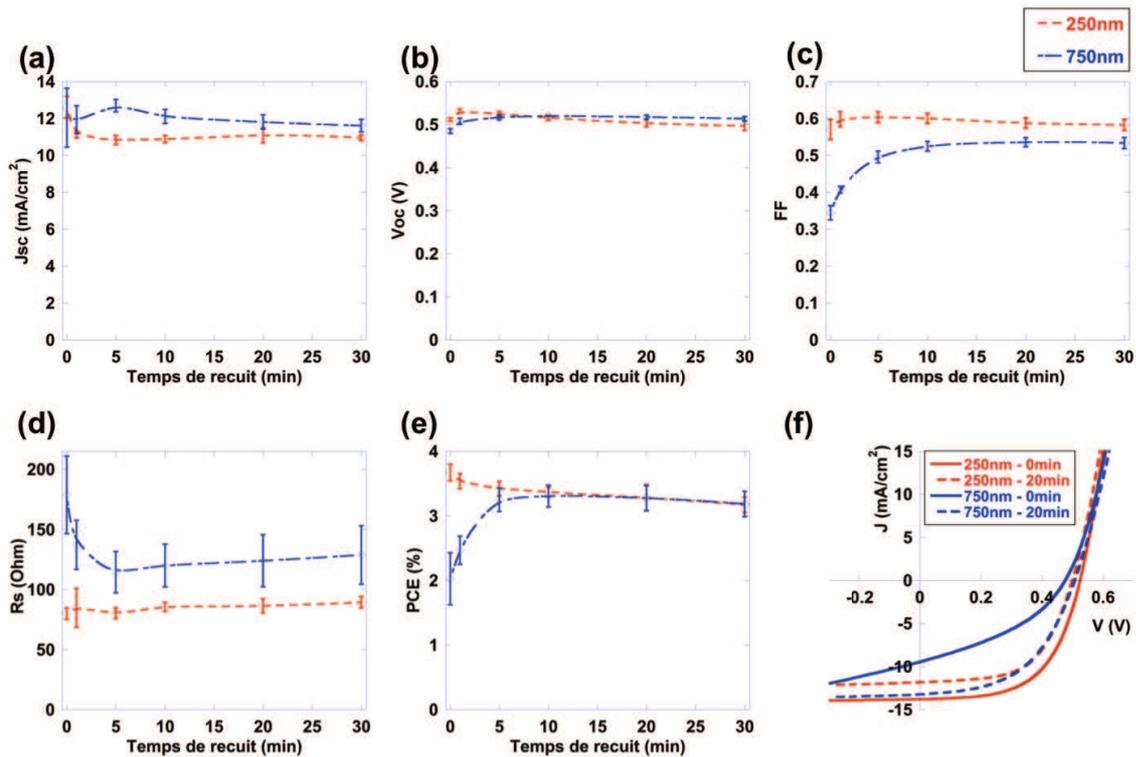
Ainsi j'ai réalisé des dispositifs avec une couche active de 750nm (au lieu de 250nm pour une couche classique), en utilisant une solution à 40mg/mL de P3HT et 40mg/mL en PC<sub>61</sub>BM. La solution est déposée par spin-coating (vitesse : 1000 tr/min, accélération : 3sec, temps : 35 à 45 sec) puis est laissée sécher lentement dans des boîtes de Petri fermées pour permettre l'organisation des nano-domaines (solvent annealing). En faisant également varier la concentration de la solution de F4TCNQ on obtient des résultats très différents de ceux obtenus avec une couche active de 250nm (Fig. 5.21). En effet dans le cas où la couche active est épaisse (750nm), un recuit ne va pas améliorer les performances des dispositifs. La forte baisse du facteur de forme observé après uniquement 1min à 100°C (Fig.5.21 (c)) en est la principale cause. L'amélioration, par un recuit, du  $J_{sc}$  pour des concentrations supérieures ou égales à 0,2 mg/mL n'est pas suffisante pour compenser ce phénomène.



**Figure 5.21 :** Performances de dispositifs photovoltaïques en fonction de la concentration de la solution de F4TCNQ (0 à 0,5 mg/mL) avant (rouge), après 1min (bleu) et après 5min (vert) d'un recuit à 100°C , (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d)  $R_s$  et (e) PCE. (f) PCE en fonction du temps de recuit.

Néanmoins les dispositifs n'ayant pas subi de recuit présentent des résultats étonnamment satisfaisants, avec un rendement de conversion de près de 3,5% pour une concentration en F4TCNQ de 0,2mg/mL (Fig. 5.21 (e)). Cela est dû à des valeurs de facteur de forme élevées, de l'ordre de 0,60. Si on s'intéresse à la résistance série, on remarque que pour les cas d'une couche active de 250 nm l'ajout d'une couche de F4TCNQ induit une augmentation de la résistance alors qu'elle est réduite dans le cas d'une couche active de 750nm.

Afin de mieux comprendre les résultats précédents, j'ai réalisé des dispositifs en utilisant le MoO<sub>3</sub> (10nm évaporé sous vide) comme CTT dans des dispositifs similaires, i.e. couche active de 750nm et dans des dispositifs standards (couche active de 250nm). Les résultats sont présentés en Figure 5.22. On peut voir que les performances d'un dispositif classique (250nm de couche active + 10nm de MoO<sub>3</sub>) sont peu impactées par un recuit à 100°C, malgré une légère baisse du  $J_{sc}$  observée dans les 5 premières minutes de recuit (Fig. 5.22 (a)). Dans le cas d'un dispositif photovoltaïque avec une couche active épaisse (750nm), les performances initiales sont faibles (environ 2%), à cause d'un faible FF ( $0,34 \pm 0,02$ ) (Fig. 5.22 (c)). On peut expliquer cette faible valeur par la forte résistance série ( $178 \pm 32$  Ohm). Cette valeur diminue lors d'un recuit du dispositif ce qui permet l'amélioration du facteur de forme ( $0,53 \pm 0,02$ ).

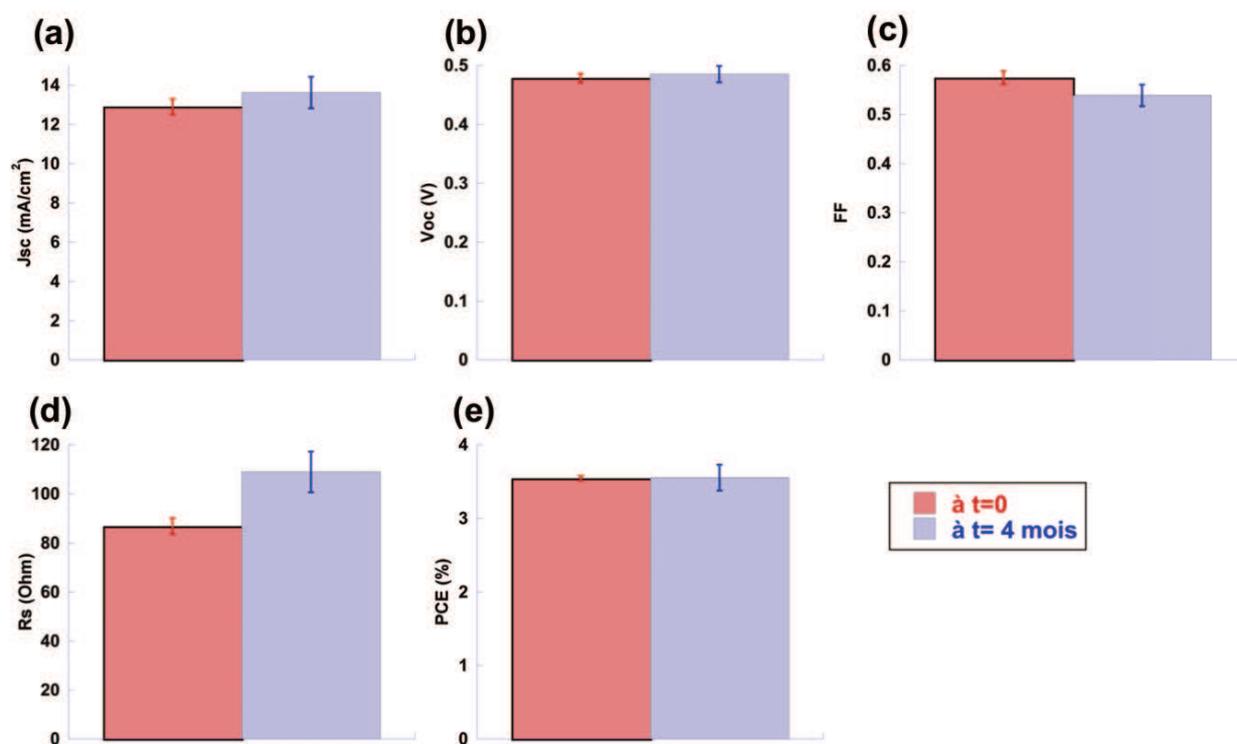


**Figure 5.22** : Performances de dispositifs photovoltaïques avec 10nm de MoO<sub>3</sub> comme CTT en fonction du temps de recuit (100°C) avec une couche active de 250nm (rouge) et 750nm (bleu), (a)  $J_{SC}$ , (b)  $V_{OC}$ , (c) FF, (d)  $R_s$  et (e) PCE. (f) Courbes J/V, dispositif avec une couche active de 250nm (rouge) et 750nm (bleu), sans recuit (ligne pleine), et après 20min de recuit (pointillé), sous illumination AM 1.5.

L'amélioration des dispositifs peut être due à un meilleur contact entre la couche organique et le MoO<sub>3</sub> après un recuit et/ou à la diffusion de l'oxyde dans la couche active. Néanmoins on ne peut pas en tirer d'informations permettant d'expliquer la baisse des performances observées lors du recuit de cellules épaisses avec s-F4TCNQ. La baisse des performances lors du recuit des cellules épaisses avec dépôt de dopants pourrait être due à une plus grande porosité, qui induirait une diffusion par infiltration du dopant<sup>1</sup>. Cette porosité pourrait être liée à une ségrégation de phase plus importante lors du séchage lent (solvent annealing), ainsi la partie supérieure de l'hétérojonction volumique ne serait composée que d'une matrice de P3HT. Un recuit ferait ainsi pénétrer le dopant trop en profondeur réduisant ainsi les performances des dispositifs.

#### 5.4. Conclusion sur le dopage d'interface

J'ai ainsi réalisé des dispositifs photovoltaïques utilisant un dopage du P3HT à l'interface organique/métal. Ce dopage est réalisé par diffusion induite thermiquement de F4TCNQ déposé par voie liquide au-dessus de la couche active. La couche active réalisée par la méthode du « solvant annealing », induisant une plus forte proportion en P3HT à la surface nous permet d'obtenir de bonnes performances. Ainsi en utilisant un dépôt de F4TCNQ à une concentration optimisée (0,2 à 0,4 mg/mL), et en effectuant un recuit à température modérée (100°C) pendant 5 minutes, des cellules photovoltaïques avec des rendements de presque 3,5% ont été obtenues. Ces rendements sont dans la moyenne de ce qui est obtenu classiquement dans notre laboratoire en utilisant le MoO<sub>3</sub> évaporé comme couche de transport de trous. Des dispositifs possédant une couche active épaisse (750nm au lieu de 250nm) ont également été réalisés. En utilisant le s-F4TCNQ pour doper l'interface, des rendements de conversion également de l'ordre de 3,5% ont été obtenus, mais dans ce cas il n'est pas nécessaire d'effectuer de recuit. Cette différence est attribuée à une possible modification de la porosité des couches de P3HT:PC<sub>61</sub>BM de 250 et 750nm.



**Figure 5.23** : Performances de dispositifs photovoltaïques avec un dopage de l'interface par s-F4TCNQ (0,2 mg/mL, recuit 10min à 100°C) à t=0 (rouge), et après 4 mois en boîte à gants (N<sub>2</sub>) (bleu) (a)  $J_{sc}$ , (b)  $V_{oc}$ , (c) FF, (d)  $R_s$  et (e) PCE.

Je n'ai pas réalisé de tests de vieillissement à l'air de ces dispositifs photovoltaïques par manque de temps. Néanmoins, les dispositifs (couche active classique) stockés en boîte à gants sont stables. En effet un dispositif (s-F4TCNQ 0,2mg/mL, recuit 10min à 100°C) après 4 mois de stockage présente les mêmes rendements de conversion de l'ordre de 3,5% (Fig. 5.23 (e)). Les différents paramètres ( $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF,  $R_s$ ) sont peu modifiés par un stockage en boîte à gants, ce qui signifie que le dopant ne diffuse que de façon négligeable en l'absence d'énergie thermique.

Des tests ont également été réalisés en utilisant des polymères à faible bande interdite permettant d'atteindre de plus hauts rendements (PTB7, PCDTBT). Néanmoins les performances obtenues en utilisant cette approche de dopage par diffusion n'ont pas été satisfaisantes. On peut attribuer cela au fait qu'il n'y a pas la même ségrégation de phase (plus forte proportion de polymère à la surface) lors du dépôt d'hétérojonctions volumiques avec ces matériaux. Il est également possible que le dopant en voie liquide (s-F4TCNQ) ne puisse pas permettre le dopage de ces polymères.

Le dopage par diffusion d'un dopant déposé à l'interface organique/métal est donc une approche originale et efficace dans le cas d'une couche active à base de P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Afin de l'appliquer à d'autres types de systèmes accepteur/donneur, il serait probablement nécessaire de maîtriser la ségrégation verticale au sein de l'hétérojonction ou de travailler avec des bicouches. Il serait également intéressant d'étudier l'effet d'autres dopants, plus appropriés à ces polymères.

### **Références du chapitre 5 :**

1. Kim, J. *et al.* Efficient Charge Extraction in Thick Bulk Heterojunction Solar Cells through Infiltrated Diffusion Doping. *Adv. Energy Mater.* **4**, n/a–n/a (2014).
2. Lüssem, B., Riede, M. & Leo, K. *Doping of organic semiconductors. Phys. Status Solidi* **210**, 9–43 (2013).
3. Pingel, P. & Neher, D. Comprehensive picture of p-type doping of P3HT with the molecular acceptor F4TCNQ. *Phys. Rev. B* **87**, 115209 (2013).
4. Yim, K.-H. *et al.* Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping. *Adv. Mater.* **20**, 3319–3324 (2008).
5. Ma, L. *et al.* High performance polythiophene thin-film transistors doped with very small amounts of an electron acceptor. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 063310 (2008).
6. Fujita, H., Yuan, Y. & Michinobu, T. F4TCNQ Doping of P3HT-PCBM Photovoltaic Devices.pdf. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **24**, 311–315 (2011).
7. Loiudice, A., Rizzo, A., Biasiucci, M. & Gigli, G. Bulk Heterojunction versus Diffused Bilayer: The Role of Device Geometry in Solution p-Doped Polymer-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **3**, 1908–1915 (2012).
8. Zhang, Y. *et al.* Molecular doping enhances photoconductivity in polymer bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **25**, 7038–7044 (2013).
9. Dai, A. *et al.* Enhanced Charge-Carrier Injection and Collection Via Lamination of Doped Polymer Layers p-Doped with a Solution-Processible Molybdenum Complex. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2197–2204 (2014).
10. Williams, C., Lee, S., Ferraris, J. & Zakhidov, A. A. Exciton–dopant and exciton–charge interactions in electronically doped OLEDs. *J. Lumin.* **110**, 396–406 (2004).
11. Tyagi, P., Kumar, A., Giri, L. I., Dalai, M. K. & Tuli, S. Exciton quenching by diffusion of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7',8,8'-tetra cyano quino dimethane and its consequences on joule heating and lifetime of organic light-emitting diodes. *Opt. Lett.* **38**, 3854–3857 (2013).

12. Tyagi, P., Dalai, M. K., Suman, C. K., Tuli, S. & Srivastava, R. Study of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7',8,8'- tetracyano quinodimethane diffusion in organic light emitting diodes using secondary ion mass spectroscopy. *RSC Adv.* **3**, 24553 (2013).
13. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
14. Noshu, Y., Ohno, Y., Kishimoto, S. & Mizutani, T. The effects of chemical doping with F4 TCNQ in carbon nanotube field-effect transistors studied by the transmission-line-model technique. *Nanotechnology* **18**, 415202 (2007).
15. Murata, T. & Saito, G. Properties of Reaction Products between Cytosine and F4TCNQ in MeOH: Two Hemiprotonated Cytosine Salts with F4TCNQ Radical Anion and Methoxy Adduct Anion. *Chem. Lett.* **35**, 1342–1343 (2006).
16. Rana, O. *et al.* Modification of metal-organic interface using F4TCNQ for enhanced hole injection properties in optoelectronic devices. *Phys. status solidi A* **209**, 2539–2545 (2012).

# Conclusions et Perspectives

## 6. Conclusions et Perspectives

### 6.1. Conclusions

Le développement industriel des cellules photovoltaïques organiques est en cours mais nécessite encore des efforts de recherche et développement. Ainsi, un des points importants est la mise en place des procédés de dépôts par voie liquide des différents matériaux composant une cellule photovoltaïque organique. C'est ce qui conduira à l'impression de modules photovoltaïques organiques à grandes surfaces, et amènera leur commercialisation. Les cellules photovoltaïques organiques sont basées sur une couche photo-active organique (ex : P3HT:PC<sub>61</sub>BM) avec de part et d'autre des électrodes permettant de récupérer le courant généré. Afin d'améliorer le passage des charges de la couche organique aux électrodes, des couches interfaciales peuvent être intercalées. Dans le cadre de ma thèse, j'ai concentré mes efforts sur les couches de transport de trous. Cette couche peut être constituée des matériaux organiques, comme le PEDOT:PSS, mais également inorganiques comme les oxydes de métaux de transition (OMT). Le PEDOT:PSS montre des limites, spécialement en terme de stabilité, de par son caractère acide et hygroscopique. Les OMT sont depuis près de 10 ans employés comme alternatives, mais bien souvent ils sont déposés en utilisant une technique incompatible avec une production à grande échelle : l'évaporation sous vide. Leur dépôt par voie liquide est également envisageable, en utilisant des dispersions de nanoparticules ou à partir de précurseur (ex : sol-gel). Cependant, il y a de nombreux paramètres à prendre compte lors du dépôt par voie liquide de ces couches, en effet le choix du solvant sera important afin de réaliser des films homogènes (mouillabilité), et ne pas endommager la couche inférieure (orthogonalité des solvants). Le recuit de ces couches sera également un point important, il peut conduire à une détérioration des couches sous jacentes. Il a par exemple été montré qu'une hétérojonction volumique P3HT:PC<sub>61</sub>BM était instable thermiquement. Ainsi il sera nécessaire de travailler avec des recuits doux ou de trouver des surfaces de dépôt stables.

Dans le cadre de ma thèse, trois approches ont été envisagées. Les deux premières basées sur l'utilisation d'OMT, dans un premier temps de type N puis de type P. La troisième approche est plus originale, il s'agit du dopage de l'interface organique/métal par diffusion d'un dopant déposé par voie liquide.

### 6.1.1. Oxydes de Tungstène et de Vanadium

Les oxydes de Tungstène et de Vanadium,  $WO_3$  et  $V_2O_5$ , ont été déposés, à partir de solutions de précurseurs dans l'isopropanol, au dessus d'une hétérojonction volumique P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Les oxydes ainsi obtenus, s- $WO_x$  et s- $VO_x$ , présentent une sous-stœchiométrie comme attendue pour des matériaux déposés par voie liquide. Cela induit des différences au niveau de leurs propriétés électroniques, ce qui permet une bonne extraction des trous générés dans la couche photo-active vers l'électrode supérieure d'argent.

L'oxyde de tungstène a été déposé selon un procédé sol-gel à partir d'ethoxyde de tungstène. La couche, d'une trentaine de nanomètres, déposée au dessus de la couche active ne nécessite aucun traitement pour atteindre ses performances optimales lors de son intégration à des cellules photovoltaïques. Les rendements de conversion obtenus sont de 3,5%, ce qui est similaire à ceux obtenus avec les cellules classiques utilisées à l'IMS ( $MoO_3$  évaporé).

L'oxyde de Vanadium est déposé à partir d'une solution de triisopropoxyde de Vanadium (TipV). Des études avaient déjà démontré l'efficacité des couches réalisées à l'aide de ce précurseur. De plus, il a été montré que le TipV était un dopant pour le P3HT. Ainsi il est probable qu'il y ait un effet combiné du dopage du polymère à l'interface, ce qui permet la formation de chemins de conduction, et de la formation d'une couche d'oxyde de vanadium permettant d'extraire les trous. Il est possible, en faisant varier la concentration de la solution de précurseur, d'obtenir des rendements de conversion de 3,5% après un recuit à une température modérée de 100°C. Les dispositifs réalisés en utilisant ce matériau d'interface présentent une bonne stabilité, lors d'un stockage dans le noir et atmosphère ambiante. Après 2 mois de stockage, les dispositifs ont toujours plus de 60% du rendement de conversion initial.

En utilisant ces deux OMT déposés par voie liquide, il a été possible d'obtenir sans recuit ou avec un recuit doux, des dispositifs photovoltaïques présentant des rendements de conversion similaires à ce qui est obtenu avec les dispositifs de références ( $MoO_3$  évaporé).

### 6.1.2. Oxyde de Cobalt

L'oxyde de cobalt est un OMT qui n'a jamais été utilisé en tant que couche de transport de trous dans des cellules photovoltaïques organiques. Dans le chapitre 4, un dépôt du  $Co_3O_4$  déposé par deux méthodes a été présenté. Dans un premier temps il est formé par électrodéposition, l'oxyde de cobalt ainsi formé n'a pas été intégré à des dispositifs photovoltaïques pour des raisons techniques. En effet, on ne peut le déposer que sur une l'électrode d'ITO, et le film ainsi réalisé ne présente pas une bonne adhésion. Dans un second temps un dépôt de cet oxyde via la décomposition thermique d'un précurseur, le

nitrate de cobalt, a été réalisé. Un recuit à 200°C est nécessaire afin de réaliser la décomposition. Ainsi de par la faible stabilité thermique du couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM, il est nécessaire de réaliser le dépôt sur l'électrode d'ITO. L'oxyde formé a été caractérisé par UPS et IPES à l'Université de Princeton, dans le groupe du Pr Antoine Kahn. Son travail de sortie est de 5,2 eV, sa bande de conduction commence à 4,5 eV et sa bande de valence à 5,8 eV. Cela en fait un oxyde de type P présentant des niveaux d'énergie cohérents avec l'extraction de trous, mais il n'y aura pas de blocage des électrons. Son intégration dans des cellules photovoltaïques en structure directe a permis d'obtenir des rendements de conversion de 2,8%. Cette valeur est limitée par la forte absorption de ce matériau (bande interdite de 1,3eV), il est donc nécessaire d'envisager d'autres approches pour son utilisation, comme un dépôt sur la couche active en structure inverse ou l'utilisation d'une électrode métallique transparente. Dans le premier cas, il est nécessaire de trouver une couche active stable à 200°C, dans le second cas, l'utilisation d'une fine électrode d'Ag par laquelle le dispositif serait éclairée peut être envisagée (voir perspectives).

### 6.1.3. Dopage par diffusion du F4TCNQ déposé par voie liquide

Finalement une approche innovante a été mise en œuvre afin de permettre l'extraction des trous : un dopage du polymère à l'interface couche active/électrode métallique. Un dopant, le F4TCNQ est déposé par voie liquide au dessus de la couche active, et après un recuit à température modérée (100°C) va diffuser au sein de la couche active et doper le P3HT. La diffusion a été montrée par mesures XPS et le dopage par l'apparition d'une bande de transfert de charge visible sur les spectres d'absorptions UV-visible-PIR. Dans un premier temps, des cellules ont été réalisées en sublimant, sous vide, le F4TCNQ. Cela a permis de valider cette approche et des rendements de près de 3% ont été atteints après recuit à 100°C pendant 5 minutes, pour une couche de F4TCNQ de 0,8nm d'épaisseur. Le F4TCNQ en solution dans l'isopropanol forme un autre composé, comme l'ont montré les mesures d'absorption infrarouge. Néanmoins, le dépôt par voie liquide du F4TCNQ en solution dans l'IPA, permet d'obtenir, après diffusion induite thermiquement (100°C, 5min), des rendements de conversion de 3,3%. Des dispositifs, basés sur des couches actives P3HT:PC<sub>61</sub>BM épaisses (750nm) ont été réalisés. Dans ce cas, des rendements de près de 3,5% ont été obtenus, mais sans qu'aucun recuit n'ait été effectué. Un recuit diminue dans ce cas les performances des dispositifs photovoltaïques. La différence observée par rapport au cas des couches actives classiques n'a pas été clairement expliquée, mais pourrait être due à une différence de porosité de l'hétérojonction volumique.

Il a donc été possible, en utilisant des couches actives, à base de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, de 250 et 750nm d'épaisseur, d'obtenir des rendements de conversion proches de ceux qui peuvent être obtenue en utilisant le MoO<sub>3</sub> évaporé, couche de transport de trous couramment utilisée à l'IMS.

## 6.2. Perspectives

Dans tout les cas, les solutions proposées ont permis une amélioration de l'extraction de trous et donc des rendements de conversion par rapport à des dispositifs sans couche d'interface. Dans le cas de la seconde approche, il serait intéressant de voir si les solutions proposées (cellules avec couches actives stables à 200°C et cellules avec électrode supérieure transparente) permettent d'obtenir de bonnes performances en contournant le problème lié à l'absorption lumineuse de l'oxyde de Cobalt. Des tests seront réalisés durant le mois d'Octobre 2014 afin de vérifier ces approches.

Dans le cas du F4TCNQ, il est nécessaire de trouver des explications aux différences observées entre couches actives normale (250nm) et épaisse (750nm). Pour cela il serait intéressant de comparer la porosité des deux couches par tomographie et les surfaces par AFM. Il serait également intéressant de mesurer la longueur de diffusion du dopant. Des tests ont été réalisés par spectroscopie d'électrons Auger mais cette technique n'est pas assez sensible pour détecter les faibles proportions de F4TCNQ (détection de l'atome de Fluor).

Dans tous les cas après avoir mis au point des encres qui permettent d'obtenir des rendements satisfaisants, il faut maintenant envisager d'utiliser les approches mises au point dans ma thèse pour réaliser des modules photovoltaïques imprimés. Le projet ISOCEL, qui regroupe des laboratoires de recherche et des industriels français, a pour objectif la réalisation de tels modules.



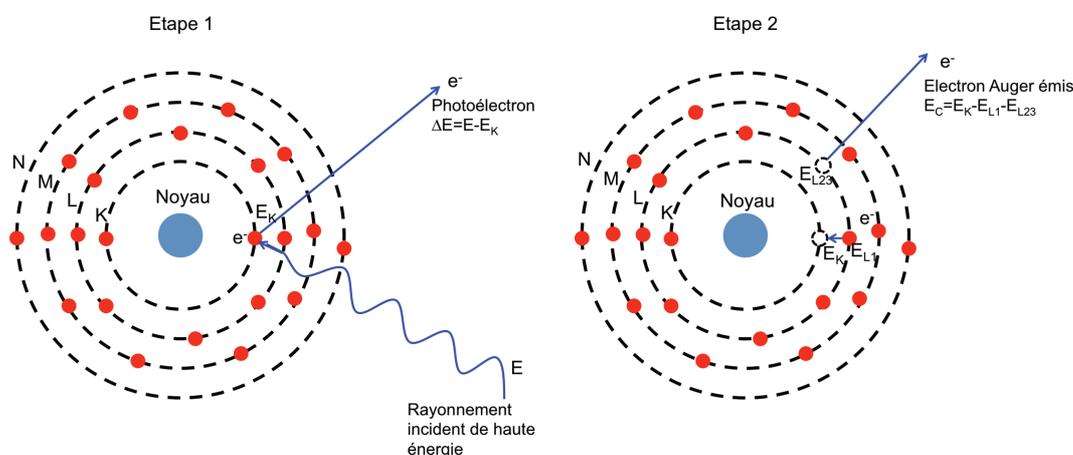
# Annexes

## Annexe 1: Spectroscopie des électrons Auger (AES : « Auger Electron Spectroscopy »)

Les notions ci-dessous sont issues du dossier technique :

*Spectroscopie Auger – Principe et performances en sonde fixe, par le Professeur J. Cazaux. Disponible sur [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)*

Le mécanisme Auger concerne tous les éléments chimiques composés d'au moins 3 électrons. En effet c'est un processus qui va impliquer 3 électrons (Fig.A1.1). Un faisceau de particules incidentes (rayon X, électron, ion), d'énergie suffisamment élevée  $E$ , arrache un électron atomique initialement lié avec une énergie  $E_K$ . Cet électron est émis sous la forme d'un photoélectron d'énergie  $\Delta E = E - E_K$ . La lacune électronique qui en résulte est comblée par un électron d'un niveau électronique supérieur d'énergie  $E_{L1}$ . L'énergie ainsi dégagée peut permettre l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu = E_K - E_{L1}$ . Il y a également une probabilité que l'énergie récupérée soit transférée spontanément (en environ 1 femtoseconde) à un troisième électron d'énergie de liaison  $E_{L23}$ . C'est l'électron Auger qui est éjecté avec une énergie cinétique  $E_C \approx E_K - E_{L1} - E_{L23}$ . L'émission Auger est donc un effet non radiatif en compétition avec l'émission radiative d'un photon et qui va former un atome doublement ionisé.

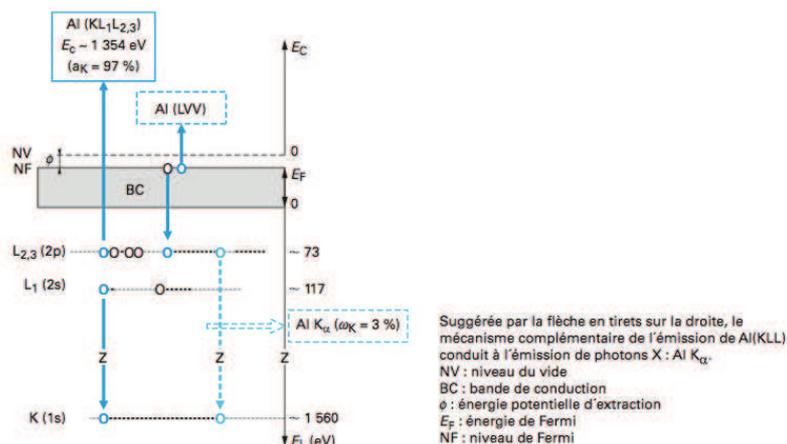


**Figure A1.1 :** représentation schématique du mécanisme d'émission d'électrons Auger (transition  $KL_1L_{23}$ ). Première étape, un rayonnement incident va éjecter un électron atomique sous forme d'un photon électron. Etape 2, émission d'un électron Auger

Les symboles utilisés prennent en compte le symbole de l'élément chimique suivi de la représentation des trois niveaux et sous-niveaux électroniques impliqués dans le processus. On utilise la notation K ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), M ( $n=3$ ) pour le nombre quantique principal  $n$  avec en indice les chiffres 1, 2 et 3 dans l'ordre décroissant de l'énergie de liaison pour marquer les nombres quantiques orbitaux  $l$ . Par exemple dans le cas de l'aluminium (Fig. A1.2), une

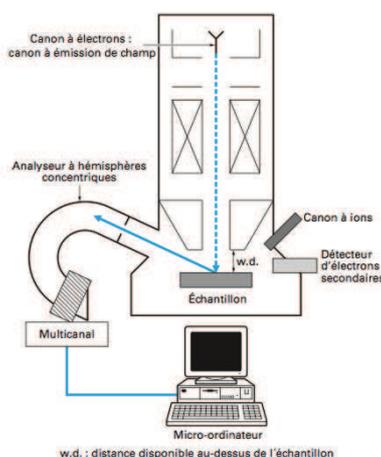
lacune créée sur le niveau K (1s) est comblée par un électron du niveau L<sub>1</sub> (2s). Il en résulte l'émission d'un électron Auger Al(KL<sub>1</sub>L<sub>2,3</sub>) situé à l'origine sur le niveau L<sub>2,3</sub> (2p). En fonction de l'élément analysé, il peut y avoir un effet de cascade, ce qui va multiplier le nombre d'électrons Auger et l'ionisation de l'atome. Plus un atome est lourd, plus l'état final sera multiplement ionisé.

Ainsi en pratique, afin d'identifier un élément on va mesurer l'énergie cinétique, de l'électron Auger, la plus élevée et la comparer aux raies de référence.



**Figure A1.2 :** Mécanisme de l'effet Auger pour l'aluminium conduisant à l'éjection d'électrons Auger Al (KLL) et Al(LMM)

Un spectromètre Auger est composé d'une enceinte sous ultra-vide (10<sup>-8</sup> Pa) équipée d'une source (canon à électrons, rayons X, canon à ions) et d'un analyseur couvrant généralement une gamme 50 eV – 2,5 keV. La profondeur d'analyse est inférieure à 10nm et la taille du faisceau incident est, pour les appareils le plus récents, de l'ordre de 10nm. La mesure sera sensible et quantitative, pouvant permettre de connaître le pourcentage d'espèce présente avec une précision d'environ 5%.



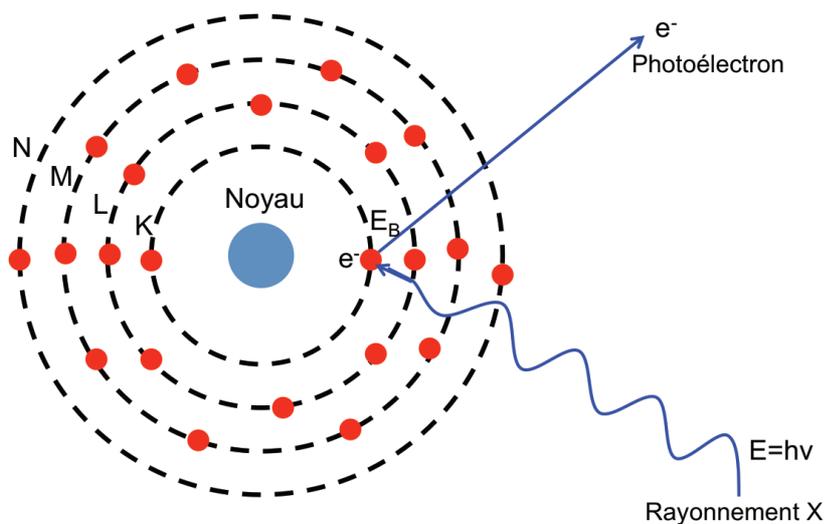
**Figure A1.3 :** Représentation schématique d'un spectromètre Auger.

## Annexe 2: Spectroscopie photoélectronique X (XPS: « X-Ray Photoelectron Spectroscopy »)

La spectroscopie photoélectronique X consiste à venir bombarder une surface avec un rayonnement X, d'énergie  $h\nu$ . Il va en résulter, via l'effet photoélectrique l'éjection d'électrons de cœur, d'énergie de liaison  $E_B$ , avec une énergie cinétique  $E_C$  (Fig.A2.1). Cette énergie cinétique est égale à :

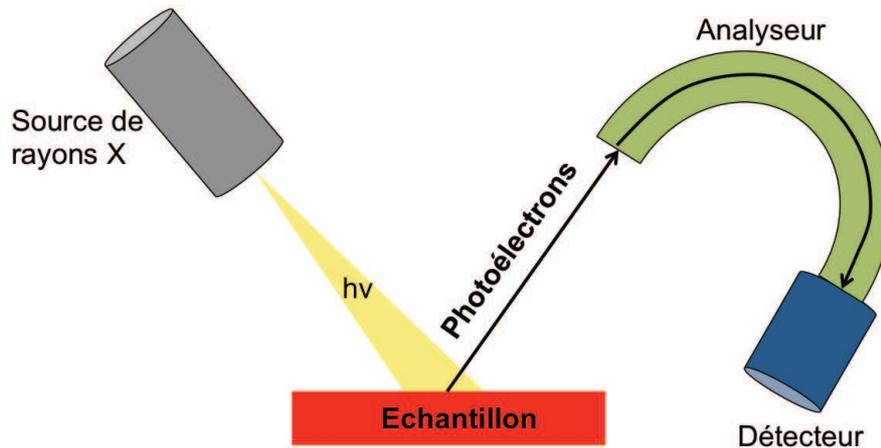
$$E_C = h\nu - E_B - \phi_S$$

Avec  $\phi_S$  le travail de sortie du spectromètre (généralement d'une valeur de quelques eV). Lors de ce phénomène il y a également expulsion d'électrons Auger (cf. Annexe 1).



**Figure A2.1 :** Représentation schématique de l'éjection d'un électron de cœur suite à l'irradiation d'un rayonnement X.

Le rayonnement incident est dans la plupart des cas un rayonnement  $K\alpha$  Al (1486,6 eV) ou  $K\alpha$  Mg (1253,6). La mesure de l'énergie cinétique nous permet de remonter à la valeur de l'énergie de liaison de l'élément analysé.



**Figure A2.2** : Représentation schématique d'un spectromètre de photoémission induite par rayons X

Un spectromètre photoélectronique à rayon X, est constitué d'une enceinte sous ultra vide ( $10^{-9}$  mBar) équipée d'une source de rayon X et d'un analyseur qui va compter le nombre d'électrons en fonction de l'énergie cinétique (Fig.A2.2). Cette technique est une analyse de surface qui ne va affecter que les quelques premiers nanomètres. Grâce à cette méthode, il est possible de comparer la fraction présente d'un élément dans un échantillon. Pour cela il faut calculer l'aire du pic spécifique à un élément et y appliquer un facteur relatif à la sensibilité du matériau.

### **Annexe 3 : Spectroscopie d'absorption Infrarouge – Mesure en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR : « Attenuated Total Reflexion »)**

*Les notions ci-dessous sont issues du dossier technique :*

*Spectroscopie dans l'infrarouge, par les docteurs Michel Dalibart et Laurent Servant (2000). Disponible sur [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)*

Les spectroscopies optiques permettent d'obtenir des informations sur un matériau à partir de son interaction avec un rayonnement électromagnétique (Ultraviolet, Visible, Infrarouge). En fonction de l'énergie du rayonnement utilisé, différents types d'états énergétiques peuvent être sondés.

Le rayonnement Moyen Infrarouge (MIR) (énergie de l'ordre de 0,1 eV) permet de sonder l'état vibrationnel d'une molécule par un processus d'absorption. Si l'énergie apportée par le rayonnement IR correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, il peut y avoir absorption ce qui conduit à une atténuation du signal. En réalisant un spectre en mode transmission, on mesure l'intensité du rayonnement transmis par l'échantillon ( $I_t$ ) ; l'absorbance est égale au logarithme décimal de  $I_0$  sur  $I_t$  où  $I_0$  est l'intensité détectée en l'absence d'échantillon. Ce mode de mesure, utilisé lorsque l'échantillon est suffisamment transparent, nécessite souvent l'usage de substrats ou de cuves constitués de matériaux transparents dans le MIR, comme  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{KBr}$ . On peut également réaliser une mesure en réflexion. Une méthode couramment employée est la Réflexion Totale Atténuée (ATR : « Attenuated Total Reflexion »). Un exemple d'accessoire ATR multi réflexions permettant l'analyse d'un liquide est présenté à la figure Fig.A3.1. Un rayon arrivant à un angle approprié, sur un cristal ( $\text{ZnSe}$ , Diamant, ...) possédant un indice de réfraction plus élevé que celui de l'échantillon en contact avec lui, subit une réflexion totale.

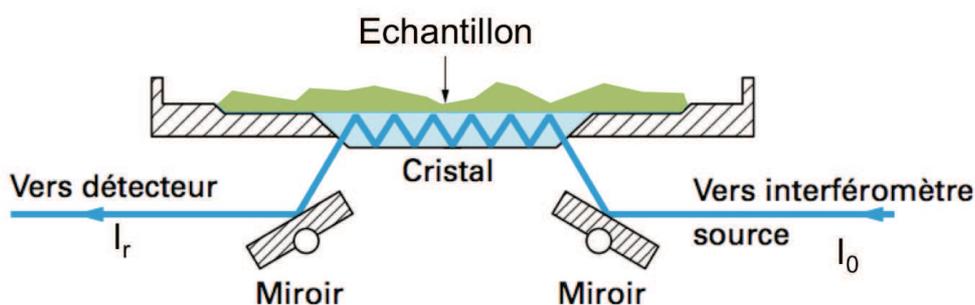


Figure A3.1 : Accessoire de réflexion total atténuée.

L'onde évanescente ainsi créée, même si elle ne pénètre que très peu dans l'échantillon peut se coupler avec les modes de vibration de la molécule et donner lieu à une absorption. Plus le nombre d'interaction ponctuelle ( $A_i$ ) avec l'échantillon est grand, plus l'absorption est exaltée. L'intensité du rayonnement émergent vers le détecteur ( $I_r$ ) après avoir subi  $P$  interactions  $A_i$  est égale à :

$$I_r \approx I_0(1 - a)^P$$

avec  $a$ , la fraction de rayonnement absorption après une interaction  $A_i$ . Dans le cas d'une réflexion totale, le rayonnement IR pénètre peu dans l'échantillon et on a  $a \ll 1$ . On peut donc simplifier l'équation (par un développement limité) en :

$$I_r \approx I_0(1 - aP)$$

Soit :

$$(I_r - I_0)/I_0 \approx aP$$

On peut donc par la mesure de  $I_r$  et  $I_0$  connaître l'absorption d'un matériau peu absorbant, le signal étant d'autant plus intense que le nombre d'interactions est élevé. Le signal peut être quelque peu différent d'un spectre en transmission de par une possible déformation de bandes.



## **Publications et communications scientifiques**

### **Publications dans des revues internationales avec comité de révision :**

**F. Guillain**, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau, Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 122 (2014) 251–256.

### **Publications en cours d'écriture lors du dépôt de la thèse :**

**F. Guillain**, J. Endres, A. Kahn, L. Bourgeois, L. Vignau, G. Wantz, Organic/metal interface doping by thermally induced diffusion of a solution-processed F4TCNQ in inverted polymer solar cells

**F. Guillain**, J. Endres, L. Vignau, A. Kahn, G. Wantz, Solution-processed cobalt oxide as hole extracting layer in organic solar cells

**F. Guillain**, A. Teixeira Bernardi, G. Wantz, L. Vignau, Sol-Gel deposition of vanadium oxide for inverted polymer solar cells: combined effect of doping and hole transport layer?

### **Communications lors de conférences internationales:**

e-beam deposited Tungsten oxide in inverted organic solar cells.

**F. Guillain**, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau  
4th International Conference on Organic Electronics (ICOE12)  
Tarragone, Espagne, du 25 au 27 Juin 2012

#### **Poster**

Tungsten Oxide in Inverted Organic Solar Cells: From Vacuum to Solution Process Deposition

**F. Guillain**, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau  
11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -11)  
Arcachon, France, du 2 au 7 Juillet 2013

#### **Poster**

### **Solution-processed interlayers for organic solar cells**

**F. Guillain**, L. Vignau, G. Wantz  
7th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE14)  
Thessalonique, Grèce, du 9 au 12 Juillet 2014-09-11

#### **Oral**

### **Communications lors de conférences nationales:**

Oxyde de tungstène pour cellules solaires inverses organiques : Du dépôt sous vide au dépôt liquide.

**F. Guillain**, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau

Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR 2012)

Limoges, France, du 14 au 16 Novembre 2012

**Oral**

Oxyde de tungstène pour cellules solaires inverses organiques : Du dépôt sous vide au dépôt liquide.

**F. Guillain**, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau

Journée SCF Chimie Grand Sud-Ouest

Bordeaux, France, le 30 Novembre 2012

**Oral**