

Université de Montréal

**Signature optique d'effet Stark dans une bicouche de CuPc:C<sub>60</sub>**

par  
Laura-Isabelle Dion-Bertrand

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

18 août, 2014

© Laura-Isabelle Dion-Bertrand, 2014.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Signature optique d'effet Stark dans une bicouche de CuPc:C<sub>60</sub>**

présenté par:

Laura-Isabelle Dion-Bertrand

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

François Schiettekatte,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Richard Leonelli,	membre du jury

Mémoire accepté le: .....

## RÉSUMÉ

Les hétérojonctions formées de deux matériaux, un donneur et un accepteur (D/A), sont la base de la majorité des mélanges photovoltaïques organiques. Les mécanismes de séparation des charges dans ces systèmes représentent aujourd'hui l'un des sujets les plus chauds et les plus débattus dans ce domaine. Nous entrons au coeur de ce débat en choisissant un système D/A à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de fullerène ( $C_{60}$ ). Pour sonder les états excités de nos molécules et obtenir de l'information sur les phénomènes à l'interface D/A, nous réalisons une expérience pompe-sonde, appelée absorption photoinduite (PIA). Nous y mesurons le changement fractionnaire de transmission au travers de l'échantillon. Les mesures de PIA sont réalisées à l'état de quasi équilibre, à  $T=10$  K. Nous observons une modulation prononcée dans la région du photoblanchiment de l'état fondamental qui nous indique que la pompe induit un décalage du spectre d'absorption de l'état fondamental. Ce décalage peut être expliqué par deux processus : soit l'échantillon est chauffé par la pompe (effet thermique) ou bien des charges sont créées à l'interface entre les deux matériaux (effet Stark).

La dépendance en température du spectre d'absorption entre 10 K et 290 K montre une signature thermique pour un changement de température de 80 K. Grâce au ratio des raies Raman anti-Stokes et Stokes, nous démontrons que la pompe chauffe l'échantillon de  $34 \pm 14$  K, température insuffisante pour attribuer notre signal à un effet thermique. Nous évaporons ensuite la bicouche CuPc/ $C_{60}$  sur de l'ITO et du saphir, substrats qui possèdent des conductivités thermiques différentes et nous observons le même signal de PIA, excluant par le fait même l'hypothèse de l'effet thermique.

Puisque notre étude est comparable à la spectroscopie à effet Stark, nous procédons à une analyse similaire en comparant notre signal de PIA au spectre de la transmittance et à ses dérivés première et seconde. Nous observons alors que notre signal reproduit presque parfaitement la dérivée seconde de la transmittance. Ces résultats sont conformes à une signature optique d'effet Stark due à la création de charges à l'interface D/A.

**Mots clés: organique photovoltaïque, séparation des charges, hétérojonctions, mélange donneur/accepteur, absorption photoinduite.**

## ABSTRACT

Nowadays, the donor/acceptor (D/A) structure is one of the most popular configuration for organic solar cells. The charge separation mechanisms in this type of systems is now a hot topic of debate in this field of research. To address this debate, we choose a D/A system made of copper phthalocyanine (CuPc) and fullerene (C<sub>60</sub>). In this work, we perform quasi-steady-state photoinduced absorption (PIA) measurements which consist of a pump-probe experiment where we measure the fractional change in transmission through the sample. This experiment probes the excited states of our molecules and gives us information about the photophysics near the interface between the two materials. The measurements were mainly done at T=10 K. We observe a strong modulation of the ground state photobleaching that indicates that the laser excitation induces a shift of the ground state absorption spectrum. This shift can be ascribed to two processes: either the pump is heating the sample (heat transfer) or charge are being created at the interface between the two materials (Stark effect).

The temperature dependence of the absorption spectrum between T=10 K and T=290 K shows a thermal signature for a change in temperature of 80 K. By calculating the ratio of the Raman Stokes and anti-Stokes peaks, we establish that the pump heats up the sample of  $34 \pm 14$  K, an insufficient temperature to assign the change of transmittance to a thermal effect. We then evaporate our CuPc/C<sub>60</sub> bilayer on ITO and sapphire, two substrates with different thermal conductivities and we observe the same signal thereby excluding the assumption of the thermal effect.

Since our study bears a resemblance to Stark spectroscopy, we justify the use of a similar analysis by comparing our PIA signal to the transmittance spectrum of our molecules and its first and second derivative. We find that the signal reproduces almost perfectly the second derivative. Thus, we attribute the aforementioned results to an optical signature of Stark effect due to the creation of charges at the heterojunction.

**Keywords: organic photovoltaic, charges separation, heterojunction, donor/acceptor system, photoinduced absorption.**



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xvi</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xvii</b>
<b>INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : PRINCIPES THÉORIQUES</b> . . . . .	<b>3</b>
1.1 Cristaux moléculaires organiques . . . . .	3
1.1.1 Excitons et polarons . . . . .	3
1.1.2 Génération de porteurs . . . . .	5
1.2 Interaction lumière-matière . . . . .	7
1.3 Système conjugué . . . . .	7
1.4 Couplage spin-orbite ( $\vec{S} \cdot \vec{L}$ ) . . . . .	9
1.5 Transitions des états électroniques et règles de sélection . . . . .	10
1.6 Absorption et émission dans les cristaux moléculaires organiques . . . . .	12
1.7 Effet Stark . . . . .	14
1.8 Résumé . . . . .	16

<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b>	<b>17</b>
2.1 Montages expérimentaux	17
2.1.1 Laboratoire en continu	17
2.1.2 Laboratoire de mesures de courbes I-V	19
2.1.3 Laboratoire de spectroscopie Raman	20
2.1.4 Laboratoire d'électroabsorption	21
2.2 Expériences	22
2.2.1 Absorption	22
2.2.2 Photoluminescence en continu (PL)	23
2.2.3 Absorption Photoinduite (PIA)	24
2.2.4 Electroabsorption (EA)	25
2.2.5 Diffusion Raman	27
 <b>CHAPITRE 3 : ÉCHANTILLONS À L'ÉTUDE</b>	 <b>30</b>
3.1 Propriétés physiques	30
3.2 Fabrication	33
3.2.1 Films	33
3.2.2 Dispositifs	34
 <b>CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE</b>	 <b>40</b>
4.1 Confirmation de la littérature	40
4.1.1 Spectres d'absorption	40
4.1.2 Diffusion Raman	44
4.1.3 Spectres de photoluminescence (PL)	45
4.2 Spectres d'absorption photoinduite (PIA)	45
4.2.1 Dépendance en intensité	47
4.2.2 Hypothèse de l'effet thermique	49
4.2.2.1 Dépendance en température	50
4.2.2.2 Ratio des pics Stokes et anti-Stokes	51
4.2.2.3 Dépendance des spectres de PIA au substrat	54
4.2.3 Hypothèse de l'effet Stark	55

4.3 Électroabsorption (EA) . . . . .	58
<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>62</b>

## LISTE DES TABLEAUX

2.I	Différentes sources laser de pompage optique disponibles pour les mesures du <i>laboratoire en continu</i> . . . . .	19
4.I	Ratio des pics anti-Stokes et Stokes avec la température associée lorsque seule la source à 532 nm ( $I=6 \times 10^5$ mW/cm <sup>2</sup> ) est présente. Nous obtenons une température moyenne de : $T_{moy}=289 \pm 8$ K. L'échantillon est sous vide ( $\sim 1$ mbar) à température pièce. . . . .	54
4.II	Ratio des pics Stokes et anti-Stokes avec la température associée lorsque la source à 532 nm ( $I=6 \times 10^5$ mW/cm <sup>2</sup> ) est présente ainsi que la diode laser à 635 nm ( $I=360$ mW/cm <sup>2</sup> ). Nous obtenons une température moyenne de $T_{moy+635nm}=323 \pm 6$ K. L'échantillon est sous vide ( $\sim 1$ mbar) à température pièce. . . . .	54
4.III	Paramètres caractéristiques du modèle provenant de l'équation 4.5. Ils ont servi à réaliser l'ajustement de la figure 4.16 . . . . .	57
IV.I	Paramètres caractéristiques $x_0$ et $w$ de l'équation IV.1, calculés pour le faisceau laser de 532 nm employé pour les mesures de Raman. . . . .	xxv
VI.I	Paramètres des gaussiennes ajustées aux données Stokes du CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) avec seulement le laser de 532 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.1. . . . .	xxix
VI.II	Paramètres des gaussiennes ajustées aux données anti-Stokes du CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) avec seulement le laser de 532 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.2. . . . .	xxx
VI.III	Paramètres des gaussiennes ajustées aux données Stokes du CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) avec le laser de 532 nm et celui de 635 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.3. . . . .	xxxi

VI.IV	Paramètres des gaussiennes ajustées aux données anti-Stokes du CuPc(60 nm)/ C <sub>60</sub> (10 nm) avec le laser de 532 nm et de 635 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.4. . . . .	xxxii
-------	---	-------

## LISTE DES FIGURES

1.1	Schématisation des excitons de Wannier-Mott, Frenkel et à transfert de charge. . . . .	4
1.2	Schématisation de l'état singulet et des états triplets. . . . .	5
1.3	Schématisation des étapes de conversion photon-électron dans un dispositif donneur/accepteur organique. . . . .	6
1.4	(a) Molécule de benzène et (b) structure électronique du carbone (haut) et hybridation $sp^2$ (bas). . . . .	8
1.5	Orbitales électroniques $p_z$ d'une molécule de benzène et représentation de la délocalisation des électrons $\pi$ . . . . .	9
1.6	Représentation des transitions possibles entre différents niveaux d'énergie électronique. . . . .	11
1.7	Schématisation du principe de Franck-Condon. . . . .	13
2.1	Schématisation des montages disponibles dans le laboratoire en continu. . . . .	18
2.2	Schématisation du montage employé pour les mesures de Raman. . . . .	20
2.3	Schématisation du montage employé pour les mesures d'électroabsorption. . . . .	21
2.4	Différents champs présents lors d'une expérience d'électroabsorption. . . . .	22
2.5	Schématisation des différents phénomènes rencontrés en spectroscopie Raman : diffusion Rayleigh, Stokes et anti-Stokes. . . . .	29
3.1	Phase $\alpha$ et $\beta$ du CuPc. . . . .	31
3.2	Structure chimique d'une molécule de CuPc et d'une molécule de $C_{60}$ . . . . .	32
3.3	Diagramme des niveaux d'énergie d'un dispositif photovoltaïque organique : ITO/CuPc/ $C_{60}$ /BCP/Al. . . . .	33
3.4	Schématisation de la chambre de préparation des films. . . . .	34
3.5	Schématisation de l'un des dispositifs photovoltaïques organiques. . . . .	36
3.6	Courbes de transmittance pour différentes épaisseurs d'aluminium et transmittance de l'aluminium à 600nm. . . . .	37

3.7	Schématization des dispositifs employés pour les mesures d'électroabsorption. . . . .	38
3.8	Schématization de la méthode de fabrication de <i>wire-bar-coating</i> . . . .	38
3.9	Schématization des dispositifs employés pour les mesures d'électroabsorption. . . . .	39
4.1	Spectres d'absorption des différents films de CuPc et de C <sub>60</sub> réalisés avec un spectrophotomètre. . . . .	41
4.2	Spectres d'absorption à différentes températures des hétérojonctions de CuPc/C <sub>60</sub> . . . . .	42
4.3	Spectres d'absorption des échantillons employés pour les mesures d'électroabsorption comparés au spectre d'absorption de 30 nm de CuPc thermiquement évaporés sur le saphir. . . . .	43
4.4	Spectre Raman Stokes de la bicouche : CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290K.	44
4.5	Spectre de PIA de la bicouche : CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm). . . . .	46
4.6	Soustraction de gaussiennes décalées spatialement. . . . .	47
4.7	Dépendance en intensité des spectres de PIA de la bicouche : CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm). . . . .	48
4.8	Schématization de l'effet thermique et de l'effet Stark. . . . .	49
4.9	Spectres de PIA normalisés de la bicouche de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) réalisés à différentes intensités. . . . .	49
4.10	Spectres de PIA à différentes températures de la bicouche de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm). . . . .	50
4.11	Dépendance en température de l'absorbance de la bicouche de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm). . . . .	51
4.12	Décalages Stokes et anti-Stokes de la bicouche : CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K, $\lambda_{exc}=532$ nm. . . . .	53
4.13	Décalages Stokes et anti-Stokes de la bicouche : CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K, $\lambda_{exc}=532$ nm. . . . .	53
4.14	Spectres de PIA réalisés sur différents substrats . . . . .	55

4.15	Comparaison du spectre de PIA à la dérivée première et seconde de la transmittance. . . . .	56
4.16	Ajustement des données de PIA de la bicouche de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) réalisé à partir du spectre de transmittance et de ses dérivées première et seconde. . . . .	57
4.17	Spectres EA à 290 K et à 77 K réalisés sur un échantillon de 30 nm de CuPc en «sandwich» entre du PMMA et de l'ITO. . . . .	58
4.18	Spectres d'électroabsorption réalisés par différents groupes de recherche : L.M. Blinov <i>et al.</i> et T. Saito <i>et al.</i> . . . . .	59
I.1	Schématisation des courbes I-V d'un dispositif photovoltaïque. . . . .	xx
III.1	Molécule de PEDOT (gauche) : PSS (droite). L'ajout de PEDOT :PSS entre l'anode et le matériel donneur d'un mélange photovoltaïque permet d'obtenir une meilleure efficacité de conversion photon-électron. . . . .	xxiv
III.2	Courbes I-V du dispositif : Verre d'encapsulation/Époxy/Al(100 nm)/BCP(12 nm)/C <sub>60</sub> (40 nm)/CuPc(20 nm)/ITO. . . . .	xxiv
IV.1	Intensité intégrée du faisceau laser (532nm) en fonction de la distance x de la lame de rasoir. . . . .	xxvi
V.1	Spectre de diffusion Raman Stokes d'un substrat de saphir. . . . .	xxvii
VI.1	Raies Raman Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K avec seulement le laser de 532 nm comme source. Les données sont accompagnées des ajustement gaussiens. . . . .	xxix
VI.2	Raies Raman anti-Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K avec seulement le laser de 532 nm comme source. Les données sont accompagnées des ajustement gaussiens. . . . .	xxx
VI.3	Raies Raman Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K le laser de 532 nm et celui de 625 nm. Les données sont accompagnées des ajustement gaussiens. . . . .	xxxi



VI.4	Raies Raman anti-Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C <sub>60</sub> (10 nm) à 290 K le laser de 532 nm et celui de 625 nm. Les données sont accompagnées des ajustement gaussiens. . . . .	xxxii
------	--	-------

## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I :</b>	<b>Efficacité d'un dispositif photovoltaïque . . . . .</b>	<b>xix</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Dérivation succincte de l'équation de Liptay . . . . .</b>	<b>xxi</b>
<b>Annexe III :</b>	<b>Courbes I-V d'un dispositif photovoltaïque . . . . .</b>	<b>xxiii</b>
<b>Annexe IV :</b>	<b>Expérience de faisceau gaussien – calcul de la largeur du faisceau employé dans l'expérience de Raman . . . . .</b>	<b>xxv</b>
<b>Annexe V :</b>	<b>Diffusion Raman du saphir . . . . .</b>	<b>xxvii</b>
<b>Annexe VI :</b>	<b>Intensité des raies Raman . . . . .</b>	<b>xxviii</b>

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ADS	Amplificateur à détection synchrone
BCP	Bathocuproïne
C <sub>60</sub>	Buckminsterfullerène
CCD	Capteur CCD ( <i>Charge Coupled Device</i> )
CuPc	Phtalocyanine de cuivre ( <i>Copper phthalocyanine</i> )
D/A	Donneur/Accepteur
DMF	Diméthylformamide
EA	Électroabsorption
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
ITO	Oxyde d'indium-étain ( <i>Indium tin oxyde</i> )
LDPE	Polyéthylène basse densité ( <i>Low Density PolyEthylene</i> )
LUMO	Orbitale moléculaire libre de plus basse énergie ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
PIA	Absorption photoinduite ( <i>PhotoInduced Absorption</i> )
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle

À mes parents, pour votre support et votre constante écoute, je n'y serais pas arrivée sans vous.  
À Mélanie qui me pousse toujours à me dépasser, tu es une source d'inspiration.

## REMERCIEMENTS

Merci Carlos ! Dès mon premier stage de recherche, tu as su me donner la piquêre pour la matière condensée. Merci pour toutes les opportunités qui se sont présentées à moi, grâce à toi, que ce soit pour l'organisation de séminaires ou pour des collaborations à l'international. Merci d'avoir été là pour moi autant pour parler de science que pour passer par dessus les moments plus difficiles. Tu m'as appris la rigueur et tu m'as appris qu'il était aussi important d'assister aux conférences que d'aller prendre une bière entre collègues. Merci pour tout.

Merci infiniment à tous les collaborateurs avec qui j'ai travaillé de près ou de loin et qui m'ont permis de mener à terme ce projet. Merci à Andreas Spielhofer, Zeno Schumacher, Peter Grütter et David Cooke pour toutes ces rencontres qui m'ont énormément motivée et où parler de science était si séduisant. Merci à Linda Peteanu de Carnegie Mellon University pour ses installations et merci à Christian Legaspi pour ton temps. Merci au groupe de Richard Martel pour votre spectrophotomètre, particulièrement Philippe, François et Minh pour votre patience et votre disponibilité. Merci à Richard Leonelli pour ses infrastructures et merci à Colin, ce fut un plaisir d'acquérir de si belles données avec toi.

Je tiens à remercier tous les professeurs et étudiants avec qui j'ai siégé sur différents comités. Nicolas, ce fut un plaisir d'organiser des ateliers et des conférences avec toi, tu es le meilleur coorganisateur de l'univers (oui, oui j'ai vérifié). Merci à Louis Lemay, Michel Côté, Jean-Yves Lapointe et François Schiettekatte pour la liberté et les responsabilités que vous nous avez données sur le comité de publicité et de recrutement.

Un gros merci à mon groupe de recherche pour son support, pour les discussions et pour toutes les bières que nous avons prises ensemble, vous allez me manquer ! Pascal, ce fut un réel bonheur de travailler à tes côtés, tu es quelqu'un que j'admire beaucoup. Fais attention, je vais venir te recruter à la fin de ton doctorat et je suis certaine que je ne serai pas la seule. Félix, j'ai été choyée de te côtoyer et je serais vraiment très honorée d'avoir la chance de retravailler avec toi dans le futur. Francis, merci pour ton temps, ta patience et pour tout le transfert des

connaissances. Eleonora, merci pour ta présence dans le groupe, tu es une scientifique impressionnante et une femme très inspirante. Merci à Robert et Jean-Sébastien, vous êtes des génies, nous sommes vraiment chanceux de vous avoir !

Je dois remercier mes chixes : Janick, Mel, Lysanne, Cathou, Steph, Érika, Chanel, Alex, Caro et Dodo qui m'ont aidée à me déstresser et qui m'ont divertie à coup de chalets, de soupers, de voyages, de cabanes à sucre, de Las Vegas et j'en passe. Merci de m'avoir rappelé qu'il y a autre chose que les études dans la vie.

Merci à mes physiciens d'amour. Corine, merci pour les pauses et pour la boxe. Amélie, merci pour ton écoute et pour la boxe. Jean-François, merci pour ta joie de vivre et aussi pour la boxe. Guillaume, merci pour les discussions et les conseils. Paule, merci de m'avoir calmée et nourrie avant les examens. Un merci particulier à ma grande soeur, Delphine, qui m'a accompagnée, appuyée, consolée et encouragée tout au long de mon parcours.

Un immense merci à mes parents et à mes frères pour tous leurs encouragements qui m'ont permis de continuer à avancer et à finir ce beau et long périple.

Finalement, merci à François Auger ; grâce à toi, j'ai fini de pelleter ma montagne de sable.

## INTRODUCTION

Depuis les vingt dernières années, la recherche dans le domaine des semi-conducteurs organiques a progressé de façon remarquable. Dans la dernière décennie, cette progression s'est accentuée davantage alors que l'efficacité de conversion de certains dispositifs est passée de 1,5% à 5% [1] atteignant même 8% à 10% très récemment [2–4]. Pourquoi la communauté scientifique oriente-t-elle donc ses recherches vers les matériaux organiques alors que des dispositifs inorganiques offrent déjà des efficacités de conversion de plus de 20% [5–7] ? La réponse est simple : les matériaux organiques, en plus d'être moins coûteux [8] et plus faciles à fabriquer que les matériaux inorganiques, s'offrent à nous comme une source d'énergie verte, pouvant être fabriqués sur des substrats flexibles [9] et employés dans diverses applications telles les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [10, 11], les cellules solaires [12–14] et les transistors à effet de champ (FET) [15, 16].

Le progrès observé dans les dernières années est principalement dû à une meilleure compréhension des processus à la base de la conversion photon-électron et au développement de nouveaux matériaux organiques de type donneur/accepteur (D/A) possédant des bandes d'énergies HOMO–LUMO mieux adaptées entre elles [4]. Beaucoup de chemin a été parcouru depuis la réalisation du premier dispositif organique bicouche par Ching W. Tang en 1986 [17]. Cependant, les mécanismes fondamentaux à la base de la séparation des charges dans les systèmes organiques restent encore aujourd'hui sujet à débat. Si nous souhaitons continuer à faire des progrès pour converger vers la commercialisation des cellules solaires organiques, il est primordial d'avoir une compréhension plus rigoureuse des phénomènes menant à la création de porteurs libres dans de tels systèmes.

Dans cette optique, nous étudierons différents échantillons de bicouche de type D/A à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de fullerène ( $C_{60}$ ) afin de mieux comprendre les mécanismes de séparation des charges qui sont créées suite à l'absorption d'une onde électromagnétique. Des études ont déjà démontré que l'ajout de  $C_{60}$  comme matériau accepteur est bénéfique au processus de transfert d'électrons entre les molécules et, par le fait même, augmente de beau-

coup la photoconductivité des dispositifs solaires [18, 19]. Le  $C_{60}$  représente d'ailleurs l'un des matériaux de type accepteur les plus répandus dans le domaine de l'organique photovoltaïque. Pour sa part, le CuPc représente un candidat donneur idéal : son système d'électrons délocalisés favorise grandement le transport des porteurs de charge. Les meilleurs dispositifs à base de CuPc/ $C_{60}$  démontrent des efficacités de conversion photon-électron de près de 5% [20]. De plus, certains groupes de recherche ont déjà observé dans de tels systèmes des signatures optiques qui sont associées aux excitons à transfert de charge [21, 22]. Nous tentons ici de parfaire la compréhension actuelle sur la photophysique de ce candidat potentiel pour la fabrication de panneaux solaires organiques.

Seront abordés, au chapitre 1, les principes théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques présents dans ce projet. Dans le chapitre 2, les différentes techniques expérimentales seront présentées avec leur montage. Le chapitre 3 exposera les propriétés physiques des échantillons à l'étude ainsi que leur méthode de fabrication. Finalement, des mesures de spectroscopie optique et leur analyse seront expliquées au chapitre 4. Par ailleurs, il est important de noter que, bien que certaines expériences se soient avérées moins concluantes qu'espérées, leur montage ainsi que la théorie qui leur est associée sont tout de même exposés dans ce mémoire. En effet, toutes les expériences présentées ici ainsi que la matière nécessaire à la compréhension des phénomènes en jeu ont tenu une grande place dans ce projet.



## CHAPITRE 1

### PRINCIPES THÉORIQUES

Ce chapitre a pour but de présenter les différents principes théoriques nécessaires pour comprendre le système à l'étude, les différentes expériences réalisées et l'analyse des résultats obtenus.

#### 1.1 Cristaux moléculaires organiques

Les matériaux étudiés dans ce mémoire sont des cristaux moléculaires organiques où le terme *organique* fait référence au fait qu'ils sont composés principalement de carbone. Ces matériaux possèdent une faible constante diélectrique de l'ordre de  $\epsilon=3-4$  qui favorise l'attraction électrostatique et nuit généralement à la génération de porteurs libres [4, 14]. C'est pourquoi il est très important d'avoir une compréhension rigoureuse des étapes qui mènent à la génération de charges dans un système à base de molécules organiques. Les matériaux de type inorganique possèdent des mobilités de l'ordre de  $10^2-10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , comparativement aux matériaux organiques qui ont une mobilité plus petite due, entre autres, au faible couplage électronique, au couplage important entre les électrons et les modes de vibrations des molécules et au désordre énergétique [23]. Malgré ces quelques désavantages, les matériaux organiques offrent tout de même une avenue prometteuse grâce à leur grande abondance, leur facilité de fabrication et leur faible coût de production [8].

##### 1.1.1 Excitons et polarons

Le recouvrement des orbitales moléculaires conduit à l'apparition de bandes HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) qui sont l'équivalent organique des bandes de valence et de conduction des matériaux inorganiques [23]. Dans un cristal organique, lors de l'absorption d'un photon qui possède suffisamment d'énergie, l'électron passe de cette bande HOMO vers la bande LUMO, laissant derrière lui un trou auquel il est lié par des forces de Coulomb. On nomme cette paire de porteurs

localisés spatialement et électriquement neutre *exciton*. Un exciton est, en fait, un état excité partagé collectivement par un ensemble de molécules. Le faible écrantage présent dans les semi-conducteurs organiques fait en sorte que la force coulombienne qui relie l'électron et le trou qui forment l'exciton est très importante ; en effet, l'énergie de liaison de l'exciton photo-généré est de l'ordre 0,1 eV–1 eV. La définition que nous venons de donner des excitons décrit, en fait, un **exciton de Frenkel**. Dans les matériaux inorganiques, où la constante diélectrique est plus élevée, l'exciton est délocalisé dans le réseau et on parle alors d'**exciton de Wannier-Mott**. En bref, l'électron et le trou d'un exciton de Frenkel sont situés sur la même molécule et possède une séparation moyenne de  $R < 5 \text{ \AA}$ , tandis que cette séparation, pour l'exciton de Wannier-Mott, est de l'ordre de  $R \sim 100\text{--}400 \text{ \AA}$ . Il existe aussi un cas intermédiaire, l'**exciton à transfert de charge (CTX)** qui a lieu lorsque nous sommes en présence d'une hétérojonction. Dans ce cas, l'exciton est délocalisé dans la structure organique : la fonction d'onde de l'électron est localisée sur une molécule tandis que celle du trou est localisée sur une molécule différente. Les CTX sont caractérisés par un rayon correspondant à une ou deux fois la distance intermoléculaire du plus proche voisin [24]. Ces cas sont schématisés à la figure 1.1.



Figure 1.1 – Schématisation des excitons de Wannier-Mott, Frenkel et à transfert de charge. L'exciton de Wannier-Mott est délocalisé sur plusieurs molécules, l'exciton de Frenkel est localisé sur le même atome et celui à transfert de charge est situé sur le site d'un premier ou second plus proche voisin. Cette illustration a été modifiée de [25].

La transition optique qui conduit l'électron de la bande HOMO vers la bande LUMO conserve le spin ; on parle alors d'exciton singulet où le spin total vaut  $s=0$ . Par ailleurs, il est possible que l'électron interagisse avec les atomes du cristal et que la projection de son spin change à cause du couplage spin-orbite (voir section 1.4) ; à ce moment, le spin total vaut  $s=1$  et

il est alors question d'exciton triplet. L'état singulet est appelé ainsi, car il contient un seul état possible tandis que l'état triplet contient trois états propres possibles, états qui sont tous présentés à la figure 1.2. Le temps de vie des états triplets est beaucoup plus long que celui des états singulets, car la transition vers l'état fondamental leur est interdite. Le détail des règles de sélections pour les transitions optiques est présenté plus bas à la section 1.5. Si l'exciton photogénéré se dissocie, l'électron et le trou, qui ne sont plus corrélés par des forces de Coulomb, peuvent alors se déplacer dans le cristal. Le réseau répond au déplacement de cette charge qui devient lié au champ de polarisation qu'elle induit sur son passage. On nomme cette quasi-particule composée d'un porteur de charge et d'un champ de polarisation *polaron*.

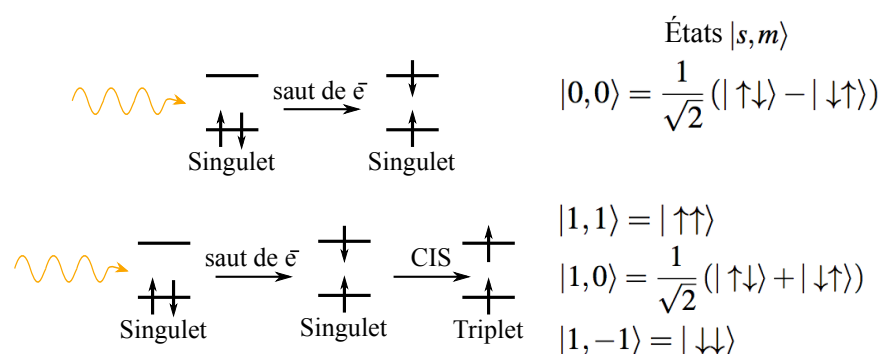


Figure 1.2 – Schématisation de l'état singulet et des états triplets. À gauche, nous observons que l'absorption d'un photon peut mener à un état singulet ou triplet (en passant pas le croisement intersystème, voir section 1.5 pour le détail). Lorsque la projection du spin de l'électron est conservée, nous sommes en présence d'un état singulet ; par contre, s'il est inversé pendant la transition, nous nous retrouvons dans un état triplet. À droite, se trouvent les états  $|s, m\rangle$  déterminés à partir de l'addition des spins.

### 1.1.2 Génération de porteurs

Maintenant que nous connaissons les caractéristiques des matériaux organiques, nous pouvons nous attarder à la génération de porteurs dans ces systèmes. Généralement, dans les matériaux de type inorganique, l'absorption d'un photon conduit directement à la création de porteurs libres qui sont passés de la bande de valence à la bande de conduction. La situation s'avère plus complexe pour les matériaux organiques. La figure 1.3 présente les étapes de création de charges dans un dispositif organique. Ces étapes sont résumées à la page suivante.

Comme nous l'avons déjà expliqué plus haut, l'absorption d'un photon dans un matériau organique conduit l'électron de la bande HOMO vers un état inoccupé de la bande LUMO ; un exciton est alors créé (*étape I*). L'énergie de liaison de cet exciton est de l'ordre de 0,1 eV–1 eV ; il ne peut donc pas se dissocier grâce à un apport thermique<sup>1</sup> [19]. C'est pourquoi les mélanges organiques sont généralement formés d'un matériau donneur (D) et d'un matériau accepteur (A). La bande HOMO du donneur se situe à un niveau énergétique plus élevé par rapport à celle du matériau accepteur. Ce dernier fournit une force d'entraînement et aide à séparer les charges. Notons toutefois qu'un apport supplémentaire d'énergie est nécessaire, dû au faible écrantage qui induit le fort couplage entre l'électron et le trou de l'exciton. Étant donné que l'exciton est électriquement neutre, il diffuse aléatoirement vers l'interface. L'épaisseur des couches doit être comparable à la longueur de diffusion de l'exciton afin d'éviter la recombinaison de l'électron et du trou (*étape II*). Ensuite, une fois que l'exciton a atteint l'interface, il forme un exciton à transfert de charge (CTX) : l'électron est maintenant sur l'accepteur et le trou est toujours sur le donneur (*étape III*). Finalement, dans le meilleur des scénarios, les charges sont séparées et deviennent des polarons qui doivent ensuite se rendre aux électrodes afin de créer un courant (*étape IV*).

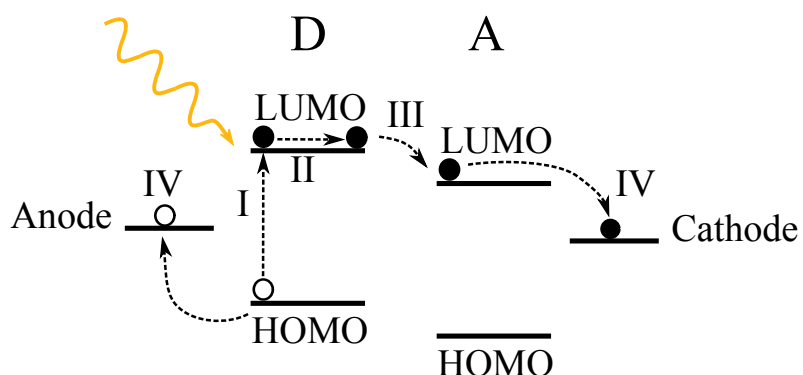


Figure 1.3 – Schématisation des étapes de conversion photon-électron dans un dispositif donneur/accepteur organique. D : donneur, A : accepteur. Les étapes I à IV sont expliquées en détail dans le paragraphe plus haut. Ce schéma est fortement inspiré de [4].

<sup>1</sup>On se rappelle que l'énergie thermique ( $k_B T$ ) à la température de la pièce ( $T=293\text{K}$ ) est de l'ordre de 25meV.

## 1.2 Interaction lumière-matière

Les diverses expériences réalisées dans ce projet font appel à l'interaction d'un champ électromagnétique provenant de différentes sources (p. ex. : laser, lampe au tungstène) avec le système à l'étude. Il est donc important de comprendre les bases de l'interaction lumière-matière qui donneront lieu aux phénomènes observés dans ces expériences. Une analyse plus complète est présentée ailleurs (voir [26, 27]) ; seuls les résultats importants sont exposés ici. La probabilité de transition entre un niveau initial  $i$  et un niveau final  $f$  est donnée par la **règle d'or de Fermi**.

Afin d'obtenir cette probabilité, nous supposons que l'interaction dans notre système ajoute à l'hamiltonien  $\hat{H}_0$  du système isolé un terme  $\hat{W}$ . Nous employons ensuite l'approche perturbative en émettant l'hypothèse que les éléments de la matrice de notre terme d'interaction sont petits comparativement à ceux de  $\hat{H}_0$ , ce qui est généralement le cas. Dans notre situation, le système est mis subitement en contact avec la perturbation sinusoïdale qui est ensuite constante dans le temps. Au premier ordre de la théorie des perturbations, nous trouvons une probabilité  $P_{i \rightarrow f}(T)$  de passer de l'état  $|i\rangle$  à  $|f\rangle$  qui est donnée par l'équation suivante [27] :

$$P_{i \rightarrow f}(T) = T \frac{|W_{fi}|^2}{4} \frac{2\pi}{\hbar} \delta_T(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1.1)$$

où  $T$  est la durée de l'interaction,  $W_{fi}$  l'élément de matrice  $\langle f | \hat{W} | i \rangle$ ,  $\hbar$  la constante de Planck,  $\delta_T$  une approximation de la fonction de Dirac, telle que  $\lim_{T \rightarrow \infty} \delta_T(E) = \delta(E)$ ,  $E_f$  et  $E_i$  sont les énergies des états  $i$  et  $f$  et  $\omega$  la fréquence du photon. Il faut noter qu'une telle équation n'est pas tout à fait réaliste pour les systèmes à l'étude, car elle ne prend pas en considération le couplage intermoléculaire ou intramoléculaire ou encore le désordre énergétique. Enfin, plusieurs règles de transitions peuvent être énoncées sans calculer au long  $W_{fi}$  ; c'est ce que nous verrons à la section 1.5.

## 1.3 Système conjugué

Notre matériel donneur a été choisi, entre autres, à cause de son système d'électrons hautement délocalisés qui favorise le transport des charges. La phtalocyanine de cuivre (CuPc, voir sec-

tion 3.1), notre matériel donneur, est composée principalement de carbone et d'une alternance de liens doubles et simples (carbone-carbone et carbone-azote). Ces caractéristiques, en plus du chevauchement d'orbitales de type  $p$ , décrivent un système conjugué.

Le CuPc est composé principalement de benzène et de pyrrole. Ces composés sont formés grâce à l'hybridation de type  $sp^2$  du carbone. C'est l'hybridation  $sp^2$  des semi-conducteurs organiques qui explique leur capacité à transporter les charges [19]. Afin de mieux comprendre ce type d'hybridation et ses effets sur le système, regardons le cas du benzène (voir figure 1.4 (a)) qui est formé d'atomes d'hydrogène ( $1s^1$ ) et de carbone ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Dans cette configuration, l'atome de carbone, qui doit se lier à un atome d'hydrogène et à deux atomes de carbone, ne possède pas suffisamment d'électrons non liés. Un des électrons de l'orbitale  $2s^2$  va remplir l'orbitale  $p_z$ , tel que démontré à la figure 1.4 (b). C'est cette hybridation qui crée les liens covalents  $\sigma$  qui jouent un rôle structural et qui n'interagissent que très peu avec une onde électromagnétique. L'électron de l'orbitale  $p_z$  forme un lien double avec son voisin (de droite ou de gauche) et est appelé orbitale  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  n'appartiennent pas à un seul atome ; leur recouvrement font qu'ils sont délocalisés, caractéristique qui est schématisée à la figure 1.5. Les électrons  $\pi$  sont responsables de la photophysique du système et c'est le couplage entre les orbitales non occupées de type  $p$  qui donne lieu à des orbitales moléculaires  $\pi$  énergétiquement plus élevées nommées  $\pi^*$ . Ce sont les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  que nous observons habituellement dans les mesures optiques.

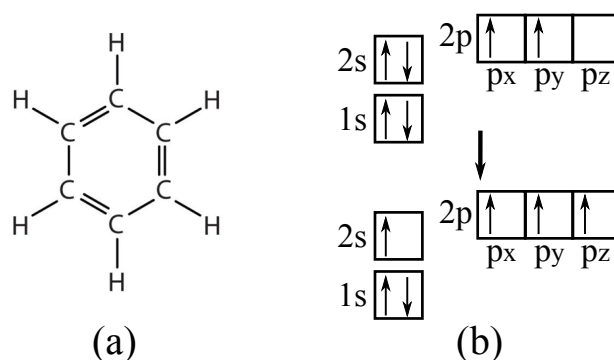


Figure 1.4 – (a) Molécule de benzène et (b) structure électronique du carbone (haut) et hybridation  $sp^2$  (bas).

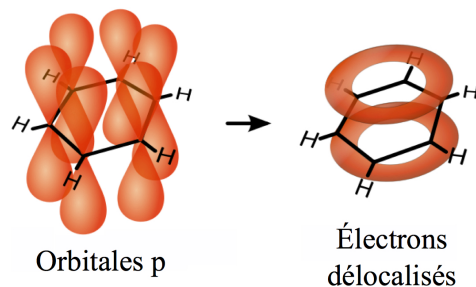


Figure 1.5 – Orbitales électroniques  $p_z$  d'une molécule de benzène et représentation de la délocalisation des électrons  $\pi$ .

#### 1.4 Couplage spin-orbite ( $\vec{S} \cdot \vec{L}$ )

Le couplage spin-orbite ( $\vec{S} \cdot \vec{L}$ ), tel que son nom l'indique, représente le couplage entre le spin total ( $\vec{S}$ ) et le moment orbital total ( $\vec{L}$ ) du système. C'est ce couplage, en plus d'une correction relativiste (non présentée ici) qui mène à la structure fine des atomes. Tel que mentionné brièvement précédemment, c'est le couplage spin-orbite qui rend possible l'inversion de spin pendant une transition optique (croisement intersystème – voir section 1.5) : l'interaction entre le spin et le moment orbital du système favorise le passage d'un état singulet (multiplicité de un) vers un état triplet (multiplicité de trois). La contribution en énergie du couplage  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  à l'hamiltonien du système est définie par [28] :

$$H_{SO} = \alpha_{fs}^2 \sum_u^N \sum_i^n \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}^3} \vec{L}_i \vec{S}_i, \quad (1.2)$$

où  $\alpha_{fs}$  est la constante de structure fine<sup>2</sup>,  $Z_\mu$  est la charge effective du noyau  $\mu$  et  $r_{i\mu}$  la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $\mu$ . Pour les électrons assez près du noyau, la charge effective vaut la charge totale de l'atome  $Z_\mu = Z_{atome}$ . Ensuite, pour les électrons suffisamment loin du noyau, le nuage électronique des autres électrons fait écran à la presque totalité de la charge telle que  $Z_\mu = 1$ . Finalement, pour les électrons  $i$  situés entre ces extrêmes,  $Z_\mu = [Z_{atome} - (i - 1)]e$ . Pour plus de détails sur les étapes menant à  $H_{SO}$ , voir : [28–30]. Cet hamiltonien décrit le couplage entre le spin et le moment orbital d'un électron  $i$  par le biais de l'interaction avec

<sup>2</sup> $\alpha_{fs} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \cong \frac{1}{137}$  où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\hbar$  la constante de Planck.

le champ du noyau  $\mu$ . Puisque  $H_{SO}$  est proportionnel au numéro atomique, les atomes plus lourds posséderont un couplage spin-orbite souvent plus important.

### 1.5 Transitions des états électroniques et règles de sélection

Tel que mentionné à la section 1.2, il existe différents types de transitions électroniques, certaines étant plus favorables que d'autres. Les processus radiatifs et non radiatifs<sup>3</sup> typiques sont présentés à la figure 1.6. Les états importants peuplés lors des transitions observées sont :

- $S_0$  : état singulet ; c'est l'état fondamental des systèmes conjugués  $\pi$ .
- $S_1$  : premier état excité singulet.
- $T_1$  : état triplet généralement situé quelques dixièmes d'électronvolt sous  $S_1$ .

Le détail qui mène à l'obtention des règles de sélection des processus illustrés à la figure 1.6 est présenté ailleurs (voir [24, 30]) ; seuls les résultats importants sont exposés dans ce travail. Les transitions de type *dipolaire électrique* sont considérées comme étant permises, comparative-ment aux transitions *dipolaires magnétiques* ou *quadripolaires électriques* qui possèdent des probabilités de transition tellement faibles qu'on les considère comme interdites. Les règles de sélections des transitions *dipolaires électriques* sont les suivantes :

- $\Delta l = \pm 1$  : où  $l$  est le nombre quantique du moment orbital ; la règle de Laporte se réfère au changement de parité de la fonction d'onde.
- $\Delta J = 0, \pm 1$  (sauf  $J_i = 0 \rightarrow J_f = 0$ ) :  $J = L + S$ , cette règle fait référence à la variation du moment quantique total.
- $\Delta S = 0$  : cette règle résulte du couplage spin-orbite ; le changement de projection du spin est interdit.
- $\Delta L = 0, \pm 1$  : le changement du moment quantique orbital total est une règle qui résulte aussi du couplage spin-orbite.

---

<sup>3</sup>Processus qui n'est pas accompagné par l'émission d'un photon.



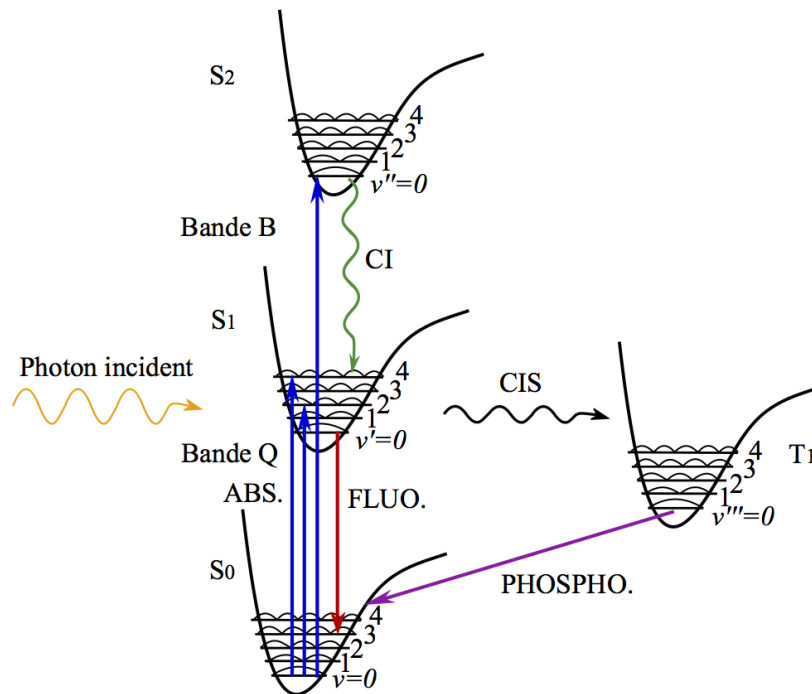


Figure 1.6 – Transitions possibles entre différents niveaux d'énergie électronique. Différents niveaux singulets  $S_n$  et un des niveaux triplets  $T_1$  sont représentés avec leurs sous-niveaux vibrationnels ( $v$ ). ABS.=absorption, FLUO.=fluorescence, PHOSPHO.=phosphorescence, CI=conversion interne, CIS=croisement intersystème, Bande Q : associée à la transition  $S_0 \rightarrow S_1$ , Bande B : associée à la transition  $S_0 \rightarrow S_2$ . Les lignes droites représentent des transitions radiatives et les lignes ondulées, des transitions non radiatives.

Regardons plus en détail les transitions schématisées à la figure 1.6. Suite à l'absorption (ABS.) d'un photon, le système passe à un niveau d'énergie plus élevé d'où il retournera vers l'état fondamental par l'un des chemins présentés. D'autres processus peuvent survenir, mais les plus communs sont exposés ici. La fluorescence (FLUO.  $\Delta S = 0$ ) a lieu sur des échelles de temps de l'ordre de la ns- $\mu$ s tandis que la phosphorescence (PHOSPHO.  $\Delta S \neq 0$ ) a lieu sur des échelles de l'ordre de la ms-s [31]. Ces échelles diffèrent à cause des règles de sélections mentionnées plus haut. Une transition qui est interdite, prend plus de temps à se produire, car elle implique un changement de projection du spin. La conversion interne (CI) et le croisement intersystème (CIS) présentés sur le schéma sont deux processus de type non radiatif. Le CIS est décrit par un changement d'état singulet vers un état triplet ou vice-versa et est considéré comme interdit selon la règle relative au changement de spin présentée plus haut. La CI représente une

transition entre deux états de même spin et est donc permise. Notons que dans les systèmes où le couplage spin-orbite de l'état triplet est faible, nous pouvons négliger le croisement intersystème de  $S \rightarrow T$ . Par ailleurs, dans les systèmes qui contiennent des atomes plus lourds, comme c'est le cas le présent projet, le couplage spin-orbite est important et nous ne pouvons plus négliger le croisement intersystème vers un état triplet [23].

## 1.6 Absorption et émission dans les cristaux moléculaires organiques

La dynamique excitonique présente dans les matériaux semi-conducteurs organiques s'explique de façon générale par le principe de Franck-Condon [24, 30, 31]. La figure 1.7 montre un schéma des processus d'absorption et d'émission dans le cadre de ce modèle. Cette figure montre les surfaces d'énergie potentielle (en une dimension) associée aux états électroniques ( $E_n$ ). Les états  $E_n$  sont subdivisés en un ensemble de sous-niveaux vibroniques ( $E_{nv}$ ) qui résultent du fort couplage avec les phonons du système et qui sont eux-mêmes subdivisés en sous-niveaux rotationnels (non représentés ici).

Lors de l'absorption d'un photon par un électron, ce dernier passe du sous-niveau vibronique fondamental de l'état électronique fondamental ( $E_{00}$ ) à un sous-niveau vibronique du niveau électronique excité ( $E_{1v'}$ ). Le coefficient d'absorption ( $\alpha(\omega)$ ) des bandes peut être calculé par :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega N n}{3\hbar\epsilon_0 c} |\mu_{fi}|^2 \sum_{N_f} \frac{e^S S^{N_f}}{N_f!} \delta(\omega - \omega_{fi} - N_f \omega_{vib}), \quad (1.3)$$

où  $\omega$  est la fréquence,  $N_f$  les états vibroniques,  $n$  l'indice de réfraction,  $|\mu_{fi}|^2$  l'élément de matrice de la transition donnée par la règle d'or de Fermi,  $S$  le facteur de Huang-Rhys qui représente le nombre de quanta de vibrations couplés avec l'état électronique,  $\omega_{fi}$  la fréquence de la transition et  $\omega_{vib}$  la fréquence vibronique.

Étant donné que le mouvement des électrons ( $10^{-14}$  s– $10^{-16}$  s) est beaucoup plus rapide que celui des atomes (mouvement nucléaire  $\approx 10^{-12}$  s– $10^{-13}$  s), nous supposons alors que la transition vers l'état électronique excité se fait de manière verticale : la distance internucléaire des

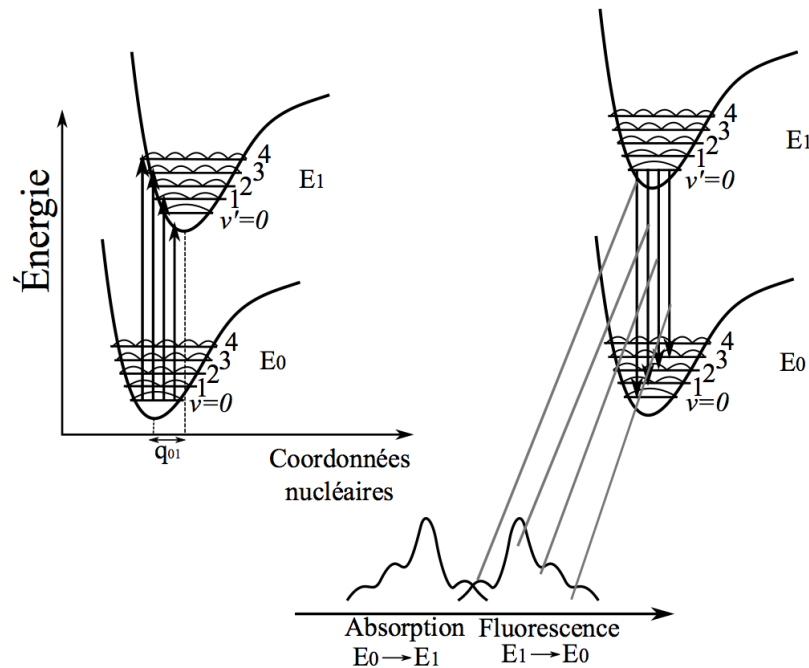


Figure 1.7 – Schématisation du principe de Franck-Condon. À gauche, nous observons des transitions optiques d’absorption  $E_{00} \rightarrow E_{1\nu'}$  et à droite, les transitions de fluorescence  $E_{10} \rightarrow E_{0\nu}$ . En bas de l’image, nous pouvons voir les spectres vibroniques d’absorption et de fluorescence associés aux transitions présentées. Cette figure est fortement inspirée de [24].

atomes de la molécule ne change pas [31]. Ainsi, les transitions vers des niveaux vibrationnels qui correspondent à un faible changement de coordonnées nucléaires sont favorisées. Comme l’équation 1.1 le montre, la probabilité de transition entre deux états est directement proportionnelle au carré de l’élément de matrice du recouvrement des fonctions d’onde des deux états en jeu ; donc, plus le recouvrement est grand, plus la probabilité de transition est grande.

L’électron qui est passé à un état de plus haute énergie descend chaque palier vibronique jusqu’à l’atteinte de celui de plus basse énergie pour ensuite retourner vers l’état fondamental. C’est la loi de Kasha qui stipule que l’émission qui suit l’absorption a lieu depuis l’état vibronique le plus bas. Cette désexcitation peut se faire vers n’importe lequel des niveaux vibroniques de l’état fondamental ; c’est la raison pour laquelle nous observons plusieurs pics dans un spectre d’émission [24]. Ces pics correspondent aux différentes transitions que nous

notons  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ , etc. Voilà pourquoi, théoriquement, en négligeant l'élargissement inhomogène, les spectres de photoluminescence des matériaux organiques sont l'image miroir des spectres d'absorption. Notons aussi que nous observons que les pics  $0-0$  en émission et en absorption sont décalés l'un par rapport à l'autre (voir fig. 1.7). Ce décalage se nomme *décalage de Stokes* et s'explique par la réorganisation de l'état excité dû au changement de densité électronique suite à une excitation optique. C'est cette réorganisation moléculaire qui réduit l'énergie de transition  $E_{10} \rightarrow E_{00}$  par rapport à  $E_{00} \rightarrow E_{10}$ .

Il arrive parfois que les bandes d'absorption et d'émission soient divisées en plusieurs composantes ; on nomme ce phénomène, *séparation de Davydov*. Cette dernière se manifeste par la séparation de niveaux moléculaires électroniques, électronique-vibrationnel et vibrationnel-vibrationnel des cristaux moléculaires organiques [32]. Cette séparation a lieu lorsqu'on retrouve deux molécules équivalentes mais orientées différemment dans une même cellule unitaire [24]. La séparation de Davydov a déjà été répertoriée dans plusieurs composés de phtalocyanine comme le cuivre de phtalocyanine, l'un des principaux composés à l'étude dans ce projet. Une dérivation complète de la séparation de Davydov dans les cristaux organiques est présentée ailleurs : [33].

## 1.7 Effet Stark

La génération de charges dans un système D/A peut conduire à la création d'un champ électrique qui peut venir modifier les niveaux électroniques du système. Le décalage ou la levée de dégénérescence de certains niveaux énergétiques dans un atome qui est plongé dans un champ électrique ( $\vec{E}_{ext}$ ) se nomme effet Stark. Nous pouvons affirmer que la contribution de l'effet Stark est petite par rapport à l'hamiltonien du système non perturbé ( $H_0$ ). Nous pouvons donc déterminer le changement en énergie dû à  $\vec{E}_{ext}$  via la théorie des perturbations.

L'énergie ( $E_n(\lambda)$ ) du système perturbé  $H' = H_0 + \lambda W$  où  $W$  est la perturbation et  $\lambda$  son poids, est donnée par [29] :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle + O(\lambda^2), \quad (1.4)$$

où  $E_n^0$  et  $|\phi_n\rangle$  sont respectivement l'énergie et l'état propre de l'état  $n$  de  $H_0$ . L'équation 1.4 est définie au premier ordre de perturbation dans le cas d'un niveau  $n$  non dégénéré. Au deuxième ordre de perturbation, on obtient :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_p^i | W | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3), \quad (1.5)$$

où  $p$  représente les niveaux énergétiques qui peuvent avoir une dégénérescence  $i$  et où  $E_p^0$  et  $|\phi_p^i\rangle$  sont respectivement les énergies et les états propres de  $H_0$  [26, 29]. Nous nous tournons maintenant vers la perturbation de l'effet Stark. La contribution à l'hamiltonien de l'interaction entre  $\vec{E}_{ext}$  (en Z) et le moment dipolaire électrique ( $\mu_{el}$ ) de l'atome est donnée par :

$$H_{Stark} = -\vec{E}_{ext} \cdot \vec{\mu}_{el} \quad (1.6)$$

$$= -e\vec{E}_{ext} \cdot \vec{R} \quad (1.7)$$

$$= -eE_{ext}Z, \quad (1.8)$$

où  $e$  est la norme de la charge de l'électron. Au premier ordre, nous remplaçons la perturbation  $W$  dans le second terme de l'équation 1.4 par  $H_{Stark}$  défini plus haut (éq. 1.8) et nous obtenons une correction à l'énergie du système ( $\epsilon_1$ ) qui est linéaire avec le champ électrique externe :

$$\epsilon_1 = -eE_{ext} \langle \phi_n | Z | \phi_n \rangle. \quad (1.9)$$

Au deuxième ordre, nous remplaçons la perturbation  $W$  dans le troisième terme de l'équation 1.5 par  $H_{Stark}$  et nous obtenons une correction à l'énergie ( $\epsilon_2$ ) qui est quadratique avec le champ électrique externe :

$$\epsilon_2 = e^2 |E_{ext}|^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \phi_p^i | Z | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}, \quad (1.10)$$

Nous pouvons donc déterminer l'effet de  $\vec{E}_{ext}$  sur les niveaux énergétiques du système si les états du système non perturbés sont connus. Il est aussi important de mentionner à nouveau que les équations 1.4 et 1.5 sont seulement valides pour le cas d'un niveau  $n$  non dégénéré. Pour plus de détails sur le traitement en présence de niveaux dégénérés, voir : [26, 29].

## 1.8 Résumé

Les matériaux étudiés dans ce projet sont des cristaux organiques. Nous avons vu que cela implique une mobilité et une constante diélectrique assez faibles. Ces matériaux sont néanmoins une avenue intéressante pour le développement de cellules solaires à cause, entre autres, de leur faible coût et de leur facilité de fabrication. C'est grâce à leur système conjugué que nos matériaux sont en mesure de transporter les charges. La structure D/A permet d'obtenir les meilleurs rendements, même si un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire à cause du faible écrantage présent chez les semi-conducteurs organiques. Par ailleurs, nous ne possédons toujours pas une compréhension assez poussée et détaillée des étapes qui mènent d'un état de transfert de charge (CT) vers un état de séparation de charge (CS), état qui est essentiel pour produire un photocourant et obtenir des dispositifs fonctionnels.

Les expériences qui permettent de caractériser nos échantillons, telles l'absorption et la photoluminescence, font appel à l'interaction lumière-matière. C'est la règle d'or de Fermi qui dicte la probabilité de transition entre deux états électroniques. Par contre, ce ne sont pas toutes les transitions qui sont permises. Certaines règles de sélection interdisent fortement, par exemple, une transition qui implique une variation du nombre quantique  $\Delta l \neq \pm 1$ . D'autres règles de sélection interdisent faiblement, par exemple, une transition entre deux états dont la projection du spin est différente. D'ailleurs, dans les matériaux où le couplage spin-orbite est important, les transitions faiblement interdites où  $\Delta S \neq 0$ , comme le croisement intersystème, ont plus de chance de se produire. Les spectres d'absorption et de photoluminescence de systèmes semi-conducteurs organiques peuvent être décrits par le principe de Franck-Condon. Enfin, la création de charges à l'interface et donc d'un champ électrique, peut mener à un décalage des niveaux énergétiques et, dans certains cas, à une levée de dégénérescence ; c'est ce qu'on appelle l'effet Stark. L'effet sur les différents niveaux d'énergie du système peut être linéaire ou quadratique avec le champ électrique créé. Il est très important de garder en tête tous ces concepts afin de faire une analyse rigoureuse et fidèle des résultats obtenus qui sont présentés au chapitre 4.

## CHAPITRE 2

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce deuxième chapitre présente les différents laboratoires de pointe qui ont servi aux mesures réalisées dans ce mémoire. Le *laboratoire en continu*, présenté à la section 2.1.1, permet de réaliser des mesures à l'état de quasi équilibre. Les installations du *laboratoire Solaris Chem Inc.* servent pour les mesures de courbes I-V des dispositifs photovoltaïques (voir section 2.1.2). C'est dans le *laboratoire de Richard Leonelli* (voir section 2.1.3) que les mesures de Raman ont été effectuées. Le *laboratoire de Linda Peteanu*, présenté à la section 2.1.4, nous a permis de réaliser les mesures d'électroabsorption. Les prochaines sections expliqueront donc les différentes composantes des laboratoires et les expériences pouvant être réalisées avec les montages mis en place.

#### 2.1 Montages expérimentaux

##### 2.1.1 Laboratoire en continu

Plusieurs types de mesures peuvent être effectuées dans le *laboratoire en continu*. Les montages associés à ces expériences sont présentés à la figure 2.1. Ces expériences sont décrites plus en détail à la section 2.2 : expérience d'absorption, de photoluminescence (PL) en continu et d'absorption photoinduite (PIA). Dans toutes ces expériences, l'échantillon est placé dans un cryostat à cycle fermé<sup>1</sup> ; une dépendance en température et en fréquence du signal de PIA peut être réalisée.

Le signal est détecté par une photodiode silicium/sulfure de plomb (Si/PbS)<sup>2</sup> et lu à l'aide d'un ou deux amplificateurs à détection synchrone (ADS)<sup>3</sup>, en fonction de l'expérience en cours. Lors de ce type de détection, notre signal, modulé à une certaine fréquence, est multiplié par

---

<sup>1</sup>Cryo Industries of America, cryostat à cycle fermé modèle 350 *optical refrigerator cryostat*, température minimale de 10 K.

<sup>2</sup>Photodiode en provenance de Electro-Optical Systems Inc., modèle : S/PBS-025/020-TE2-H.

<sup>3</sup>ADS en provenance de *Stanford Research Systems*, modèles SR830 et SR810.

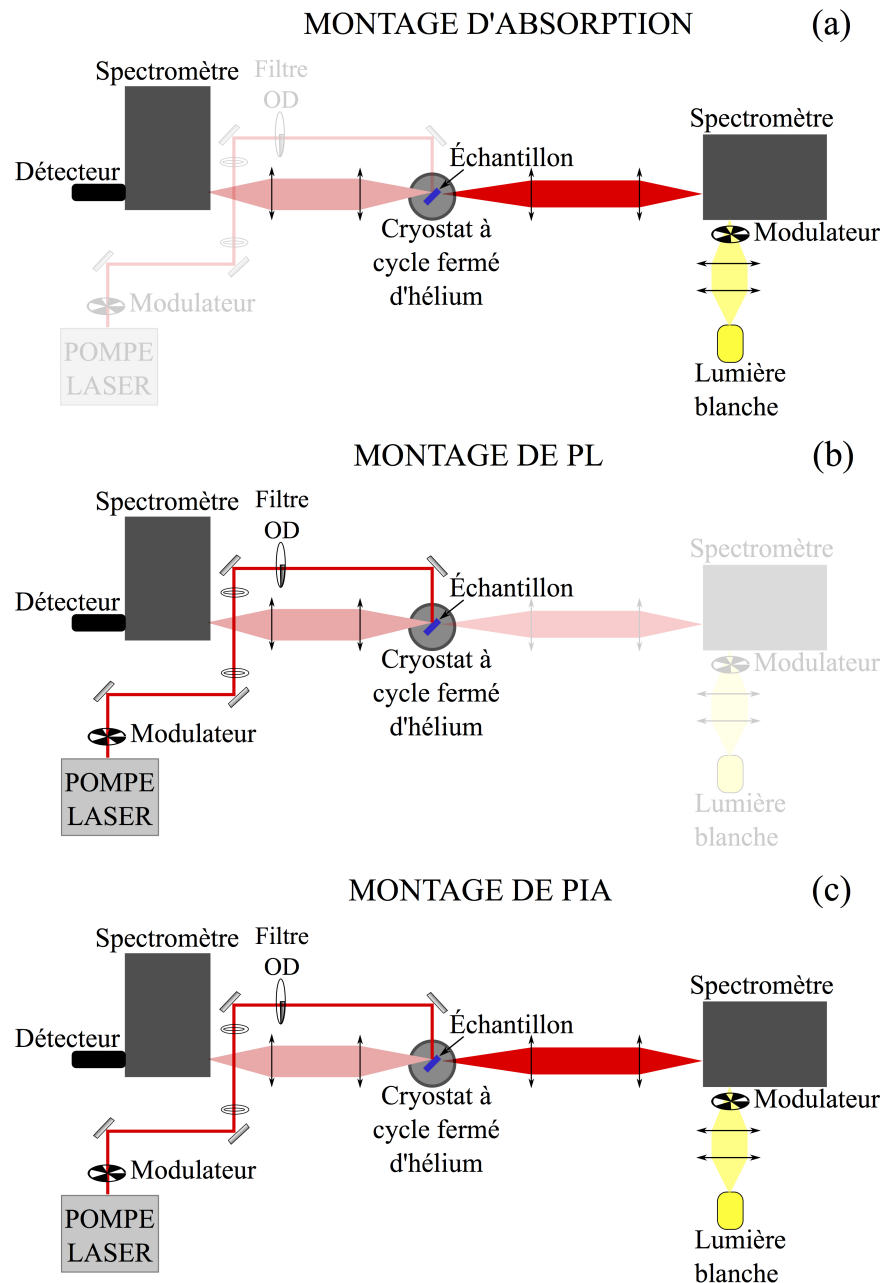


Figure 2.1 – Schématisation des montages disponibles dans le laboratoire en continu pour les mesures : (a) d'absorption, (b) de PL et (c) de PIA. Les parties du montage qui ne sont pas en fonction lors de l'expérience sont plus pâles. Les différentes sources d'excitation sont présentées au tableau 2.I. Le détecteur est une photodiode Si/PbS et la lumière blanche est une lampe au tungstène. La pompe laser est modulée à 170 Hz et la lumière blanche à 139 Hz.



une «*onde de référence*» qui possède la même fréquence. Le signal qui en résulte est intégré sur une période 100 fois plus grande que celle de la référence et du signal. Ainsi, seul le signal modulé à la même fréquence que celle envoyée par l'ADS est mesuré. Ce type de détection permet de lire des signaux très faibles, parfois noyés dans le bruit.

Le tableau 2.I présente toutes les sources d'excitation disponibles dans le *laboratoire en continu*. En plus de ces sources, une lampe au tungstène-halogène est disponible pour les expériences d'absorption et de PIA. Cette lampe est couplée à un spectromètre (PI-Acton SP-2300i) qui nous permet d'obtenir une sortie monochromatique. Toutes ces sources sont modulées mécaniquement par des secteurs tournants afin de pouvoir réaliser les mesures en détection synchrone expliquée plus haut.

<b>Source de pompage avec sa longueur d'onde centrale</b>	<b>Puissance maximale de sortie</b>
Diode laser 405 nm	50 mW
Diode laser 532 nm	300 mW
Diode laser 635 nm	300 mW

Tableau 2.I – Différentes sources laser de pompage optique disponibles pour les mesures du *laboratoire en continu*.

### 2.1.2 Laboratoire de mesures de courbes I-V

Les installations de Solaris Chem Inc. et du groupe de recherche de James D. Wuest (Département de Chimie – Université de Montréal) ont été utilisées afin de tenter de caractériser les cellules solaires présentées à la section 3.2.2 grâce à des mesures de courbes I-V. Un simulateur solaire *Oriel* (classe AAA) permet de reproduire le spectre de radiation du soleil grâce à un ensemble de filtres [34]. Sa sortie collimatée est dirigée vers le dispositif qui est dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon. Un multimètre permet d'appliquer une différence de potentiel aux bornes des électrodes de la cellule et de lire le courant créé. Grâce à ces mesures, nous pouvons déterminer directement l'efficacité de conversion des dispositifs qui ont été fa-

briqués. Avant de recueillir nos données, nous mesurons la courbe I-V d'une cellule référence afin de nous assurer que l'intensité du simulateur correspond bien à *un soleil*. À l'annexe I, nous présentons en détail la théorie en lien avec le montage de courbes I-V.

### 2.1.3 Laboratoire de spectroscopie Raman

C'est dans le laboratoire du professeur Richard Leonelli (Département de Physique – Université de Montréal) que nous avons réalisé les mesures de Raman présentées à la section 4.1.2. Le montage employé est schématisé à la figure 2.2. Un laser continu à 532 nm est employé afin de sonder les modes de vibration des échantillons à l'étude. Le signal est dirigé vers un spectromètre, puis vers un détecteur CCD (*charged-coupled device*) refroidi à l'azote. Un laser titane :saphir ajustable est aussi disponible afin d'exciter l'échantillon dans une gamme située entre 700 nm et 900 nm. L'échantillon est positionné dans une chambre sous vide ( $\sim 1$  mbar) et les mesures sont réalisées à température pièce. Nous avons ajouté au montage la diode laser à 635 nm du *laboratoire en continu* afin de vérifier de combien elle chauffait notre échantillon (voir section 4.2.2.2).

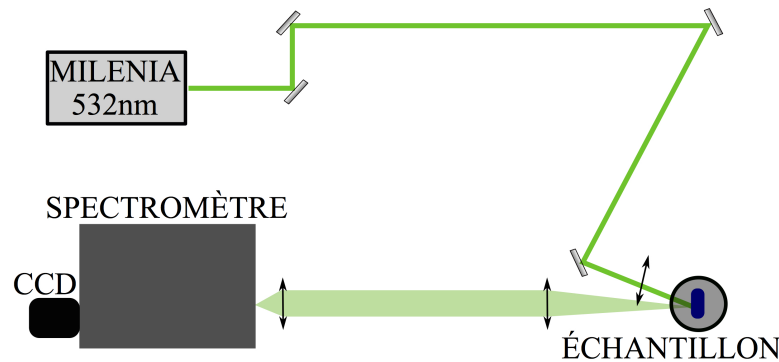


Figure 2.2 – Schématisation du montage employé pour les mesures de Raman. L'échantillon est placé dans une chambre sous vide ( $\sim 1$  mbar) et les mesures sont réalisées à température pièce. Le laser continu à 532 nm est dirigé vers l'échantillon et la diffusion du laser est transmise dans un spectromètre, puis vers le capteur CCD refroidi à l'azote.

### 2.1.4 Laboratoire d'électroabsorption

Les mesures d'électroabsorption présentées dans ce travail ont été réalisées dans le laboratoire de Linda Peteanu<sup>4</sup> (Department of Chemistry – Carnegie Mellon University). Une schématisation du montage est présentée à la figure 2.3. Dans ce montage, nous employons une lampe au xénon comme sonde. Cette sonde est collimatée et dispersée dans un spectromètre (Spex340S). Le faisceau sortant du spectromètre passe d'abord par un dépolariseur (afin d'éliminer une polarisation préférentielle verticale due à l'interaction de la lumière avec le réseau), puis par un polariseur (prisme de Glan-Taylor) afin de bien sélectionner la polarisation horizontale de la sonde. Le faisceau transmis au travers de l'échantillon est ensuite dirigé vers une photodiode de silicium pour la détection. Un champ électrique externe est appliqué aux électrodes de l'échantillon à l'étude (voir figure 3.7 et 3.9). La source d'alimentation haute tension alternative qui induit le champ externe possède une fréquence ajustable (0-460Hz) et un voltage *pic à pic* allant de 200V à 15kV. Afin de prendre des mesures à basse température, l'échantillon est plongé directement dans un vase isolant à double paroi rempli d'azote liquide.

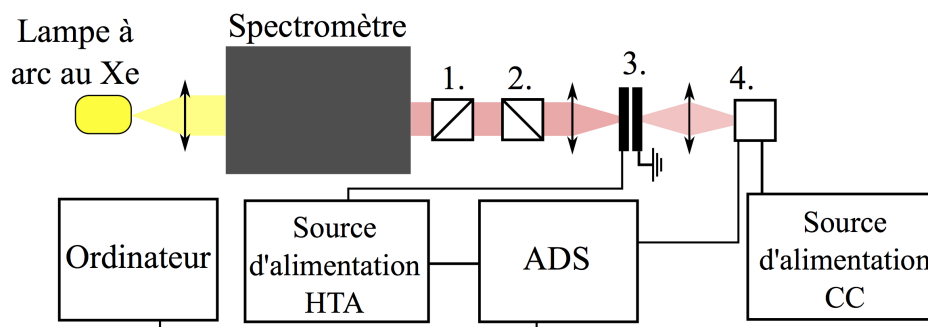


Figure 2.3 – Schématisation du montage employé pour les mesures d'électroabsorption. **1.** Dépolariseur, **2.** Prisme Glan-Taylor (polariseur), **3.** Échantillon, **4.** Détecteur (photodiode), **HTA** : Haute tension alternative, **ADS** : Amplificateur à détection synchrone, **CC** : Courant continu [35].

Le champ en courant alternatif induit une modulation de l'intensité transmise qui est détectée, à la seconde harmonique du champ, par un ADS déclenché par la fréquence du canal de référence de la source de haute tension. L'ADS mesure en même temps, par le biais du port analogue, l'intensité totale, non modulée, transmise au travers de l'échantillon. Le signal transmis

<sup>4</sup><http://www.chem.cmu.edu/groups/peteanu/>

est ensuite converti en absorbance grâce au spectre de référence [35, 36]. Comme le montre la figure 2.4, l'angle  $\chi$  entre la polarisation de la sonde et le champ électrique induit peut être varié en changeant l'angle vertical de l'échantillon. La loi de Snell :  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$  nous permet de déterminer l'angle d'incidence nécessaire ( $\theta_1$ ) afin d'obtenir l'angle magique de  $\chi=54,7^\circ$  (correspondant à  $\theta_2 = 35,3^\circ$ ) qui permet de réduire grandement les équations du traitement des mesures d'électroabsorption (voir section 2.2.4). L'indice de réfraction du CuPc varie, mais est de l'ordre de 1,2 pour la région d'intérêt, ce qui correspond à  $\theta_1 \approx 44^\circ$ .

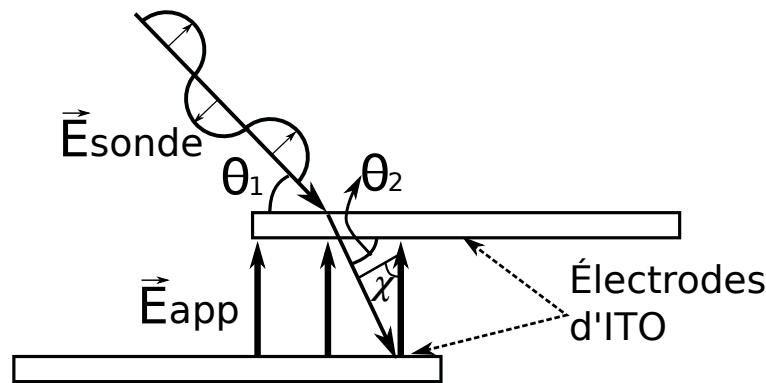


Figure 2.4 – Schématisation du champ électrique de la sonde ( $\vec{E}_{sonde}$ ) et du champ appliqué aux électrodes ( $\vec{E}_{app}$ ) lors d'une expérience d'électroabsorption. L'angle  $\chi$  est l'angle entre le champ de la sonde et celui appliqué aux électrodes [37].

## 2.2 Expériences

### 2.2.1 Absorption

Le spectre d'absorption représente souvent l'une des premières étapes lors de la caractérisation d'un échantillon. Si on ne sait pas où l'échantillon absorbe, on ne peut pas savoir dans quelle gamme d'énergies il est possible de l'exciter ou d'entrer en résonance. Lors de cette expérience, il y a transfert d'un champ électromagnétique d'une sonde vers les électrons des molécules du système à l'étude. Plusieurs techniques sont disponibles pour obtenir les mesures d'absorption en continu. Par exemple, l'emploi d'un spectrophotomètre permet d'obtenir rapidement des spectres d'absorption ; d'un autre côté, un montage, tel que présenté à la figure 2.1

(a), permet de réaliser les spectres à basse température (jusqu'à 10 K dans notre cas).

Dans ces deux cas, le principe est le même. Une source de lumière qui émet en continu est envoyée dans un premier monochromateur où une petite gamme de longueurs d'onde est sélectionnée et ensuite dirigée vers l'échantillon. L'intensité, ainsi atténuée par l'absorption de l'échantillon, est dirigée vers un second monochromateur et le signal est lu par un détecteur (ici, Si/Pbs). Un spectre de référence (sans échantillon) doit aussi être réalisé afin de reconstruire le spectre d'absorption à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (2.1)$$

où  $I$  est l'intensité du faisceau qui a traversé l'échantillon,  $I_0$  notre référence,  $\mu$  le coefficient d'atténuation et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon. L'absorbance  $A$  est définie par [38] :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (2.2)$$

### 2.2.2 Photoluminescence en continu (PL)

L'expérience de photoluminescence en continu, tout comme l'expérience d'absorption, est une autre des premières étapes de caractérisation des échantillons. Elle permet d'obtenir de l'information au sujet des transitions optiques qui sont permises au sein du système. La figure 2.1 (b) montre une schématisation du montage de PL en continu qui a été employé. Nous excitions l'échantillon à l'aide d'une sonde laser qui possède une énergie présente dans la gamme d'absorption de l'échantillon. Les excitons ainsi créés relaxent de manière non radiative vers le bas de la bande énergétique de l'état excité pour ensuite retourner vers l'état fondamental de manière radiative. Tel que le montre la figure 1.6, l'exciton peut passer par un état intermédiaire avant de se désexciter. Par contre, les mesures de PL en continu ne nous permettent pas de distinguer ces états puisque nous sommes en régime d'équilibre dynamique. Afin d'étudier la dynamique de désexcitation, des mesures temporelles sont nécessaires. Toutefois, puisque les échantillons présentés dans ce projet ont une efficacité quantique de photoluminescence faible, une telle étude n'a pas été réalisée.

### 2.2.3 Absorption Photoinduite (PIA)

L'absorption photoinduite est une expérience de type pompe-sonde qui permet de sonder les états excités de notre système. La pompe, notre laser, crée des états excités dans notre système et la sonde nous renseigne sur ces derniers. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de la différence de transmission lorsque le matériau est excité (avec pompe) et au repos (sans pompe). Le changement en densité optique du matériau est défini à partir de la loi de Beer-Lambert, par :

$$\Delta OD = -\ln\left(\frac{T_{avec\ pompe}}{T_{sans\ pompe}}\right) = -\ln\left(\frac{T^*}{T}\right) = -\ln\left(1 + \frac{T^* - T}{T}\right) = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right). \quad (2.3)$$

Pour un faible signal, tel qu'observé dans ce projet ( $\frac{\Delta T}{T} \approx 10^{-5}$ ), nous pouvons faire l'approximation suivante :

$$\Delta OD \approx -\frac{\Delta T}{T}. \quad (2.4)$$

Nous observons donc le changement fractionnaire de transmission avec ( $T^*$ ) et sans excitation ( $T$ ). Lorsque la pompe interagit avec l'échantillon, les populations se réorganisent et les niveaux plus bas en énergie sont dépeuplés. Étant donné que la pompe et la sonde sont présentes de manière quasi continue, le système atteint un état qui s'approche de l'équilibre. Voici les principaux phénomènes observés dans un spectre de PIA :

- $\Delta T/T > 0$  : le **photoblanchiment**. Ce dernier est dû au dépeuplement de  $S_0$ . Comme il y a moins d'états électroniques disponibles pour absorber la sonde, l'échantillon transmet plus lorsqu'il est excité que lorsqu'il est au repos.
- $\Delta T/T < 0$  : le phénomène d'**absorption photoinduite** a lieu lorsque les électrons qui occupent les états excités par la pompe passent à des niveaux d'énergie plus élevée à cause de l'absorption de la sonde. Il s'ensuit une diminution de la transmittance de la sonde.
- $\Delta T/T = 0$  : a lieu lorsque l'on sonde une transition qui n'est pas affectée par la pompe ou encore si plusieurs processus s'annulent.

Cependant, l'analyse d'un spectre de PIA est parfois plus ardue à réaliser. En effet, certains phénomènes observés peuvent être difficiles à identifier à cause des plages d'énergie des processus à l'étude qui se recoupent parfois. D'autres phénomènes peuvent aussi survenir, comme la création de charges ou encore un effet thermique si l'échantillon est chauffé. Ces effets sont abordés plus en détail à la section 4.2.

La figure 2.1 (c) montre une schématisation du montage de PIA employé. Une lampe au tungstène fait office de sonde et plusieurs sources de laser sont disponibles pour pomper les échantillons : 405 nm, 532 nm et 635 nm. Il est important de noter que l'expérience d'absorption photoinduite se fait en modulation double : le signal est recueilli à la somme des fréquences de modulation de la pompe (laser - 170 Hz) et de la sonde (lumière blanche/lampe au tungstène - 139 Hz) afin de se débarrasser de tout signal parasite qui pourrait provenir seulement de la pompe ou de la sonde. Pour plus de détails sur le montage de PIA utilisé, voir [39].

#### **2.2.4 Electroabsorption (EA)**

Lors d'une expérience d'électroabsorption, aussi appelée spectroscopie d'effet Stark, nous mesurons le changement du spectre d'absorption causé par la présence d'un champ électrique externe. Cette expérience permet d'aller chercher de l'information sur le changement de moment dipolaire ( $\Delta\mu$ ) et de polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ) entre le niveau fondamental et excité de la transition qui est sondée [40–43]. Le changement de moment dipolaire nous informe sur le niveau de séparation de charges de la transition tandis que le changement de polarisabilité indique le degré de sensibilité de la transition à un champ électrique [41]. Il est possible d'estimer théoriquement ces paramètres, mais rarement avec une précision satisfaisante. L'électroabsorption a déjà été employée pour comprendre l'effet du type de solvant utilisé sur différents matériaux [40], pour comprendre la variation des propriétés électroniques causée par la taille de différents agrégats [43], pour identifier les bandes à transfert de charge [44] ou encore, comme ce sera le cas dans l'étude réalisée ici, pour quantifier le champ électrique interne [45].

L'analyse présentée dans ce mémoire est la même que celle qui a été déjà conduite dans de multiples groupes de recherche et est basée sur l'équation de Liptay [40, 42, 46–48]. Cette

équation nous dit qu'il est possible d'effectuer un ajustement des données d'électroabsorption en fonction du spectre d'absorption et de ses dérivées première et seconde :

$$\Delta A(\nu) = (f\vec{F}_{ext})^2 \left\{ A_\chi A(\nu) + \frac{B_\chi}{15hc} \frac{v d[A(\nu)/v]}{d\nu} + \frac{C_\chi}{30h^2c^2} \frac{v d^2[A(\nu)/v]}{d\nu^2} \right\}, \quad (2.5)$$

où  $\Delta A(\nu)$  est le changement du spectre d'absorption dû au champ externe ( $\vec{F}_{ext}$  en V/m) en fonction de la fréquence  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $f$  le facteur de contribution du champ interne,  $\chi$  l'angle entre le champ appliqué et la polarisation de la sonde (voir figure 2.4),  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière. Les paramètres  $A_\chi$  ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ),  $B_\chi$  ( $\text{Jm}^2/\text{V}^2$ ) et  $C_\chi$  ( $\text{J}^2\text{m}^2/\text{V}^2$ ) sont décrits par les équations suivantes [41] :

$$A_\chi = \frac{1}{30|\vec{m}|^2} \sum_{i,j} [10A_{ij}^2 + (3\cos^2\chi - 1)(3A_{ii}A_{jj} + A_{ij}^2)] + \frac{1}{15|\vec{m}|^2} \sum_{i,j} [10m_i B_{ijj} + (3\cos^2\chi - 1)(4m_i B_{ijj})], \quad (2.6)$$

$$B_\chi = \frac{5}{2} \text{Tr}(\underline{\Delta\alpha}) + (3\cos^2\chi - 1) \left( \frac{3}{2} \underline{\Delta\alpha}_m - \frac{1}{2} \text{Tr}(\underline{\Delta\alpha}) \right) + \frac{1}{|\vec{m}|^2} \sum_{ij} [10m_i A_{ij} \Delta\mu_j + (3\cos^2\chi - 1) \times (3m_i A_{ij} \Delta\mu_i + m_i A_{ij} \Delta\mu_j)], \quad (2.7)$$

$$C_\chi = |\Delta\mu|^2 \cdot [5 + (3\cos^2\chi - 1)(3\cos^2\zeta_A - 1)], \quad (2.8)$$

où  $A_{ij}$  est le moment de transition de polarisabilité,  $B_{ijj}$  le moment de transition d'hyperpolarisabilité,  $\zeta_A$  l'angle entre  $\Delta\vec{\mu}$  et le moment de transition  $\vec{m}$ ,  $\underline{\Delta\alpha}_m$  la composante du changement de polarisabilité le long de la direction du moment de transition<sup>5</sup>. Les indices  $i$  et  $j$  sont les composantes des vecteurs et tenseurs et correspondent aux coordonnées x, y et z.  $A_\chi$  décrit le changement dû au champ dans le moment de transition.  $B_\chi$  dépend de l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec le champ.  $C_\chi$  décrit l'interaction entre le moment dipolaire et le

<sup>5</sup> $\underline{\Delta\alpha}_m = \vec{m}\underline{\Delta\alpha}\vec{m}/|\vec{m}|^2$



champ appliqué. Une dérivation succincte de ce modèle est présentée à l'annexe II ; pour plus de détails, voir : [40, 42, 48, 49]. Pour l'angle magique utilisé dans cette expérience  $\chi = 54,7^\circ$ , les coefficients  $A_\chi$ ,  $B_\chi$  et  $C_\chi$  sont réduits à ceci :

$$A_{54,7^\circ} = \frac{1}{3|\vec{m}|^2} \sum_{i,j} A_{ij}^2 + \frac{2}{3|\vec{m}|^2} \sum_{i,j} m_i B_{ijj} , \quad (2.9)$$

$$B_{54,7^\circ} = \frac{10}{|\vec{m}|^2} \sum_{i,j} m_i A_{ij} \Delta\mu_j + \frac{15}{2} \langle \underline{\Delta\alpha} \rangle , \quad (2.10)$$

$$C_{54,7^\circ} = 5 |\Delta\mu|^2 , \quad (2.11)$$

où  $\langle \underline{\Delta\alpha} \rangle$  est le changement moyen de polarisabilité lors de la transition et est égal à  $\frac{1}{3} Tr(\langle \underline{\Delta\alpha} \rangle)$ . De plus, pour un système isotrope tel que présenté ici, seule la norme de  $|\Delta\mu|$  peut être déterminée sans son signe. Les coefficients  $A_\chi$ ,  $B_\chi$  et  $C_\chi$  sont extraits par la méthode des moindres carrés à partir des spectres d'absorption et de ses dérivées première et seconde obtenus par un ajustement gaussien.

### 2.2.5 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est employée afin de caractériser les modes de vibration (phonons) qui apparaissent suite à l'excitation d'un ensemble de molécules ; la diffusion Raman est un processus inélastique, c'est-à-dire que l'énergie cinétique n'est pas conservée. Lors d'une telle expérience, nous excitons l'échantillon dans la région spectrale ultraviolet-visible. Le champ électrique associé à cette excitation interagit avec l'échantillon ; il y a alors un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire  $P$  est induit :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) , \quad (2.12)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité,  $E_0$  l'amplitude de la vibration du champ et  $\nu_0$ , la fréquence du laser. On définit le déplacement nucléaire  $q$  comme suit :

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_p t) , \quad (2.13)$$

où  $q_0$  est l'amplitude de vibration et  $\nu_p$  la fréquence de vibration du phonon. Pour de petits déplacements, on peut développer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (2.14)$$

Alors, le moment dipolaire peut se réécrire ainsi :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)] , \quad (2.15)$$

où  $\alpha_0$  est la polarisabilité et  $q_0$  la position d'équilibre. Le premier terme de l'équation 2.15 représente la diffusion **Rayleigh** où le dipôle oscille avec la même fréquence que celle de la sonde ( $\nu_0$ ). Le second et le troisième terme représentent respectivement la diffusion Raman **anti-Stokes** ( $\nu_0 + \nu_p$ ) lorsqu'il y a absorption d'un phonon et la diffusion Raman **Stokes** ( $\nu_0 - \nu_p$ ) lorsqu'il y a émission d'un phonon. Les différents processus présents dans une expérience d'effet Raman sont schématisés à la figure 2.5.

Pour qu'un mode soit actif en diffusion Raman, nous devons observer un changement de polarisabilité [38]. En effet, si  $\frac{\partial \alpha}{\partial q} = 0$ , tel que l'indique l'équation 2.15, nous n'observons aucune diffusion Raman. Le rapport d'intensité d'un pic anti-Stokes ( $I_{AS}$ ) et Stokes ( $I_S$ ), tel que prédit par la mécanique quantique, vaut :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_p}{\nu_0 - \nu_p} \right)^4 \exp \left\{ \frac{-\hbar\omega_p}{k_B T} \right\} , \quad (2.16)$$

où  $\nu_0$  et  $\nu_p$  sont les fréquences respectives du laser et du phonon en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\hbar$  est la constante de Planck,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\omega_p$  la fréquence du phonon en  $\text{s}^{-1}$  (voir [38] p.136-137). Il est donc possible de déterminer la température du réseau si les intensités des raies Stokes et anti-Stokes sont connues. Enfin, puisque l'état fondamental de

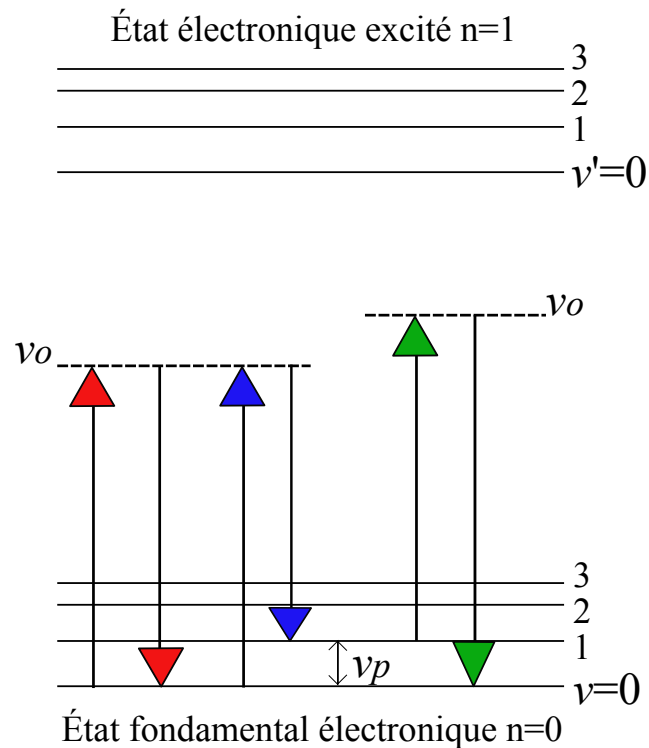


Figure 2.5 – Schématisation des différents phénomènes rencontrés en spectroscopie Raman. **Rouge** : diffusion Rayleigh, **bleu** : diffusion Stokes où il y a émission d'un phonon et **vert** : diffusion anti-Stokes où il y a absorption d'un phonon.

vibration ( $\nu = 0$ ) est plus peuplé que les autres, l'intensité des raies Stokes est plus importante que celle des raies anti-Stokes. Plus la température diminue, plus les niveaux correspondant à  $\nu > 0$  sont vides et plus il est difficile d'observer les pics anti-Stokes. L'équation 2.16 nous montre que cette intensité diminue de manière exponentielle avec la température.

## CHAPITRE 3

### ÉCHANTILLONS À L'ÉTUDE

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physiques des matériaux à l'étude : la phtalocyanine de cuivre (CuPc) et un fullerène, le C<sub>60</sub>. Seront abordées dans ce chapitre, l'architecture et la microstructure des molécules, les propriétés qui nous ont poussés à les étudier et les différentes méthodes de fabrication employées pour les films de CuPc :C<sub>60</sub> ainsi que pour les dispositifs.

#### 3.1 Propriétés physiques

Le CuPc fait partie de la famille des phtalocyanines qui sont des composés macrocycles, c'est-à-dire qu'ils sont totalement cycliques ou en partie cycliques. La famille des phtalocyanines se présente à nous comme très prometteuse pour la fabrication de films minces à cause de leur très forte stabilité chimique et de leur croissance uniforme [10, 50–52]. Nous présentons une molécule de CuPc à la figure 3.2 (a) ; elle est composée de quatre isoindoles (un benzène fusionné à un cycle de pyrrole) reliés à des atomes d'azote et possède un atome de cuivre central. Comme on l'observe à la figure 3.2, la molécule de CuPc est de forme plate quasi carrée ; elle est large d'environ 10 Å et possède un épaisseur de 3,5 Å [53]. Sa formule moléculaire s'écrit : C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>CuN<sub>18</sub>, ce qui représente une masse moléculaire de 576,08 u<sup>1</sup>, la classant ainsi dans la catégorie des petites molécules (masse atomique < 900 u).

Les cristaux de phtalocyanine sont monocliniques avec deux molécules par cellules unitaire. C'est cette dernière propriété qui explique le dédoublement du pic d'absorption associé à la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  (voir section 4.1.1). Les composés de phtalocyanine font partie du groupe de symétrie  $D_{4h}$  [54, 55] et peuvent se cristalliser sous diverses formes qu'on appelle polymorphes. Jusqu'à ce jour, quatre différents polymorphes ont été réportoriés [56, 57] : les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $x$ . Les deux structures cristallines les plus communes chez le CuPc sont la

---

<sup>1</sup>Une unité de masse atomique =  $1,660538 \times 10^{-27}$  kilogramme.

phase  $\beta$  et la phase métastable  $\alpha$  [51, 58, 59]. La phase  $\beta$  est considérée comme étant la plus stable, car elle ne subit pas de transition polymorphique si, après avoir été évaporée, les molécules subissent un recuit au delà de 480K [57] ou encore si elles sont entreposées dans des solvants organiques [56]. Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  se distinguent dans le chevauchement de leurs molécules voisines. Comme le montre la figure 3.1, la phase  $\alpha$  présente un plus grand chevauchement et donc, une distance Cu–Cu plus faible ( $\sim 3,8 \text{ \AA}$ ) que dans le cas de la phase  $\beta$  ( $\sim 4,8 \text{ \AA}$ ) [58]. On retrouve la phase  $\beta$  lorsque le substrat est à température pièce tandis que la phase  $\alpha$  est réalisée à de plus hautes températures (300–500 K). Des études approfondies de l’orientation moléculaire et de la structure cristalline de la phthalocyanine de cuivre ont déjà été réalisées par plusieurs groupes de recherche à l’aide de diffraction par rayons X et par absorption optique dans l’infrarouge [56, 60, 61]. Le CuPc joue ici le rôle du donneur d’électrons dans l’hétérojonction de type II<sup>2</sup> formée avec le C<sub>60</sub>.

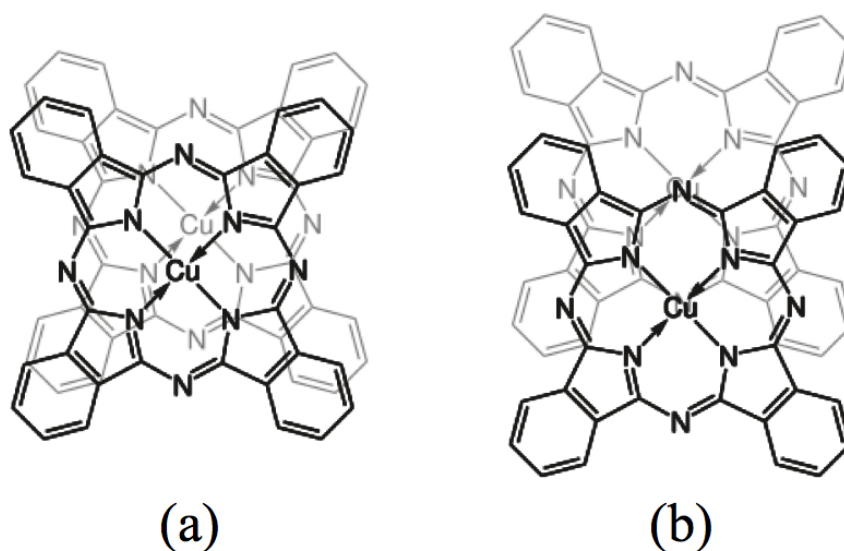


Figure 3.1 – Différence de chevauchement pour les phases  $\alpha$  [58] et  $\beta$  [60] du CuPc.

<sup>2</sup>Dans une hétérojonction de type II, les niveaux HOMO et LUMO du donneur sont respectivement plus hauts en énergie que les niveaux HOMO et LUMO de l’accepteur (voir figure 3.3).

Le fullerène est une molécule faite entièrement d'atomes de carbone et peut prendre diverses formes. La molécule présentée dans ce projet, le  $C_{60}$ , est sous forme sphérique (voir figure 3.2 (b)) et possède un rayon de  $3,5\text{\AA}$ . Son nom scientifique est buckminsterfullerène en l'honneur de l'architecte américain Buckminster Fuller qui a inventé le dôme géodésique [24]. Le  $C_{60}$  est un des accepteurs d'électrons les plus répandus ; il fait partie du groupe de symétrie  $I_h$  qui possède le plus haut degré de symétrie [62]. Cette molécule a été hautement étudiée à cause de ses propriétés thermiques, électroniques, optiques et mécaniques qui sont facilement ajustables. Le  $C_{60}$ , sous sa forme solide, s'organise en un réseau cubique faces centrées. Elle est choisie dans cette étude pour sa grande affinité électronique [63] et pour la compatibilité de ses niveaux d'énergie avec ceux du CuPc. La figure 3.3 présente les niveaux d'énergies des molécules de CuPc et de  $C_{60}$  dans un dispositif photovoltaïque. Le système D/A de CuPc :  $C_{60}$  a déjà été largement étudié [21, 64–66] et est devenu rapidement un système modèle pour l'étude des petites molécules organiques.

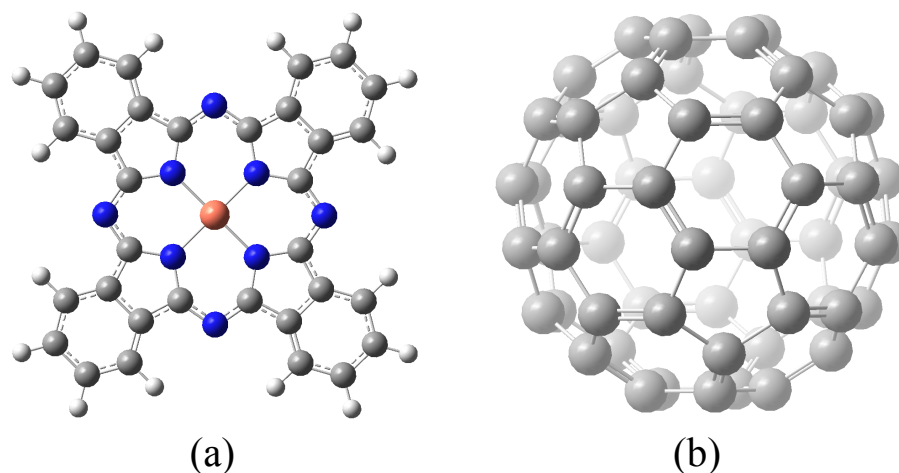


Figure 3.2 – Structure chimique d'une molécule de CuPc (a) et de  $C_{60}$  (b). **Orange** = atome de cuivre, **bleu** = atomes d'azote, **gris** = atomes de carbone, **blanc** = atomes d'hydrogène.

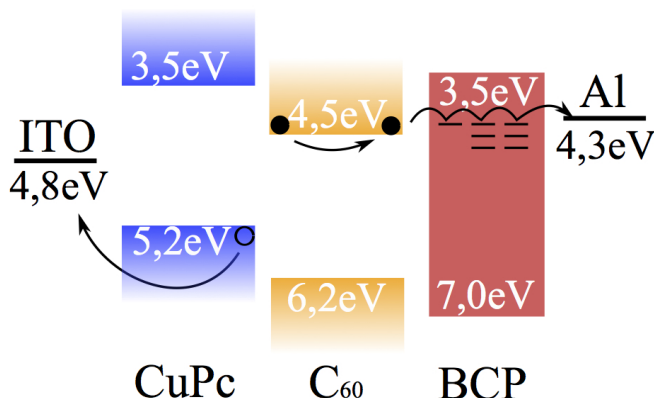


Figure 3.3 – Diagramme des niveaux d'énergie d'un dispositif photovoltaïque organique. Les niveaux de Fermi de l'anode d'ITO et de la cathode d'aluminium sont indiqués ainsi que les niveaux HOMO et LUMO des couches de CuPc, C<sub>60</sub> et BCP [20].

## 3.2 Fabrication

### 3.2.1 Films

Les échantillons qui sont à l'étude dans ce projet ont été fabriqués en partie par Andreas Spielhofer, étudiant à la maîtrise dans le groupe de recherche de Peter Grütter (Université McGill). Malgré le fait que les échantillons ne soient pas fabriqués entièrement au sein de notre groupe de recherche, il est tout de même important d'expliquer leur méthode de fabrication, car elle joue un rôle important dans cette étude.

La poudre de CuPc est obtenue chez Fisher Scientific (95%) et la poudre de C<sub>60</sub>, chez Alfa Aesar (99%). Les matériaux organiques sont évaporés thermiquement sous vide ( $10^{-7}$  mbar) afin d'éviter la contamination par l'eau et l'oxygène. Puisque nous travaillons avec de petites molécules qui sont beaucoup moins solubles que des polymères, mais plus stables, l'évaporation est le choix le plus approprié pour la fabrication des échantillons [19]. Le taux de déposition est précalibré par une microbalance. L'oscillation d'un cristal de quartz permet de suivre l'évaporation et de connaître l'épaisseur des films et le taux de dépôt qui est de  $0,1-0,2 \text{ \AA s}^{-1}$ . Les couches sont déposées sur un substrat de saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orienté [001]). Généralement, les films de CuPc de 100nm ou moins sont orientés [001]; la croissance de films plus épais donne lieu

à des structures aléatoires [57], mais ce ne sera pas le cas dans le présent projet, car l'épaisseur des films ne dépasse pas 60nm. Les échantillons sont évaporés avec un angle de  $45^\circ$ , tel que le montre la figure 3.4. L'évaporation est monitorée grâce à un contrôleur de courant ; il est primordial de connaître la température et le courant auxquels les molécules peuvent être évaporées. Le CuPc a été évaporé à 6,5 A, ce qui correspond à environ  $350^\circ\text{C}$ , le  $\text{C}_{60}$  à 7,75 A ( $\sim 435^\circ\text{C}$ ) et le BCP à 3,75 A ( $\sim 175^\circ\text{C}$ ) [51].

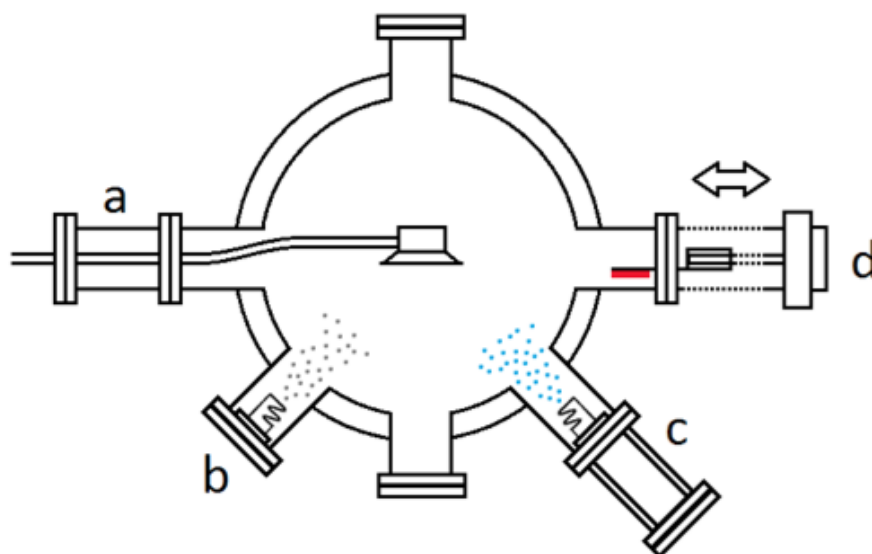


Figure 3.4 – Schématisation de la chambre de préparation des échantillons. **a** : cristal de quartz, **b** et **c** : évaporateurs d'échantillons et **d** : porte échantillon (en rouge) qui est déplacé sous la microbalance une fois la calibration faite. Les échantillons sont évaporés à un angle de  $45^\circ$  [51].

### 3.2.2 Dispositifs

#### Cellules solaires

Les dispositifs organiques photovoltaïques sont aussi fabriqués en collaboration avec l'Université McGill. Ces dispositifs sont composés, dans leur structure la plus simple, d'une anode, d'une couche de donneur et d'accepteur, d'une couche de blocage d'excitons (*exciton blocking layer* – EBL) et d'une cathode. Tel que mentionné dans la section 3.1, le rôle du donneur est



tenu par le CuPc et celui de l'accepteur par le C<sub>60</sub>. Afin d'éviter toute contamination par l'air, les dispositifs sont encapsulés. Nous présentons une schématisation du dispositif à la figure 3.5 ; les substrats d'oxyde indium-étain ( *Indium tin oxyde - ITO*), le verre d'encapsulation, l'époxy et les pattes de connection sont fournis par *Ossila*.

D'abord, nous nettoyons les substrats de verre d'ITO dans une chambre blanche : nous les plaçons dans un bain à ultrasons pendant trois minutes puis dans une solution d'hydroxyde de sodium afin de pouvoir retirer le film protecteur qui les recouvre. Nous les remettons ensuite dans le bain à ultrasons pour environ trois à quatre minutes afin d'enlever les résidus pouvant être restés collés. Subséquemment, nous rinçons les substrats dans deux bains d'eau déminéralisée, puis dans de l'isopropanol et nous les remettons à nouveau dans le bain à ultrasons pendant cinq minutes pour finalement les sécher avec un jet d'azote comprimé.

Les molécules de CuPc et de C<sub>60</sub> sont ensuite évaporées thermiquement par la même méthode que celle présentée à la section 3.2.1. Nous évaporons 20 nm de CuPc et 40 nm de C<sub>60</sub>. Puis, une couche de 12 nm de bathocuproïne (BCP) obtenu chez Sigma Aldrich (96%), est évaporée. Nous plaçons ensuite un masque sur le dispositif afin de procéder à l'évaporation des cathodes d'aluminium. Deux types de dispositifs sont réalisés : un avec des cathodes de 10 nm d'épaisseur et l'autre avec une épaisseur de 100 nm. Les dispositifs possédant des cathodes de 10 nm sont excités via le C<sub>60</sub>, de la manière présentée à la figure 3.5 ; de cette façon, nous évitons que le faisceau soit en bonne partie absorbé par le CuPc. L'épaisseur de l'aluminium a été choisi par le biais des courbes de transmittance obtenues par *OpenFilters*<sup>3</sup>[67]. La décroissance exponentielle de la transmittance à 600 nm (longueur d'onde d'excitation) nous incite à évaporer des anodes de 10 nm afin de pouvoir transmettre un peu plus de 20% de la source d'excitation (voir figure 3.6). Les dispositifs de 100 nm d'Al sont fabriqués à des fins pratiques au cas où les cathodes de 10 nm ne soient pas assez efficaces ; le cas échéant, les dispositifs seront excités

---

<sup>3</sup>*OpenFilters* est un programme libre développé par Stéphane Larouche et Ludvik Martinu, deux étudiants de Polytechnique ; ce programme permet le design de filtres optiques interférentiels. Leur méthode de calcul est basée sur l'approche des matrices caractéristiques développée par Abelès. Une fois le filtre créé, on peut calculer toutes ses caractéristiques, comme la transmission et l'absorption qui sont d'un intérêt particulier dans ce projet. Pour plus de détails, voir : [67].

en passant par la couche de CuPc. Finalement, nous déposons une fine couche d'époxy sur les bords de l'échantillon afin que le verre d'encapsulation puisse bien tenir.

Le BCP joue ici le rôle du «*bloqueur d'excitons*» en empêchant les excitons de diffuser vers la cathode d'Al. Il a été démontré que le BCP prévient la diminution de la fonction de travail de l'interface  $C_{60}/Al$  ; il augmente donc le champ interne et prévient la formation de dipôles à cette interface qui empêcheraient de collecter les porteurs en tension directe [68]. De plus, des études ont déjà prouvé que l'ajout d'une couche de BCP augmente l'efficacité de conversion d'un dispositif ITO/CuPc/ $C_{60}$ /BCP/Al de 0,05% à 3,0% [69].

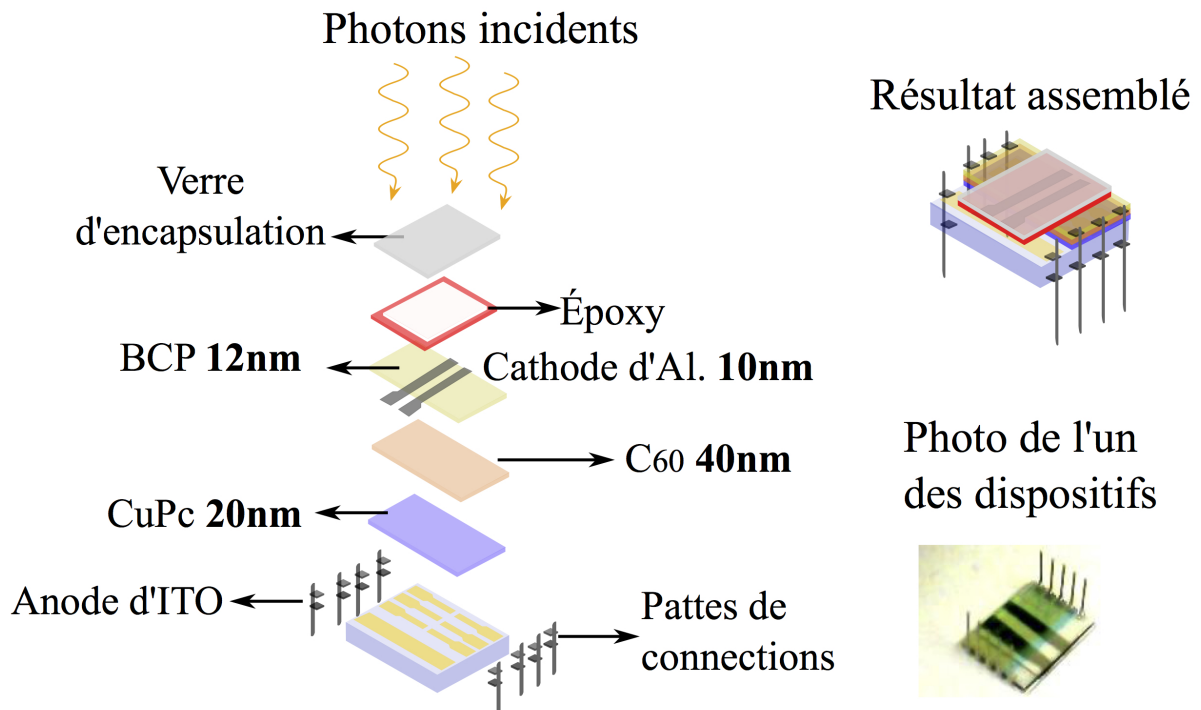


Figure 3.5 – Schématisation de l'un des dispositifs photovoltaïques organiques : ITO/CuPc(20 nm)/ $C_{60}$ (40 nm)/BCP(12 nm)/Al(10 nm)/Époxy/Verre d'encapsulation. Pour les cathodes d'Al de 100 nm d'épaisseur, l'excitation se fait via l'ITO (à l'inverse de ce qui est présenté ici). À droite, on observe le résultat assemblé pour les dispositifs de 10 nm d'Al. Les dispositifs ont été fabriqués par Andreas Spielhofer.

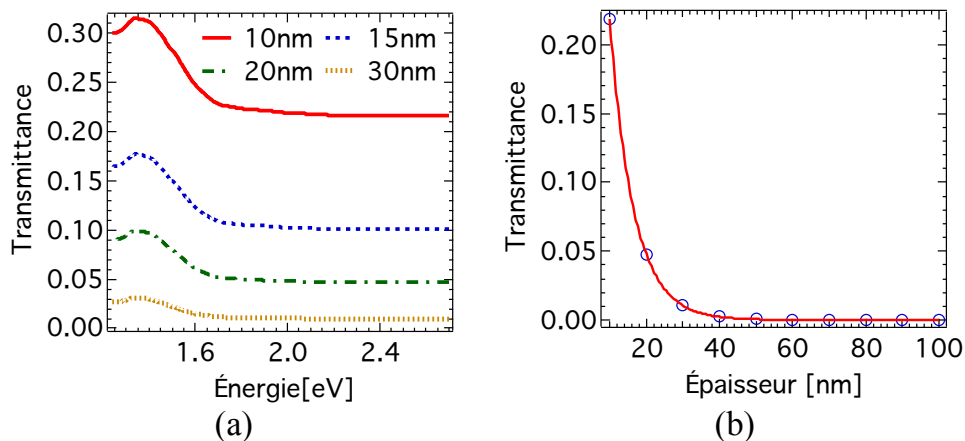


Figure 3.6 – (a) Courbes de transmittance pour différentes épaisseurs d’aluminium obtenues via *OpenFilters*. (b) Transmittance de l’aluminium à 600nm, ajustement théorique :  $y = -1,84 \times 10^{-8} + \exp(-0,152x)$  où  $x$  est l’épaisseur en nm et  $y$  la transmittance.

### Échantillons pour les mesures d’électroabsorption

Nous présentons aux figures 3.7 et 3.9 une schématisation des dispositifs employés pour les mesures d’électroabsorption. Une couche de CuPc est évaporée entre deux couches de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui sont déposées par *wire-bar coating* sur des substrats d’ITO (électrodes). Le PMMA est un polymère couramment employé comme couche diélectrique dans les dispositifs organiques (par ex. : transistor en couches minces organiques) [40, 70]. Il possède une très haute résistance de  $2 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}$  [71] en plus d’être transparent dans le visible ; il est donc parfaitement approprié pour des mesures d’électroabsorption où il ne contribuera pas au signal de changement d’absorption du CuPc.

D’abord, les substrats d’ITO sont découpés grâce à une lame de diamant. Ces substrats sont ensuite déposés dans un bain à ultrasons et rincés pendant 10 minutes à tour de rôle dans de l’acétone, du méthanol et de l’éthanol [70] pour être finalement rincés dans de l’eau déionisée et séchés par un jet d’air comprimé. Le PMMA a été dissout dans du diméthylformamide (DMF) dans une concentration de 20 mg/ml (2,17 wt%). Il est déposé sur le substrat par la méthode de *wire-bar coating* présentée à la figure 3.8 : nous déposons quelques millilitres de solution sur une lame de microscope qui est elle-même déposée sur une plaque chauffante à

90°C. Puis, nous actionnons la barre qui étale la solution jusque sur le substrat se trouvant au bout de la lame de microscope. La solution est rapidement évaporée ( $\sim 30$  sec) et la résistance des substrats passe alors de  $R \sim 20\Omega$  à  $R > 1\text{ M}\Omega$ .

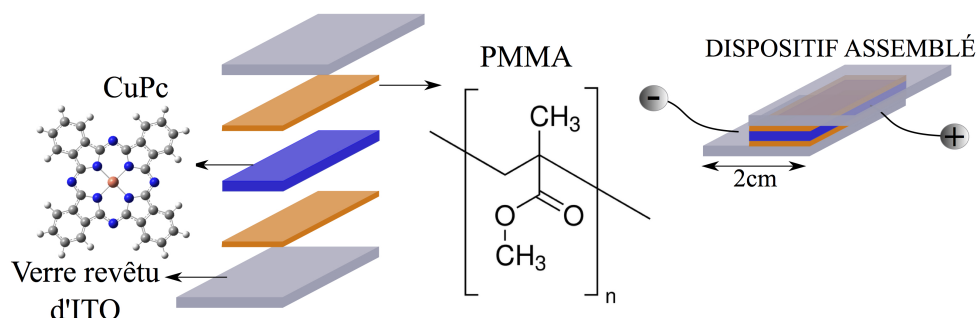


Figure 3.7 – Schématisation des dispositifs employés pour les mesures d'électroabsorption : ITO/PMMA/CuPc(30 nm)/PMMA/ITO. Ces échantillons sont fabriqués en collaboration avec le groupe de recherche de Peter Grütter (McGill).

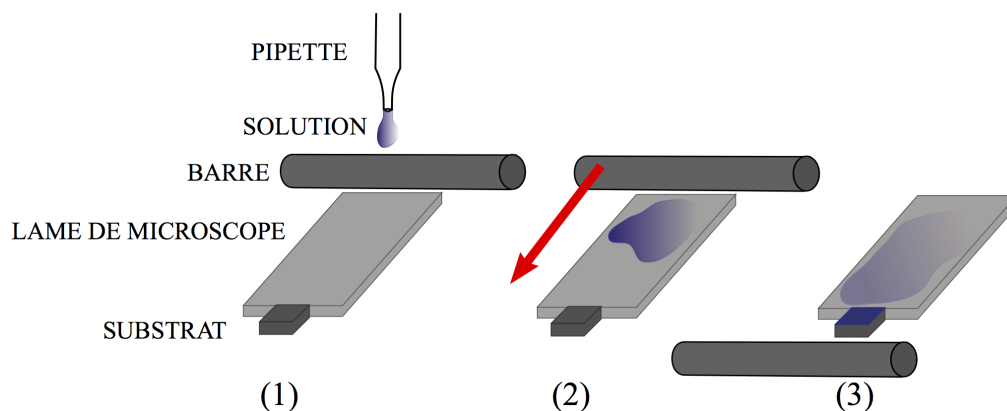


Figure 3.8 – Schématisation des étapes lors de la fabrication d'échantillons par *wire-bar coater* : (1) dépôt de la solution sur la lame de microscope, (2) étalement avec la barre, (3) dépôt sur le substrat et attente de l'évaporation du solvant.

Après le dépôt de la couche de PMMA, 30 nm de CuPc sont évaporés thermiquement. Nous procédons ensuite à un second dépôt de PMMA qui met en «sandwich» le CuPc (voir figure 3.7). Le tout est laissé sur la plaque chauffante pendant 10 minutes avec un «poids» placé sur

l'échantillon afin de nous assurer que le «sandwich» soit bien collé. Nous nettoyons les électrodes d'ITO à l'aide d'une lame de rasoir afin d'enlever la couche de PMMA et de retrouver la résistance initiale ( $\sim 20 \Omega$ ). Nous pouvons alors procéder aux mesures d'électroabsorption en appliquant une différence de potentiel aux bornes des électrodes d'ITO et en regardant le changement d'absorption ainsi induit.

Suite aux conseils de nos collaborateurs du Carnegie Mellon University, une seconde technique de fabrication a été utilisée pour produire des échantillons pour les mesures d'électroabsorption. Le LDPE est un thermoplastique qui sert aussi de couche diélectrique et, tout comme le PMMA, il est transparent dans le visible [72]. Il a déjà été employé par plusieurs groupes de recherche pour l'incorporation de diverses molécules (par ex. : ZnO) [73, 74]. Dans cette technique, nous plongeons des morceaux de  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  de polyéthylène de faible densité (*LDPE – Low Density Polyethylene*) dans une solution de  $0,65 \text{ mg/ml}$  de CuPc dissout dans de l'acide sulfurique, elle-même dissoute à 30% dans de l'eau. Nous laissons la solution sur une plaque chauffante à  $60^\circ\text{C}$  avec un aimant tournant à  $100 \text{ tour/min}$ , pendant 5 jours, afin que les molécules de CuPc puissent s'insérer dans le LDPE. Nous retirons ensuite les morceaux de LDPE de la solution pour les rincer dans l'acétone et les sécher grâce à un jet d'air comprimé. Nous plaçons un morceau de LDPE en «sandwich» entre deux substrats d'ITO et attachons le tout avec des pinces. Nous mettons finalement l'échantillon dans un four à  $110^\circ\text{C}$  pendant une heure afin d'assembler le tout (voir figure 3.9). Comme pour la technique présentée plus haut, la résistance des substrats passe de  $R \sim 20 \Omega$  à  $R > 1 \text{ M}\Omega$ .

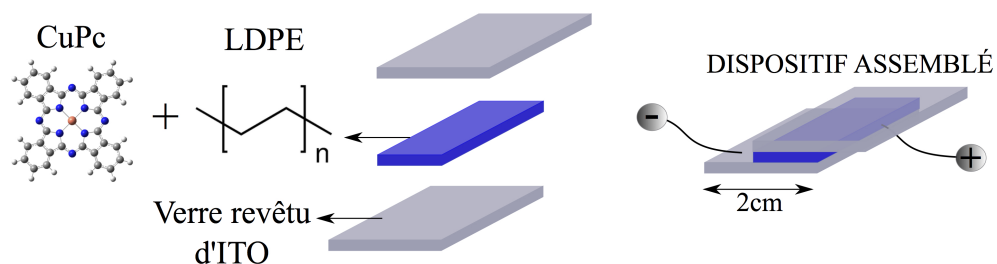


Figure 3.9 – Schématisation des dispositifs employés pour les mesures d'électroabsorption : ITO/CuPc incorporé dans le LDPE/ITO.

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE

#### 4.1 Confirmation de la littérature

Avant de nous lancer dans l'étude exhaustive du système CuPc/C<sub>60</sub> présenté au chapitre 3, il est important de confirmer ce qui est déjà connu au sujet de ce système afin de nous assurer que nos échantillons sont les mêmes que ceux présentés dans les différentes références. Notez que puisque les expériences réalisées sur les cellules solaires n'étaient pas concluantes, elles sont seulement présentées à l'annexe III.

##### 4.1.1 Spectres d'absorption

Tel que mentionné plus haut, les spectres d'absorption représentent l'une des premières étapes à réaliser lors de l'analyse de matériaux. Nous présentons les spectres d'absorption des différents films aux figures 4.1 et 4.2. Nous y observons que le CuPc (figure 4.1 (b)) possède une bande d'absorption assez large, allant de 1,6 eV à 2,4 eV comparativement au C<sub>60</sub> qui absorbe plus dans la région de l'ultraviolet du spectre électromagnétique, de 2,4 eV à 4,0 eV [75]. Les spectres présentés à la page suivante s'arrêtent à  $\sim 3,1$  eV dû à la limite de la réponse de notre photodétecteur. Les zones d'absorption de nos deux échantillons ne se chevauchent pas de manière significative dans la région située entre 1,6 eV–2,4 eV. En excitant dans cette plage d'énergie, il est donc possible de créer des excitons uniquement dans le CuPc.

Le spectre du CuPc présente la bande Q associée à la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  (voir figure 1.6) [76, 77] et est dominé par deux principaux pics situés environ à 1,78 eV et 2,02 eV. Ces deux pics ont été répertoriés par plusieurs groupes de recherche et sont attribués à la séparation de Davydov de la transition  $\pi-\pi^*$  [10, 21, 50, 78]. Le nombre de pics associés à cette séparation est équivalent au nombre de molécules inéquivalentes en translation par cellule unitaire. Ainsi, un niveau d'énergie moléculaire peut se diviser en autant d'éléments qu'il y a de molécules inéquivalentes par cellule unitaire, deux, dans le cas du CuPc [24].

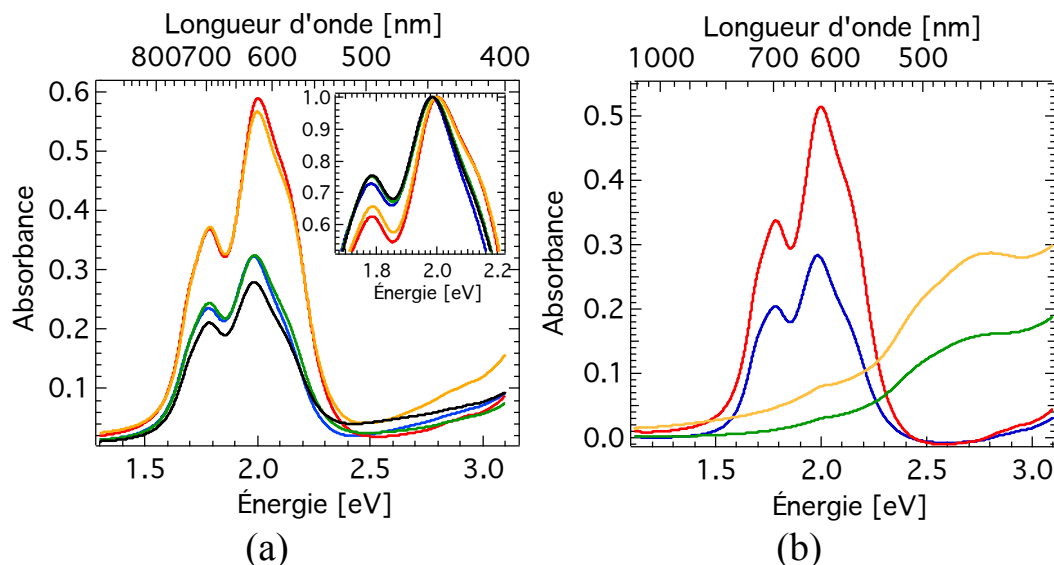


Figure 4.1 – Spectres d’absorption réalisés avec un spectrophotomètre; les chiffres entre parenthèses indiquent l’épaisseur de la couche déposée. **(a) Hétérojonctions** : **rouge** : saphir/CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm), **orange** : saphir/C<sub>60</sub>(10 nm)/CuPc(60 nm), **bleu** : saphir/CuPc(30 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm), **vert** : saphir/C<sub>60</sub>(10 nm)/CuPc(30 nm), **noir** : saphir/C<sub>60</sub>(10 nm)/CuPc(30 nm). La «sous-figure» présente les spectres normalisés par rapport à leur maximum. **(b) Molécules seules** : **rouge** : 60 nm CuPc, **bleu** : 30 nm CuPc, **orange** : 60 nm C<sub>60</sub>, **vert** : 30 nm C<sub>60</sub>.

Notons que les spectres d’absorption en solution du CuPc ne présentent qu’un pic intense centré à 1,82 eV. Cette importante différence des spectres des molécules en solution comparativement à ceux sous forme cristalline indique qu’il y a une forte interaction entre les molécules dans le cristal et cela nous amène à une situation plus complexe. Nous observons aussi ce changement caractéristique des cristaux quasi unidimensionnels moléculaires conjugués- $\pi$  dans d’autres composés de phtalocyanine (p. ex. : phtalocyanine de zinc) [22].

Par ailleurs, nous observons deux autres pics à  $\sim 1,71$  eV et  $\sim 2,12$  eV. Nous distinguons mieux ces «épaules» à 10 K (voir figure 4.2), car l’élargissement homogène est plus faible et permet ainsi une meilleure résolution. Bien que ces pics soient souvent ignorés dans la littérature [21, 76] à cause de la prédominance des transitions principales de la bande Q à 1,78 eV et 2,02 eV, certains groupes de recherche se sont tout de même attardés à leur signification. Le pic présent à 1,71 eV a été associé à une excitation intermoléculaire à transfert de charge [22] et celui à 2,12 eV, à une excitation à transfert de charge [79, 80]. On mentionne aussi que la symétrie

d'ordre quatre ( $D_{4h}$ ) de la molécule de CuPc peut diviser la bande Q en quatre ou cinq pics, sans toutefois donner plus de détails quant à leur signification [55].

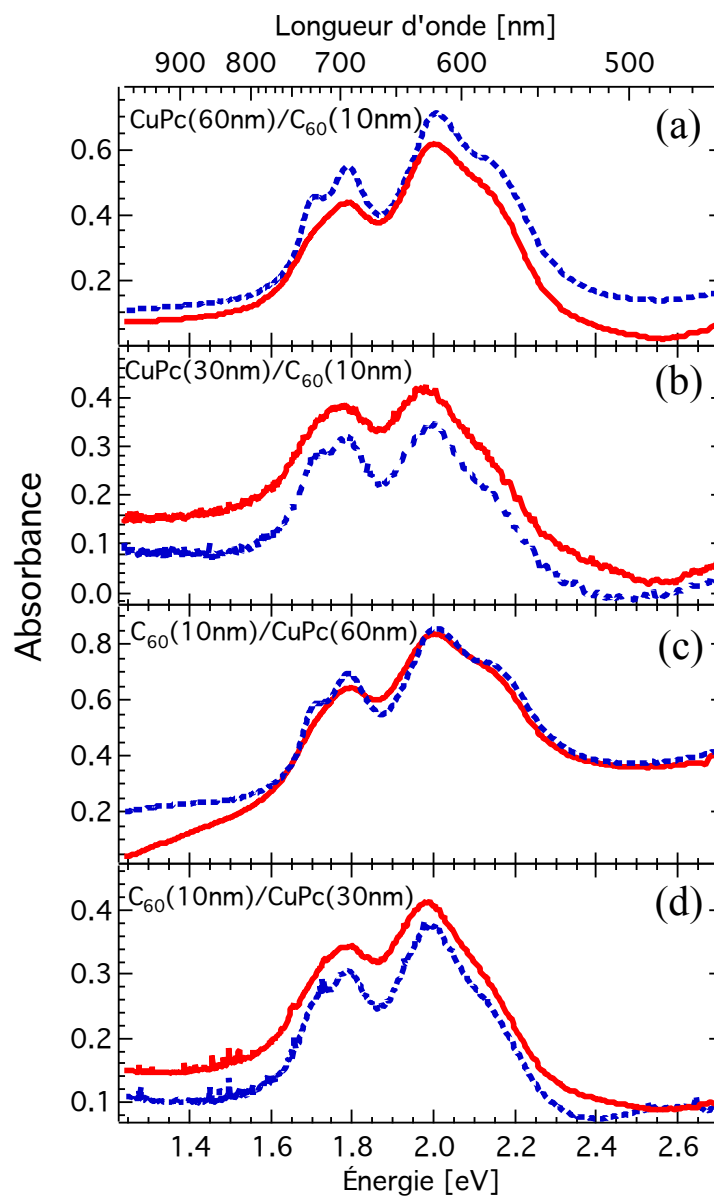


Figure 4.2 – Spectres d’absorption à différentes températures des hétérojonctions de CuPc/C<sub>60</sub>, réalisés avec le montage du *laboratoire en continu* présenté à la figure 2.1 (a). Les courbes **bleues - -** sont réalisées à 10 K et les **rouges —**, à 290 K. Les différentes épaisseurs des échantillons sont présentées sur chaque spectre et le substrat est situé à gauche ; p. ex. (a) se lit : saphir/CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). Sur les spectres présentés en (d), les molécules de CuPc et de C<sub>60</sub> ont été évaporées simultanément.



À la figure 4.3, nous présentons les spectres d'absorption des échantillons employés pour les mesures d'électroabsorption avec le spectre du CuPc (30 nm) évaporé sur du saphir. Nous observons que les échantillons qui ont été évaporés thermiquement et ensuite mis en «sandwich» entre les substrats d'ITO, possèdent un spectre d'absorption qui reproduit celui du CuPc, seul, évaporé sur le saphir. Par contre, le spectre d'absorption du CuPc incorporé dans le LDPE présente des caractéristiques très différentes de la molécule évaporée thermiquement.

Lorsque le CuPc est évaporé thermiquement, il prend une forme polycristalline, mais lorsqu'il est déposé en phase, il prend la forme de nanostructures. L'absorption des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de nanostructures de CuPc a déjà été étudiée [78]. En faisant une comparaison avec la littérature, nous voyons que la morphologie qui résulte de la solution de CuPc incorporé dans le LDPE (voir courbe **verte** — - figure 4.3) s'apparente à un mélange des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de nanostructures. Cette différence de morphologie nous pousse à choisir les échantillons réalisés avec la première technique où le CuPc est évaporé thermiquement entre deux substrats de PMMA/ITO afin de pouvoir comparer les résultats de PIA avec ceux d'électroabsorption.

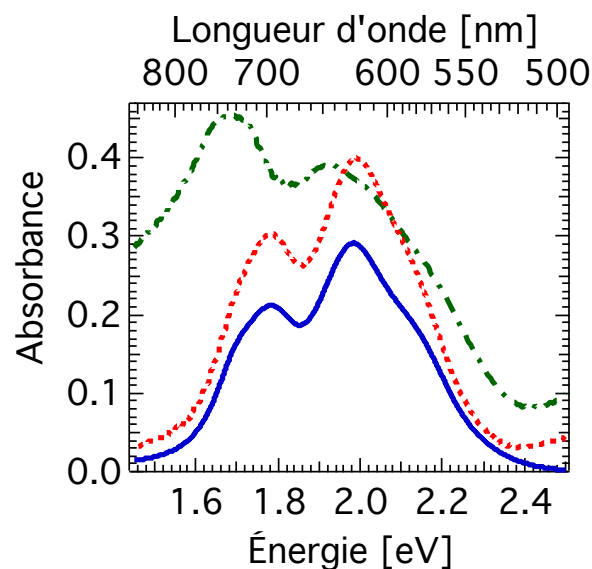


Figure 4.3 – Spectres d'absorption des échantillons employés pour les mesures d'électroabsorption. **Rouge** - - : ITO/PMMA/CuPc(30 nm)/PMMA/ITO. **Vert** — - : ITO/CuPc+LDPE/ITO. **Bleu** — CuPc (30 nm) évaporé thermiquement sur du saphir. Ces mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre.

### 4.1.2 Diffusion Raman

À la figure 4.4, nous présentons un spectre Raman Stokes de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) que nous étudierons de façon plus approfondie à la section suivante. Pour cette mesure, nous plaçons l'échantillon sous vide ( $\sim 1$  mbar), à température pièce. Il est alors excité à 532 nm à une intensité de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup> (voir annexe IV pour le détail du calcul de la largeur du faisceau). Nous avons pris ces données avec le montage présenté à la section 2.1.3. Nous y retrouvons les principaux modes de vibration du CuPc répertoriés dans la littérature [11, 52, 81, 82]. Nous y observons d'ailleurs l'un des modes les plus actifs à  $\sim 1521$  cm<sup>-1</sup> qui est assigné à la vibration carbone–azote (C–N) [10, 11, 82]. Nous y retrouvons aussi les modes de vibration du C<sub>60</sub> qui sont également répertoriés [83] ainsi que certains modes du saphir, notre substrat [84]. Les modes du saphir ont été mesurés expérimentalement à partir d'un substrat sans molécule évaporée et sont présentés à l'annexe V. Puisque les spectres Raman sont considérés comme l'empreinte digitale d'une molécule, le fait de retrouver les mêmes modes de vibration que ceux déjà répertoriés nous indique que nos échantillons sont bien les mêmes que ceux présentés dans les diverses références.

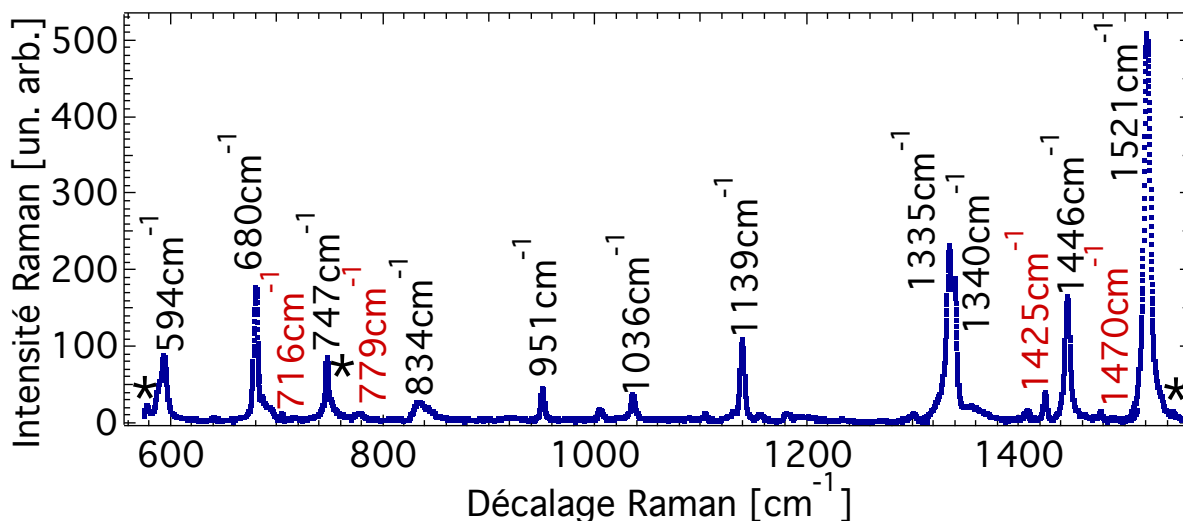


Figure 4.4 – Spectre Raman Stokes de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). **Noir** = modes du CuPc [11, 52, 81, 82, 85]. **Rouge** = modes du C<sub>60</sub> [83]. \* = modes du saphir [84] (voir annexe V). La mesure est réalisée à 290 K, l'échantillon est sous vide ( $\sim 1$  mbar) et l'intensité d'excitation du laser à 532 nm employé est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>.

### 4.1.3 Spectres de photoluminescence (PL)

Tel que mentionné à la section 1.5, les systèmes possédant des atomes plus lourds sont plus enclins à subir le croisement intersystème (CIS). Le cuivre étant un atome assez lourd (63,546 u), le taux de croisement intersystème est important. Ainsi, un électron dans un état singulet ne se désexcite pas vers l'état fondamental, mais plutôt vers l'état triplet qui va ensuite se désexciter, dans notre cas, de manière non radiative [86]. En plus de la présence du cuivre qui diminue nos chances de voir de la luminescence, le transfert d'électrons vers la molécule de  $C_{60}$ , en ce qui concerne les hétérojonctions, vient aussi atténuer considérablement la PL.

C'est pour toutes ces raisons que nous n'avons pas pu retracer de photoluminescence dans nos films de CuPc ni dans nos films de CuPc/ $C_{60}$ . Comme cette absence de luminescence a déjà été confirmée par la littérature, nous n'avons pas poussé notre étude plus loin [52]. La PL du CuPc en solution [87, 88] et de nanorubans a déjà été observée [78], mais puisque ce type d'échantillons n'est pas pertinent pour l'étude présentée dans ce projet, nous n'avons pas effectué de telles mesures.

## 4.2 Spectres d'absorption photoinduite (PIA)

Les confirmations avec la littérature étant complétées, nous pouvons maintenant aller de l'avant avec notre étude. Nous commençons par sonder les états excités à l'aide de mesures d'absorption photoinduite (PIA). À la figure 4.5, nous présentons un spectre de PIA de la bicouche : CuPc(60 nm)/ $C_{60}$ (10 nm) ; il est accompagné de l'absorption de l'échantillon ainsi que du spectre d'émission de la source d'excitation (diode laser 635 nm). Tel que mentionné à la section 2.2.3, le changement d'absorption peut être évalué de façon approximative à  $\Delta T/T$  pour de faibles signaux, comme c'est le cas ici. Nous observons une modulation prononcée du photoblanchiment, ce qui nous laisse croire qu'un autre phénomène est en jeu. Si nous étions seulement en présence du photoblanchiment de l'état fondamental, nous observerions une «*reproduction*» du spectre d'absorption, ce qui n'est pas exactement le cas ici.

La forte modulation observée indique qu'il y a décalage entre les spectres de transmission avec excitation laser ( $T^*$ ) et sans excitation ( $T$ ) (de l'éq. 2.4) ; autrement dit, la pompe laser induit un décalage du spectre d'absorption de l'état fondamental. En effet, comme le montre la figure 4.6, la soustraction de deux spectres (ici des gaussiennes) décalés spatialement l'un par rapport à l'autre, donne lieu au type de modulation observé expérimentalement dans nos spectres de PIA. De plus, nous notons, toujours à partir de la figure 4.6, que la soustraction de deux gaussiennes décalées spatialement donne lieu à la première dérivée du spectre et, si on ajoute un changement d'intensité, le résultat se rapproche de la forme de la seconde dérivée.

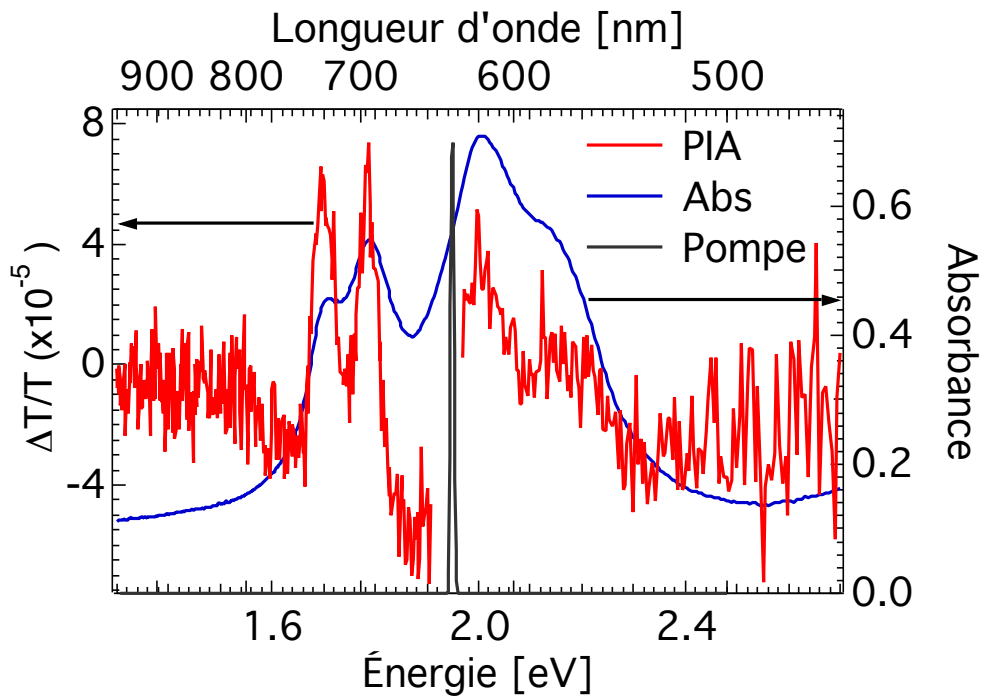


Figure 4.5 – Spectre de PIA de la bicouche : CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) (rouge). Les données de PIA sont accompagnées du spectre d'absorption (bleu) et du spectre d'émission de la source d'excitation (gris). L'intensité d'excitation est de 360 mW/cm<sup>2</sup> et l'échantillon est refroidi à 10 K.

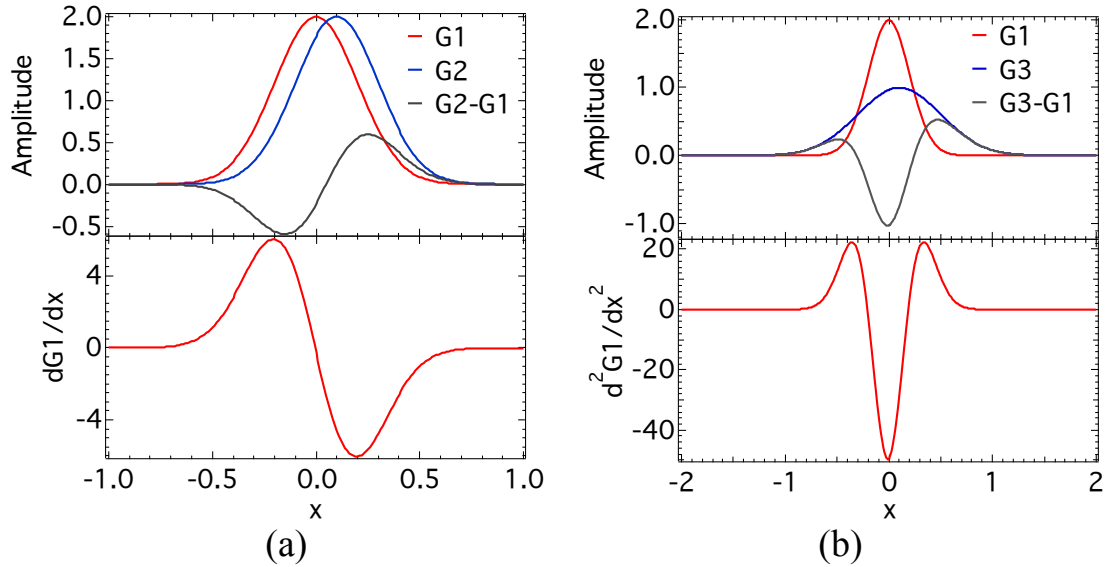


Figure 4.6 – (a) Soustraction de gaussiennes décalées spatialement et (b) soustraction de gaussiennes décalées spatialement avec des amplitudes et largeurs à mi-hauteur différentes. Les spectres du bas représentent la dérivée première (a) et seconde (b) de G1.

#### 4.2.1 Dépendance en intensité

Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu à l'interface D/A, nous nous attardons sur cette modulation prononcée et commençons par regarder la dépendance des pics à 1,70 eV et 1,79 eV à l'intensité du laser d'excitation. La figure 4.7 présente cette dépendance linéaire en fonction de l'intensité de la pompe. Les relations linéaires sont représentées par les équations suivantes :

$$\text{Pic à 1,70 eV} \quad \frac{\Delta T}{T} = (1,1 \pm 0,2) \times 10^{-7} I - (7,3 \pm 0,3) \times 10^{-8},$$

$$\text{Pic à 1,79 eV} \quad \frac{\Delta T}{T} = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{-8} I - (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-7},$$

où  $\frac{\Delta T}{T}$  est le signal de PIA du pic et  $I$  l'intensité en  $\text{mW/cm}^2$ . Nous avons calculé les incertitudes à partir de l'écart type ( $\sigma$ ) de la distribution des données recueillies pour chaque intensité :  $\sigma = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2\right)^{1/2}$  où  $\bar{x}$  est la moyenne et  $n$  le nombre d'éléments. Nous avons recueilli environ 20 spectres pour chaque intensité de la pompe. Cette dépendance linéaire

nous permet d'affirmer que nous ne sommes pas en présence d'un phénomène bimoléculaire où deux excitons seraient impliqués dans la transition [89]. Nous sommes dans un régime unimoléculaire où un seul exciton est impliqué lors de la transition.

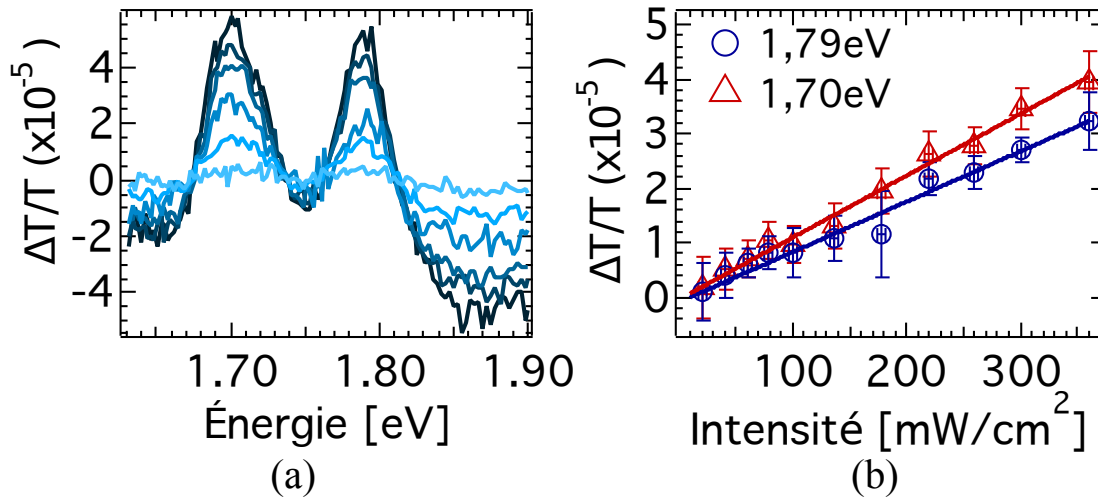


Figure 4.7 – Dépendance en intensité des spectres de PIA de l'échantillon : CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). **(a)** Spectres de PIA. Pour des raisons de clarté, tous les spectres n'ont pas été présentés sur cette figure. En partant de la courbe la plus foncée et en allant vers la plus pâle, on observe : 360  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 300  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 178  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 80  $\text{mW}/\text{cm}^2$  et 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . **(b)** Ajustement linéaire (courbe solide) du signal de PIA des pics à 1,70 eV (triangles) et à 1,79 eV (cercles). Les mesures sont réalisées à 10 K.

Le décalage spectral qui donne lieu à la modulation prononcée du spectre de PIA peut être expliqué soit par un effet thermique [90, 91] soit par l'effet Stark [2, 13, 92]. L'effet thermique se produit si notre pompe chauffe suffisamment l'échantillon pour atteindre des niveaux vibrationnels supérieurs (voir figure 4.8 (a)). La transmission avec pompe ( $T^*$ ) et sans pompe ( $T$ ) est donc décalée en énergie. L'effet Stark a lieu si la pompe crée des charges qui créent un champ électrique (voir figure 4.8 (b)). Ce champ a pour effet de décaler les niveaux énergétiques et, dans certains cas, de séparer des niveaux dégénérés (voir section 1.7). Encore une fois, la transmission en présence de la pompe ( $T^*$ ) se voit décalée par rapport à la transmission sans pompe ( $T$ ).

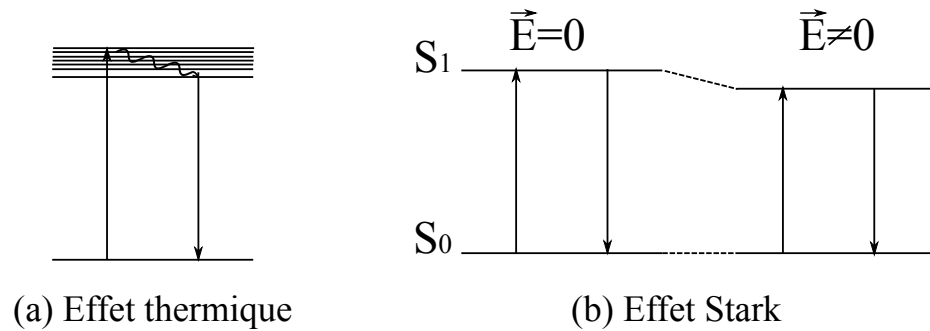


Figure 4.8 – Schématisation de l’effet thermique et de l’effet Stark pouvant se produire à l’interface D/A. Dans le premier cas **(a)**, un transfert de chaleur de la pompe vers l’échantillon se produit. Dans le second cas **(b)**, la création de charges à l’hétérojonction crée un champ électrique qui modifie les niveaux énergétiques.

#### 4.2.2 Hypothèse de l’effet thermique

Afin de départir laquelle de ces hypothèses est la bonne, nous commençons par regarder la forme des spectres à différentes intensités d’excitation. À la figure 4.9, nous observons les spectres de  $\Delta T/T$  normalisés. Le fait que la forme des spectres ne varie pas en fonction de l’intensité d’excitation est un indicateur qu’un effet thermique n’est peut-être pas en cause. Pour en être certain, nous effectuons une dépendance en température, une analyse en fonction du substrat employé et une étude du ratio des pics Raman Stokes et anti-Stokes.

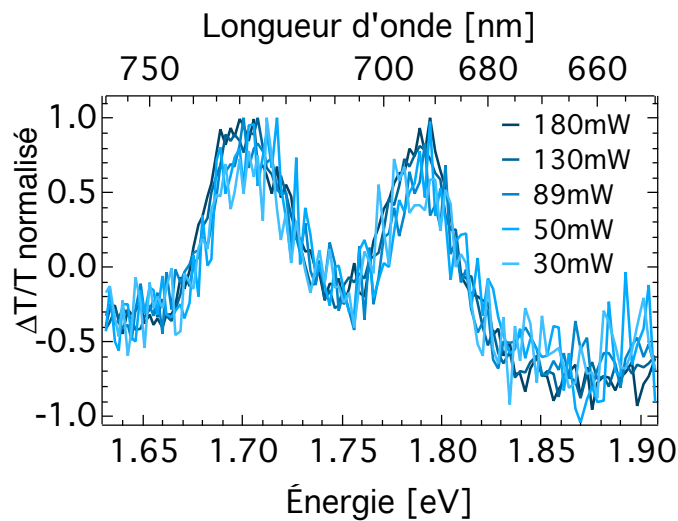


Figure 4.9 – Spectres de PIA normalisés de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) réalisés à différentes puissance. Les mesures ont été prises à 10 K.

#### 4.2.2.1 Dépendance en température

Comme le démontre la figure 4.10, les spectres de PIA ne semblent pas varier en fonction de la température, ce qui serait le cas si le signal observé était causé par un transfert de chaleur. Par contre, le signal s'estompe assez rapidement ; alors, il est difficile de tirer une conclusion solide seulement à partir de ces résultats. Nous nous tournons donc vers les spectres d'absorption. La figure 4.11 présente le spectre d'absorption de notre échantillon à différentes températures (a) ; elle présente également la différence entre les spectres de diverses températures (b). Afin d'avoir une idée de la signature thermique qu'aurait un réchauffement de l'échantillon, nous calculons :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\text{Absorption à haute température} - \text{Absorption à basse température (10K)}}{\text{Absorption à basse température (10K)}} \quad (4.1)$$

Nous constatons qu'une signature commence à être visible seulement à 90 K, donc, pour une différence de température de 80 K. Ainsi, pour que ce soit l'effet thermique qui cause notre signal, il faudrait que le laser chauffe l'échantillon d'au moins 80 K, ce que nous vérifierons à la section suivante.

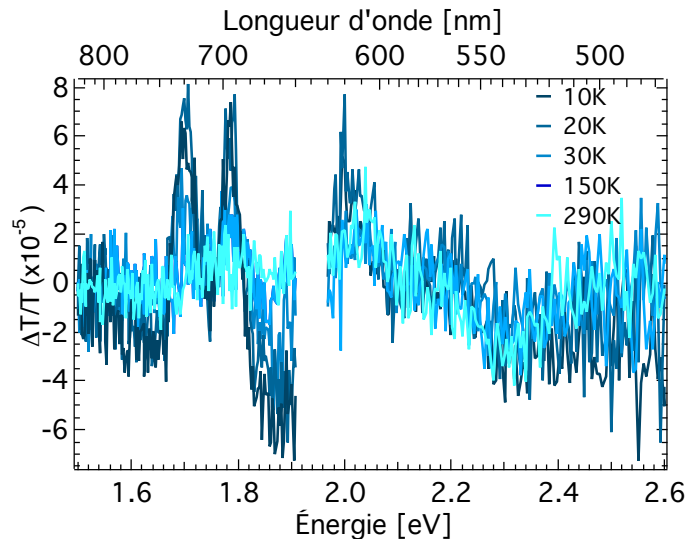


Figure 4.10 – Spectres de PIA à différentes températures de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). Les spectres sont réalisés à une intensité de pompe de 360 mW/cm<sup>2</sup>.



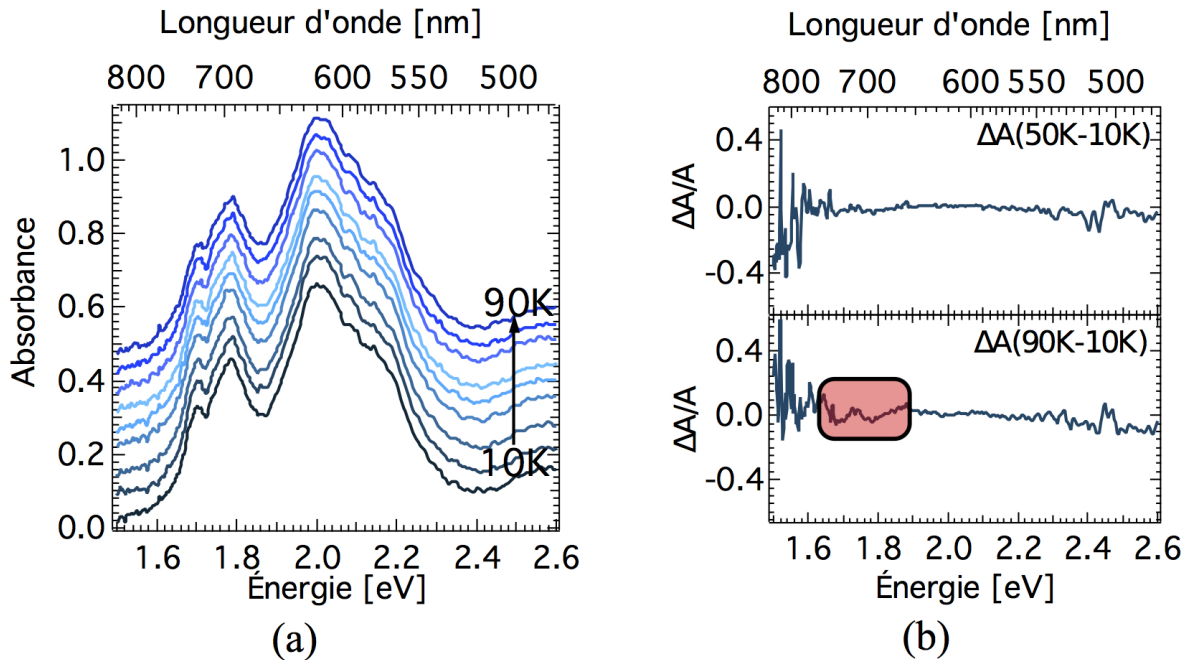


Figure 4.11 – (a) Dépendance en température de l'absorbance de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). Les spectres présentés ici vont de 10 K à 90 K par écart de 10 K. (b) Signature thermique de l'échantillon en cas de transfert de chaleur. Les courbes ont été calculées à partir de l'équation 4.1. Nous commençons à observer une signature pour une différence de température de 80 K.

#### 4.2.2.2 Ratio des pics Stokes et anti-Stokes

Afin de vérifier de combien nous chauffons l'échantillon, nous calculons le ratio des pics Stokes et anti-Stokes des modes suivants :  $594\text{ cm}^{-1}$ ,  $680\text{ cm}^{-1}$ ,  $747\text{ cm}^{-1}$  et  $834\text{ cm}^{-1}$ . Puisque l'intensité du ratio des pics diminue de manière exponentielle avec l'énergie, nous ne sommes pas en mesure d'aller plus haut en énergie. En outre, plus la température diminue, plus le ratio diminue à cause de la faible intensité des pics à de plus basses énergies. C'est pourquoi nous n'avons pas été en mesure de trouver de signal à 10 K.

Nous calculons d'abord le rapport avec une excitation laser à 532 nm. Puis, nous ajoutons la source laser à 635 nm qui a été employée lors de la réalisation des spectres de PIA. L'intensité d'excitation à 532 nm est de  $I_{532\text{nm}}=6\times 10^5\text{ mW/cm}^2$  et l'intensité de l'excitation à 635 nm

est de  $I_{635nm}=360 \text{ mW/cm}^2$ , soit l'intensité employée lors des mesures de PIA. En isolant la température (T) de l'équation 2.16, nous obtenons :

$$T = \left[ \frac{-k_B}{\hbar\omega_p} \log \left\{ \frac{I_{AS}}{I_S} \left( \frac{\nu_0 - \nu_p}{\nu_0 + \nu_p} \right)^4 \right\} \right]^{-1}, \quad (4.2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\hbar$  la constante de Planck,  $\omega_p$  la fréquence du phonon (en  $\text{s}^{-1}$ );  $I_{AS}$  et  $I_S$  sont respectivement l'intensité intégrée des pics anti-Stokes et Stokes ;  $\nu_0$  et  $\nu_p$  sont respectivement la fréquence du laser et du phonon en  $\text{cm}^{-1}$ . Nous présentons les spectres Raman avec et sans l'excitation à 635 nm aux figures 4.12 et 4.13. Nous observons une différence en nombre d'onde de  $\Delta\nu = 14\text{cm}^{-1}$  entre les modes Raman Stokes et anti-Stokes. Cette différence correspond à une variation en longueur d'onde de  $\Delta\lambda \approx 0,42\text{nm}$  et est due à l'incertitude sur la calibration du spectromètre. Puisque l'étude que nous réalisons ici ne dépend pas de la position des raies, ce décalage n'est pas critique. Nous calculons l'intensité intégrée des pics en ajustant des fonctions gaussiennes ( $G$ ) aux différents pics mesurés. Cette fonction prend la forme suivante :

$$G = A \exp \left[ \frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4.3)$$

où  $A$  est l'amplitude du pic,  $x_0$  la valeur du nombre d'onde du mode Raman observé ( $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\sigma$  l'élargissement. L'annexe VI présente le calcul des incertitudes et de l'intensité intégrée des quatre modes Raman Stokes et anti-Stokes étudiés pour déterminer la température du réseau. Nous avons utilisé la loi de propagation des incertitudes qui est définie pour une fonction  $f(x,y,z)$ , par [93] :

$$\Delta f = \sqrt{\left( \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right)^2 + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right)^2 + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \right)^2}. \quad (4.4)$$

Aux tableaux 4.I et 4.II, nous présentons les températures calculées. La température absolue moyenne de l'échantillon sans l'excitation à 635 nm est la suivante :  $T_{moy}=289\pm 8 \text{ K}$  ; par ailleurs, avec ce laser, nous obtenons :  $T_{moy+635nm}=323\pm 6 \text{ K}$ , ce qui correspond à une différence de  $\Delta T=34\pm 14 \text{ K}$  (voir annexe VI).Puisque cette différence est assez loin du 80 K néces-

saire pour observer une signature thermique, nous sommes certains que cet effet n'est pas en jeu. Toutefois, puisque nous avons pris ces mesures à température pièce et nos données à 10 K, nous faisons un dernier test avant d'éliminer définitivement l'hypothèse de l'effet thermique.

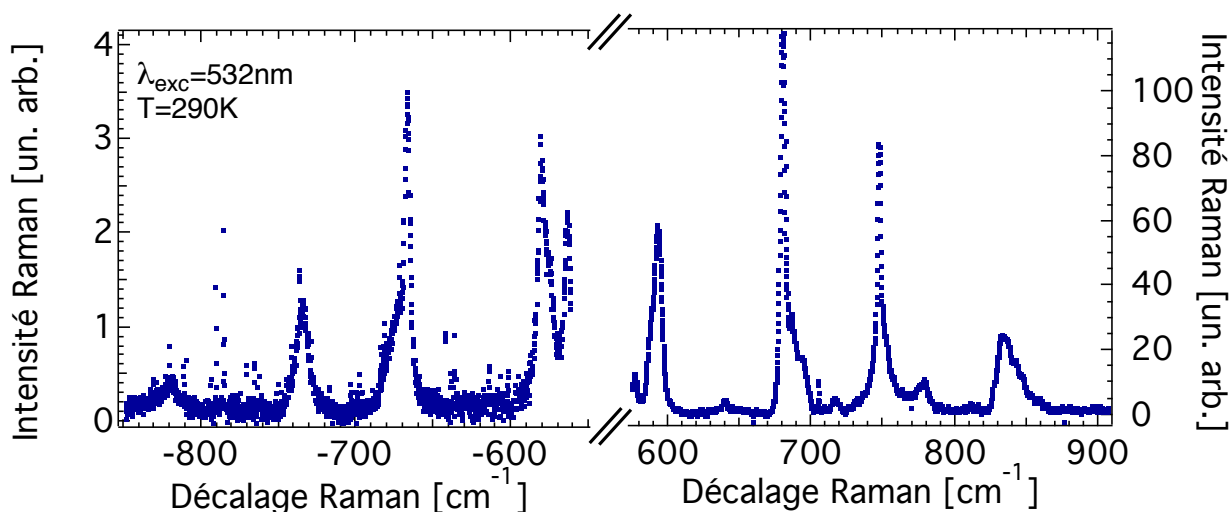


Figure 4.12 – Décalages Stokes et anti-Stokes de la bicouche CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K avec seulement le laser à 532 nm comme source. L'intensité d'excitation est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>.

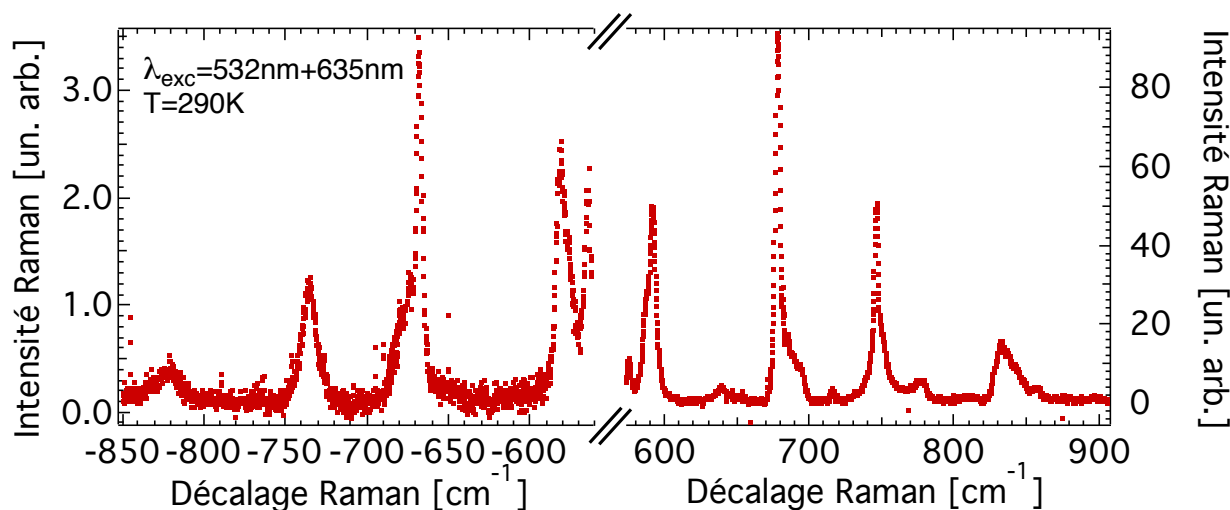


Figure 4.13 – Décalages Stokes et anti-Stokes de la bicouche : CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K en ayant ajouté le laser à 635 nm pour «chauffer» l'échantillon. L'intensité du laser à 532 nm est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup> tandis que celle du laser à 635 nm est de 360 mW/cm<sup>2</sup>.

Mode	Température (K)
594cm <sup>-1</sup>	276 ± 4
680cm <sup>-1</sup>	271 ± 13
747cm <sup>-1</sup>	307 ± 16
834cm <sup>-1</sup>	300 ± 8

Tableau 4.I – Ratio des pics anti-Stokes et Stokes avec la température associée lorsque seule la source à 532 nm ( $I=6\times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>) est présente. Nous obtenons une température moyenne de :  $T_{moy}=289\pm 8$  K. L'échantillon est sous vide ( $\sim 1$  mbar) à température pièce.

Mode	Température (K)
594cm <sup>-1</sup>	294 ± 4
680cm <sup>-1</sup>	305 ± 6
747cm <sup>-1</sup>	350 ± 18
834cm <sup>-1</sup>	341 ± 17

Tableau 4.II – Ratio des pics Stokes et anti-Stokes avec la température associée lorsque la source à 532 nm ( $I=6\times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>) est présente ainsi que la diode laser à 635 nm ( $I=360$  mW/cm<sup>2</sup>). Nous obtenons une température moyenne de  $T_{moy+635nm}=323\pm 6$  K. L'échantillon est sous vide ( $\sim 1$  mbar) à température pièce.

#### 4.2.2.3 Dépendance des spectres de PIA au substrat

Afin de prouver hors de tout doute que l'effet thermique n'est pas en cause, nous refaisons cette étude en évaporant notre bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) sur un substrat qui possède une conductivité thermique différente de celle du saphir. Le substrat choisi est l'ITO ; ce dernier possède une conductivité thermique (à 290 K) de  $\kappa = 12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [94] comparative-ment au saphir où  $\kappa = 46 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [95]. Nous en présentons les résultats à la figure 4.14. Nous observons la même modulation du photoblanchiment sur deux substrats qui conduisent la chaleur différemment. Le petit décalage observé sur le spectre réalisé sur l'ITO est dû au fait que ce substrat est plus dispersif que le saphir. Nous pouvons donc enfin mettre de côté l'hypothèse de l'effet thermique.

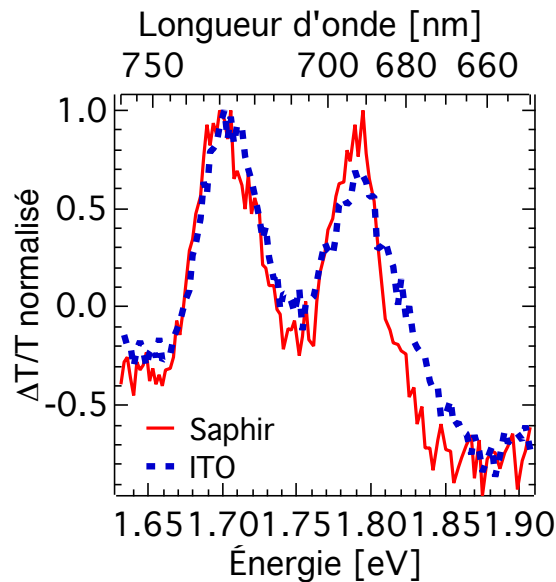


Figure 4.14 – Spectres normalisés de PIA de la bicouche CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) réalisés sur un substrat d’ITO et de saphir. Les mesures sont réalisées à 10 K.

### 4.2.3 Hypothèse de l’effet Stark

Nous nous tournons donc vers l’hypothèse de l’effet Stark. Afin de vérifier la plausibilité de cette hypothèse, nous comparons notre signal  $\Delta T/T$ , à 10 K, à la première et à la seconde dérivée du spectre de transmittance pris à la même température. La figure 4.15 présente cette comparaison. Nous observons que les données de PIA reproduisent presque parfaitement la seconde dérivée du spectre de transmittance (obtenu empiriquement). Nous établissons cette comparaison, car notre étude se rapproche de la spectroscopie à effet Stark (aussi appelée électroabsorption). Nous décrivons en détail cette expérience à la section 2.2.4. En bref, nous appliquons un champ électrique externe aux bornes de l’échantillon et nous mesurons son changement en absorption ( $\Delta A$ ) causé par ce champ. Cette expérience est analogue à notre étude où un champ électrique, généré par la création de charges, conduit à une modulation du signal de  $\Delta T/T$ . L’équation de Liptay, définie à la section 2.2.4, décrit le signal  $\Delta A$  en fonction du spectre d’absorption de l’échantillon et de ses dérivées première et seconde. Puisque, dans notre cas, nous mesurons le changement de transmittance, nous comparons nos données aux dérivés du spectre de transmittance et observons une très forte ressemblance avec la dérivée seconde.

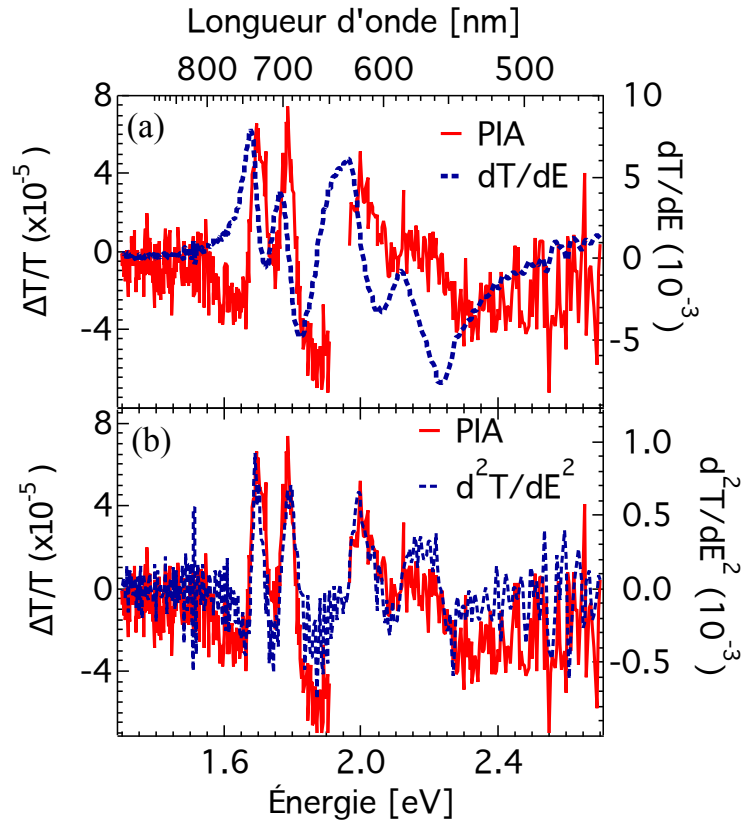


Figure 4.15 – Comparaison du spectre de PIA à la dérivée première (a) et seconde (b) de la transmittance. Les mesures sont réalisées à 10 K sur la bicouche CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). L'intensité d'excitation de la pompe à 635 nm (pour la PIA) est de 360 mW/cm<sup>2</sup>.

Nous poussons l'analyse un peu plus loin en réalisant un modèle de notre spectre que nous présentons à la figure 4.16 ; nous l'avons réalisé à partir d'une équation analogue à l'équation de Liptay (éq. 2.5) avec les paramètres suivants :

$$\Delta A \approx \frac{\Delta T(\nu)}{T} = a_0 A(\nu) + a_1 \left\{ \frac{\nu d[A(\nu)/\nu]}{d\nu} \right\} + a_2 \left\{ \frac{\nu d^2[A(\nu)/\nu]}{d\nu^2} \right\}, \quad (4.5)$$

Les valeurs qui minimisent le  $\chi^2$  sont présentées au tableau 4.III. À partir de l'équation 2.5, on détermine que  $a_0$  est sans unité,  $a_1$  est en m<sup>-1</sup> et  $a_2$  en m<sup>-2</sup>. Nous pouvons affirmer que cet ajustement est unique, car un changement de plusieurs ordres de grandeur des paramètres initiaux donne lieu aux mêmes valeurs minimisées.

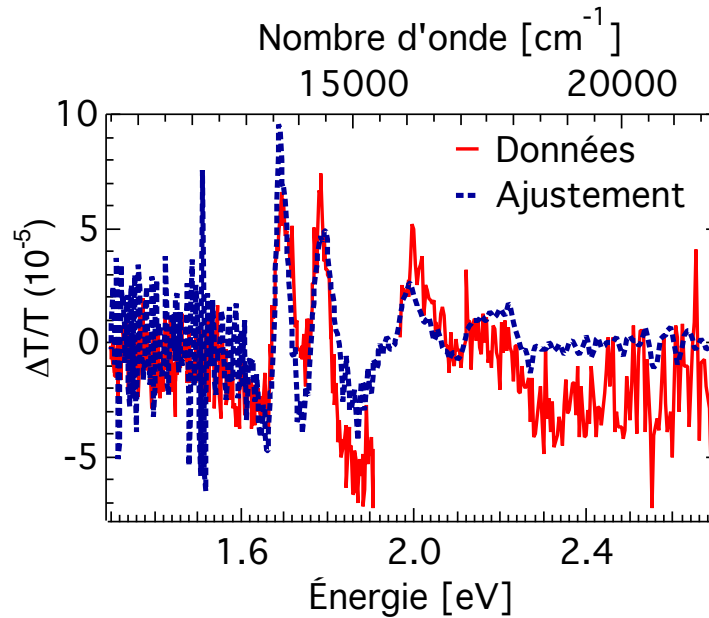


Figure 4.16 – Ajustement des données de PIA de la bicouche de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm). L’ajustement est fait à partir de l’équation 4.5. Les mesures sont réalisées à 10 K. La courbe pleine (**rouge**) représente les données expérimentales et la courbe pointillée (**bleue**), le modèle.

Paramètres	Valeurs
$a_0$	$(4\pm 3)\times 10^{-6}$
$a_1$	$0,01\pm 0,01 \text{ m}^{-1}$
$a_2$	$25\pm 2 \text{ m}^{-2}$

Tableau 4.III – Paramètres caractéristiques du modèle provenant de l’équation 4.5. Ils ont servi à réaliser l’ajustement de la figure 4.16

Nous sommes donc en mesure de confirmer que nous sommes en présence de l’effet Stark avec un spectre de PIA majoritairement dominé par la contribution de la seconde dérivée du spectre de transmittance. D’après l’équation 2.5, cela signifie que la transition est dominée par le changement de moment dipolaire ( $\Delta\mu$ ) entre l’état fondamental et l’état excité, lesquels sont reliés par la transition qui est sondée [46]. Par contre, étant donné que le champ électrique photogénéré n’est pas connu, notre analyse ne nous permet pas encore d’obtenir des informations quantitatives. Il est donc nécessaire de faire une analyse plus poussée afin de déterminer certains paramètres essentiels à la compréhension des phénomènes d’interface.

### 4.3 Électroabsorption (EA)

Maintenant que nous sommes convaincus que des charges sont créées à l'hétérojonction D/A, nous procédons aux mesures d'électroabsorption (EA). Ces mesures serviront d'échelles afin de quantifier l'ordre de grandeur du champ électrique photocréé. Afin de pouvoir procéder à un meilleur ajustement des données d'électroabsorption, les spectres d'absorption ont été modélisés à partir d'une somme de gaussiennes. Chaque gaussienne est associée à une transition différente. Pour l'analyse des résultats, il est important de noter que l'équation de Liptay ne comprend que des termes en provenance du spectre d'absorption. Par conséquent, une bande en provenance d'un état sombre (optiquement interdit) ne peut pas être analysée par cette équation. En effet, une telle transition n'affecte pas le spectre d'absorption et l'approche de Liptay est donc beaucoup moins efficace dans cette situation. Nous avons réalisé l'expérience à l'angle magique  $\chi = 54,7^\circ$  qui correspond à un angle d'incidence de  $\theta_1 = 44^\circ$  (voir section 2.1.4). Les résultats à 290 K et 77 K sont présentés à la figure 4.17.

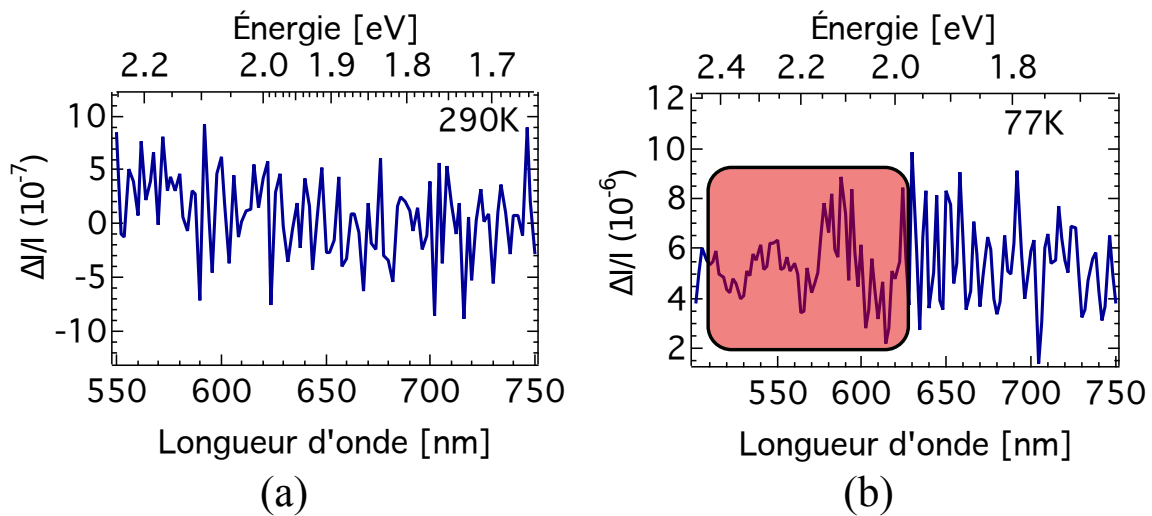


Figure 4.17 – Spectres EA à 290 K (a) et 77 K (b) réalisés sur un échantillon de 30 nm de CuPc en «sandwich» entre du PMMA et de l'ITO (voir figure 3.7) à  $\theta_1 = 44^\circ$  et  $\Delta V = 330$  V ( $E = \Delta V / d = 11 \times 10^3$  V/ $\mu m$ ).

Nous n'avons trouvé aucun signal à température pièce, mais la signature observée à 77 K (figure 4.17 (b)) est la même que celle retrouvée dans la littérature (voir figure 4.18). En effet,



les transitions situées à 610 nm et 560 nm ont déjà été répertoriées par quelques groupes de recherche [96, 97]. Malheureusement, les échantillons n'étaient pas assez robustes et n'ont pas survécu assez longtemps au «*bain d'azote liquide*» dans lequel ils étaient plongés pour prendre les mesures à basse température. Avec une dépendance des spectres au champ électrique induit, nous aurions pu extraire l'ordre de grandeur du champ électrique photocréé à la jonction D/A du système à l'étude. Avec cette information, nous aurions pu calculer la séparation électron-trou et déterminer si cette dernière était suffisamment grande pour franchir la barrière coulombienne. Ce type d'étude a déjà été réalisé par Gélinas *et al.* sur deux systèmes donneur-accepteur : le p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:PC<sub>71</sub>BM et le PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. En combinant des mesures d'absorption transitoire et d'électroabsorption, ils ont pu calculer la distance moyenne entre l'électron et le trou et déterminer qu'ils étaient en mesure de franchir la barrière de Coulomb à des temps très courts  $\sim 100$  fs [13].

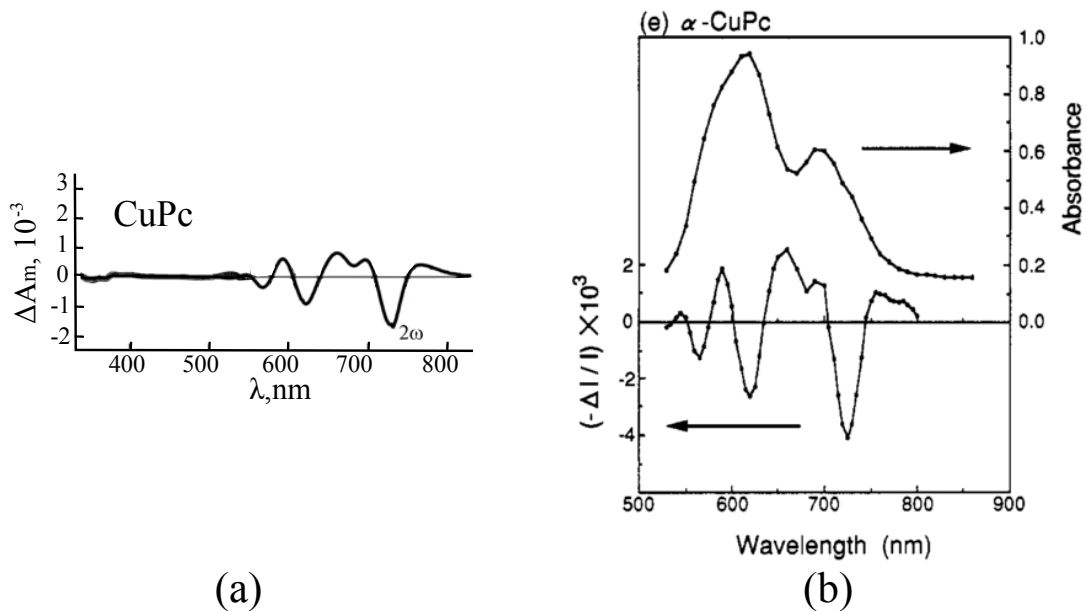


Figure 4.18 – Spectres d'électroabsorption effectués par : (a) L.M. Blinov *et al.* [96], mesures réalisées sur un échantillon ITO/CuPc(55 nm)/Al avec un champ induit  $E=73 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Notons que le spectre à  $1\omega$  a été retiré du schéma à des fins de clarté. (b) T. Saito *et al.* [97], mesures réalisées sur un échantillon de  $5 \mu\text{m}$  de CuPc dans un «sandwich» d'électrodes d'ITO et de  $\text{SiO}_x$  évaporé thermiquement. Le champ induit est aussi de  $E=73 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

## CONCLUSION

Dans le cadre de ce projet, nous avons caractérisé une hétérojonction de type donneur/accepteur à base de CuPc/C<sub>60</sub> par le biais d'une expérience pompe-sonde. Ce système modèle de petites molécules organiques est un candidat idéal pour l'étude des mécanismes de séparation des charges, mécanismes que nous ne sommes toujours pas en mesure d'expliquer de manière rigoureuse. Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'interface D/A, nous avons réalisé une expérience d'absorption photoinduite et nous nous sommes concentrés sur la modulation prononcée du photoblanchiment de l'état fondamental comme sonde de la liaison électron-trou. La signature spectrale que nous avons observée pouvait être expliquée par deux effets : un effet thermique ou un effet Stark.

La dépendance en température des mesures d'absorption indiquait qu'une signature thermique apparaissait si l'on chauffait l'échantillon de 80 K. Le ratio des raies Raman Stokes et anti-Stokes nous a confirmé que la pompe ne pouvait pas chauffer l'échantillon de plus de  $34 \pm 14$  K. Enfin, en variant la conductivité thermique du substrat (ITO et spahir) sur lequel les molécules étaient évaporées et en retrouvant le même signal  $\Delta T/T$ , nous avons acquis la certitude que la signature observée ne provenait pas d'un transfert de chaleur de la pompe vers l'échantillon.

Dans le but de vérifier si des charges étaient créées à l'hétérojonction et conduisaient à la création d'un champ électrique et donc, à un effet Stark, nous avons réalisé une analyse équivalente à celle effectuée lors de mesures d'électroabsorption. Nous nous sommes alors rendus compte que notre spectre de PIA reproduisait presque parfaitement la seconde dérivée du spectre de transmittance. Notre signal  $\Delta T/T$  est donc conforme à une analyse d'effet Stark avec une transition dominée par le changement de moment dipolaire ( $\Delta\mu$ ) entre l'état fondamental et l'état excité sondé.

Afin d'aller plus loin dans notre analyse et de déterminer la norme du champ électrique photogénéré lors des mesures de PIA, nous avons fabriqué de nouveaux échantillons pour réaliser des mesures d'électroabsorption. Une série de mesures effectuées à différents champs aurait

rendu possible la calibration de nos données de PIA et nous aurait aidés à déterminer quel champ électrique aurait pu générer le signal  $\Delta T/T$  observé. Cette information nous aurait permis de calculer la distance électron-trou moyenne dans le système, ce qui nous aurait conduits à déterminer si la paire électron-trou aurait pu surmonter facilement ou non la barrière de Coulomb qui les relie et ainsi, devenir des porteurs libres. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'aller au bout de cette étude. En effet, les deux séries d'échantillons n'ont pas tenu le coup face au champ électrique appliqué ou encore face au bain d'azote liquide dans lequel ils étaient plongés pour réaliser les mesures à basse température (77 K).

Pour le futur, il est certain qu'une analyse complémentaire d'électroabsorption sera nécessaire pour aller chercher l'information supplémentaire concernant le champ électrique photogénéré à la jonction D/A. Il est important de maintenir l'étroite collaboration avec l'Université McGill qui nous a permis de réaliser ce projet grâce à la diversité des expertises de chaque groupe de recherche (Cooke – Grütter – Silva). La fabrication d'une chambre sous vide dans laquelle les échantillons peuvent être fabriqués et les mesures optiques réalisées est l'un des projets importants en cours de cette collaboration. Ainsi, il nous sera possible d'introduire divers gaz de manière contrôlée pour ensuite observer leur effet sur notre système. Cette expérience nous permettra de déterminer, par exemple, la «résistance» de nos molécules à l'oxygène. Néanmoins, entre temps, il est primordial de continuer à étudier les processus à la base de la séparation des charges dans les mélanges organiques D/A afin d'acquérir une compréhension encore plus approfondie de la dynamique de ces systèmes. Cette compréhension est nécessaire si l'on veut envisager sérieusement la commercialisation des systèmes à base de petites molécules organiques dans diverses applications comme les diodes électroluminescentes et les cellules solaires, pour ne nommer que celles-là.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Xi Xi, Fangxin Li, Qinglei Meng, Ding Yuqiang, Jingjia Ji, Zhengrong Shi, and Guohua Li. The investigation of the stability and optimal encapsulation time for ITO/CuPc/C60/Al bilayer cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94 :924–929, May 2010.
- [2] Raluca I Gearba, Travis Mills, Josh Morris, Ron Pindak, Charles T Black, and Xiaoyang Zhu. Quantifying Interfacial Electric Fields and Local Crystallinity in Polymer – Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. Adv. Funct. Mater, 21 :2666–2673, 2011.
- [3] Zhicai He, Chengmei Zhong, Shijian Su, Miao Xu, Hongbin Wu, and Yong Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. Nature photonics, 6 :591–595, 2012.
- [4] Yu-Wei Su, Shang-Che Lan, and Kung-Hwa Wei. Organic photovoltaics. Materials Today, 15(12) :554–562, December 2012.
- [5] S.R. Wenham and M.A. Green. Silicon solar cells. Progress in photovoltaics, 4(1) :3–33, 1998.
- [6] Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green, and Francesca Ferrazza. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. App. Phys. Lett., 73, 1998.
- [7] O. Schultz, S.W. Glunz, and G.P. Willeke. SHORT COMMUNICATION : ACCELERATED PUBLICATION : Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. Progress in photovoltaics, 12(7) :553–558, 2004.
- [8] C.J. Drury, C.M. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, and D.M. Leeuw. Low-cost all-polymer integrated circuits. App. Phys. Lett., 73(108), 1998.
- [9] Stergios Logothetidis. Flexible organic electronic devices : Materials, process and applications. Materials Science and Engineering : B, 152(1-3) :96–104, August 2008.

- [10] M Szybowski, T Runka, M Drozdowski, W Bała, a Grodzicki, P Piszczek, and a Bratkowski. High temperature study of FT-IR and Raman scattering spectra of vacuum deposited CuPc thin films. Journal of Molecular Structure, 704(1-3) :107–113, October 2004.
- [11] Ryota Iwasaki, Masaki Hirose, and Yukio Furukawa. Raman Temperature Measurements of Copper Phthalocyanine Layer of Organic Light- Emitting Diode Using Bandwidth – Temperature Relationship. Japanese Journal of Applied Physics, 52 :14–17, 2013.
- [12] Soichi Uchida, Jiangeng Xue, Barry P Rand, and Stephen R Forrest. Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine : C60 active layer. 4218(May 2013) :1–4, 2004.
- [13] Simon Gélinas, Akshay Rao, Abhishek Kumar, Samuel L Smith, Alex W Chin, Jenny Clark, Tom S van der Poll, Guillermo C Bazan, and Richard H Friend. Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes. Science (New York, N.Y.), 343(6170) :512–6, January 2014.
- [14] Carlos Silva. Organic photovoltaics : Some like it hot. Nature materials, 12(1) :5–6, January 2013.
- [15] M J Małachowski and J Žmija. Organic field-effect transistors. Opto-Electronics Review, 18(2) :121–136, 2010.
- [16] Guoyong Wen, Ying Wang, Yabing Song, Zhengliang Lu, Deqing Zhang, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. Field-effect transistors with good performance using new electron donor- $\pi$ -acceptor molecules as the active layers. Chemical Physics Letters, 431(4-6) :370–374, November 2006.
- [17] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, 48(2) :183–185, 1986.
- [18] J.C. Bernède. Organic Photovoltaic cells : history, principle and techniques. J. Chil. Chem. Soc., 3(53) :1549–1564, 2008.

- [19] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci. Organic solar cells : An overview. J. Mater. Res., 19(07) :1924–1945, March 2004.
- [20] P. Peumans and S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. App. Phys. Lett., 79(1) :126–128, 2001.
- [21] Askat E Jailaubekov, Adam P Willard, John R Tritsch, Wai-lun Chan, Na Sai, Raluca Gearba, Loren G Kaake, Kenrick J Williams, Kevin Leung, Peter J Rossy, and X-y Zhu. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. Nature Materials, 10 :1–8, 2012.
- [22] M. Knupfer, T. Schwieger, H. Peisert, and J. Fink. Mixing of Frenkel and charge transfer excitons in quasi-one-dimensional copper phthalocyanine molecular crystals. Phys. Rev. B, 69 :1–5, April 2004.
- [23] Jean-Luc Brédas, Joseph E Norton, Jérôme Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular Understanding of Organic Solar Cells : The Challenges. Accounts of Chemical Research, 42(11) :1691–1699, 2009.
- [24] Martin Pope and Charles E Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford University Press, 1999.
- [25] Markus Schwore and Hans Christoph Wolf. Organic Molecular Solids. Wiley-vch edition, 2007.
- [26] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. Mécanique Quantique. France, first edition, 2000.
- [27] Gilbert Grynberg, Alain Aspect, and CLaude Fabre. Introduction to quantum optics : From the Semi-classical Approach to Quantized Light. Cambridge University Press, 2010.
- [28] D Beljonne, Z Shuai, G Pourtois, and J L Bredas. Spin - Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers : A Configuration Interaction Description. (i) :3899–3907, 2001.

- [29] David J. Griffiths. Introduction to Quantum Mechanics. Dorling Kindersley, second edition, 2005.
- [30] Michel Moisan. Physique atomique et moléculaire. Montréal, 2011.
- [31] Nicholas J. Turro. Modern Molecular Photochemistry. University science book, 1991.
- [32] Charles P. Poole. Encyclopedic dictionary of condensed matter physics, volume 1. Elsevier edition, 2004.
- [33] A S Davydov. Theory of absorption spectra of molecular crystals. Translated and reprinted from Zh. Eksp. Teor. Fiz., 218(2) :65–70, 1948.
- [34] Newport. Oriel product Training - Solar Simulation. Technical report.
- [35] Linda Peteanu. Stark Spectroscopy Instrumentation, <http://www.chem.cmu.edu/groups/peteanu/res/stark.html>.
- [36] Linda Peteanu and Sarah Locknar. Stark spectroscopy of an excited-state proton-transfer molecule : comparison of experimental and computational results for o-hydroxyacetophenone. Chemical Physics Letters, 274 :79–84, 1997.
- [37] Sarah A. Locknar. Calculations and Experimental Measurements of the Effects of Solvent and External Electric Fields on the Absorption and Resonance Raman Spectra of Donnor-Acceptor Polyenes and Retinals. PhD thesis, Carnegie Mellon University, 1999.
- [38] J.R. Ferraro, K Nakamoto, and C.W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy. Second edition, 2003.
- [39] Housseem Kallel, Gianluca Latini, Francis Paquin, Robert Rinfret, Natalie Stingelin, and Carlos Silva. Background-free quasi-steady-state photoinduced absorption spectroscopy by dual optical modulation. Arxiv, pages 1–17, 2010.
- [40] Sarah A. Locknar and Linda A. Peteanu. Investigation of the Relationship between Dipolar Properties and Cis-Trans Configuration in Retinal Polyenes : A Comparative

- Study Using Stark Spectroscopy and Semiempirical Calculations. J. Phys. Chem., 102 :4240–4246, 1998.
- [41] Gerold U. Bublitz and Steven G. Boxer. Stark spectroscopy : Applications in Chemistry, Biology, and Materials Science. Annu. Rev. Phys. Chem., 48 :213–242, January 1997.
- [42] Keisuke Saito, Kazuhiro Yanagi, Richard J Cogdell, and Hideki Hashimoto. A comparison of the Liptay theory of electroabsorption spectroscopy with the sum-over-state model and its modification for the degenerate case. J. Chem. Phys., 134(4) :1–9, January 2011.
- [43] Arindam Chowdhury, Liping Yu, Izzat Raheem, Linda Peteanu, L Angela Liu, and David J Yaron. Stark Spectroscopy of Size-Selected Helical H-Aggregates of a Cyanine Dye Templated by Duplex DNA . Effect of Exciton Coupling on Electronic Polarizabilities. J. Phys. Chem. A., 107 :3351–3362, 2003.
- [44] Arindam Chowdhury, Linda A. Peteanu, Patrick L. Holland, and William B. Tolman. The Electronic Properties of a Model Active Site for Blue Copper Proteins as Probed by Stark Spectroscopy. J. Phys. Chem., 106 :3007–3012, 2002.
- [45] L. M. Blinov, V. V. Lazarev, A. S. Semeikin, N. V. Usol'tseva, and S. G. Yudin. Electro-Optical Probe for Studying Local Fields in Organic Heterostructures. Crystallography Reports, 58(2) :328–332, March 2013.
- [46] Dennis H Oh, Mitsuru Sano, and Steven C Boxer. Electroabsorption ( Stark Effect ) Spectroscopy of Mono- and Biruthenium Charge-Transfer Complexes : Measurements of Changes in Dipole Moments and Other Electrooptic Properties. J. Am. Chem. Soc., 113 :6880–6890, 1991.
- [47] T Middendorf, L Mazzola, K Lao, M Steffen, and S Boxer. Stark effect (electroabsorption) spectroscopy of photosynthetic reaction centers at 1.5K : Evidence that the special pair has a large excited-state polarizability. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics, 1143 :223–234, July 1993.



- [48] Steven S. Andrews and Steven G. Boxer. Vibrational Stark Effects of Nitriles I. Methods and Experimental Results. J. Phys. Chem., 104(51) :11853–11863, December 2000.
- [49] W. Litpay. Excited States. Academic Press, San Diego, academic p edition, 1974.
- [50] Michal Wojdyla, Beata Derkowska, and Wacław Bala. Lock-in phase analysis of copper phthalocyanine photoabsorption spectrum. Optica Applicata, 35(3) :561–571, 2005.
- [51] Andreas Spielhofer. Analysis of thick CuPC / C60 heterolayers by means of Kelvin Probe Force Microscopy , Ultrafast Terahertz- and Photoluminescence spectroscopy. Master thesis, McGill University, 2013.
- [52] M Bala, M Wojdyla, M Rebarz, M Szybowski, M Drozdowski, A Grodzicki, and P Piszczek. Influence of central metal atom in MPc ( M = Cu , Zn , Mg , Co ) on Raman, FT-IR, absorbance, reflectance, and photoluminescence spectra. J. Optoelectron. Adv. M., 11(3) :264–269, 2009.
- [53] Da-Jiang Liu, Robin L. Blumberg Selinger, and John D. Weeks. Representing molecular shape and interactions : A reduced intermolecular potential for copper phthalocyanine. The Journal of Chemical Physics, 105(11) :4751, 1996.
- [54] James H. Sharp and Martin Abkowitz. Dimeric Structure of a Copper Phthalocyanine Polymorph. J. Phys. Chem., 77(4) :477–481, 1973.
- [55] P.N. Day, Zhiqiang Wang, and R. Pachter. Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution. Journal of Molecular Structure : (Theochem), 455(1) :33–50, December 1998.
- [56] Jacques M Assour. On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines. J. Phys. Chem., 69(7) :2295–2299, 1966.
- [57] a. K. Hassan and R. D. Gould. Structural Studies of Thermally Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine. Physica Status Solidi (a), 132(1) :91–101, July 1992.

- [58] Amy C Cruickshank, Christian J Dotzler, Salahud Din, Sandrine Heutz, Michael F Toney, and Mary P Ryan. The crystalline structure of copper phthalocyanine films on ZnO(1100). Journal of the American Chemical Society, 134(35) :14302–5, September 2012.
- [59] Akitaka Hoshino. research papers Redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ -copper phthalocyanine grown on KCl. Acta Cryst., pages 393–403, 2003.
- [60] J. C. Brown. Crystal Structure of beta-Copper Phthalocyanine. (2488) :2488–2493, 1968.
- [61] Mark T. Robinson and Gilbert E. Klein. Unit Cell Constants of  $\alpha$ -Copper Phthalocyanine. J. Am. Chem. Soc., 74 :6294–6295, 1952.
- [62] J L Sauvajol, Z Hricha, N Coustel, Z Zahab, and R Aznar. Photoluminescence of solid C 60. Journal of Physics : Condensed Matter, 5(13) :2045–2054, March 1993.
- [63] Ryuichi Mitsumoto, Tohru Araki, Eisuke Ito, Yukio Ouchi, Kazuhiko Seki, Olga V Boltalina, Valeria K Pavlovich, and Lev N Sidorov. Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS , UPS , and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. J. Phys. Chem. A., 102(3) :552–560, 1998.
- [64] Xin Li, Yan Chen, Jie Sang, Bao-Xiu Mi, Dan-Hua Mu, Zhi-Gang Li, Hui Zhang, Zhi-Qiang Gao, and Wei Huang. CuPc/C60 bulk heterojunction photovoltaic cells with evidence of phase segregation. Organic Electronics, 14(1) :250–254, January 2013.
- [65] G. J. Dutton and S. W. Robey. Distance Dependence of Exciton Dissociation at a Phthalocyanine–C 60 Interface. The Journal of Physical Chemistry C, 117(48) :25414–25423, December 2013.
- [66] Na Sai, Raluca Gearba, Andrei Dolocan, John R Tritsch, Wai-lun Chan, James R Chelikowsky, Kevin Leung, and Xiaoyang Zhu. Understanding the Interface Dipole of Copper Phthalocyanine (CuPc)/C 60 : Theory and Experiment. The Journal of Physical Chemistry Letters, 3(111) :2173–2177, 2012.

- [67] Stéphane Larouche and Ludvik Martinu. OpenFilters : open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters. Applied Optics, 47(13) :C219–230, January 2008.
- [68] Q. L. Song, C.M. Li, M. L. Wang, X. Y. Su, and Y. X. Hou. Role of buffer in organic solar cells using C60 as an acceptor coatings. App. Phys. Lett., 18 :3686–3691, 2007.
- [69] Hans Gommans, Bregt Verreet, Barry P. Rand, Robert Muller, Jef Poortmans, Paul Heremans, and Jan Genoe. On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells. Advanced Functional Materials, (22) :3686–3691, November 2008.
- [70] Dong Ick Son, Chan Ho You, Kim Won Tae, Jae Hun Jung, and Tae Whan Kim. Electrical bistabilities and memory mechanisms of organic bistable devices based on colloidal ZnO quantum dot-polymethylmethacrylate polymer nanocomposites. App. Phys. Lett., 94(13) :132103, 2009.
- [71] T. Tipko, C. Thanachayanont, P. Muthitamongkol, C. Junin, M. Hietschold, and a. Thanachayanont. The effects of solvents on the properties of ultra-thin poly (methyl methacrylate) films prepared by spin coating. Thin Solid Films, 546 :180–184, November 2013.
- [72] A S Vaughan, Y Zhao, L L Barr, S J Sutton, and S G Swingler. On additives , morphological evolution and dielectric breakdown in low density polyethylene. European Polymer, 39 :355–365, 2003.
- [73] S.C. Tjong and G.D. Liang. Electrical properties of low-density polyethylene/ZnO nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, 100(1) :1–5, November 2006.
- [74] G.D. Liang and S.C. Tjong. Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, 100(1) :132–137, November 2006.
- [75] Li-Gong Yang, Hong-Zheng Chen, and Mang Wang. Optimal film thickness for exciton diffusion length measurement by photocurrent response in organic heterostructures. Thin Solid Films, 516 :7701–7707, September 2008.

- [76] G J Dutton and S W Robey. Exciton Dynamics at CuPc/C 60 Interfaces : Energy Dependence of Exciton Dissociation. The Journal of Physical Chemistry, (116) :19173–19181, 2012.
- [77] Chuan-Hui Cheng, Zhao-Qi Fan, Shu-Kun Yu, Wen-Hai Jiang, Xu Wang, Guo-Tong Du, Yu-Chun Chang, and Chun-Yu Ma. 1.1 um Near-Infrared Electrophosphorescence From Organic Light-Emitting Diodes Based on Copper Phthalocyanine. App. Phys. Lett., 88(21), 2006.
- [78] W.Y. Tong, H.Y. Chen, A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, H. Wang, S. Gwo, and W.K. Chan. Infrared photoluminescence from  $\alpha$ - and  $\beta$ -copper phthalocyanine nanostructures. Optical Materials, 32 :924–927, July 2010.
- [79] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, and S. Numata. Direct Observation of an Organic Superlattice Structure. Phys. Rev. Lett., 71(13) :2098–2102, 1993.
- [80] Masatoshi Tanaka, Hiroaki Tsuyoshi, Kazumasa Sakata, Masako Yudasaka, Susumu Kurita, Kimiya Ogawa, Hisatomo Yonehara, Sho-ichi Kinoshita, Hiroo Nakahara, and Kiyoshige Fukuda. Piezomodulation study of Langmuir–Blodgett films of copper phthalocyanine derivatives. The Journal of Chemical Physics, 95(4) :2371, 1991.
- [81] Jess Dowdy, J J Hoagland, and K W Hipps. Infrared and Raman Spectroscopic Study of Ultrathin Copper Phthalocyanine Films Vapor Depostted on Oxidized Alumina. The Journal of Physical Chemistry, (32) :3751–3755, 1991.
- [82] Daocong Li, Zhenghe Peng, Lizhi Deng, Yufang Shen, and Yunhong Zhou. Theoretical studies on molecular structure and vibrational spectra of copper phthalocyanine. Vibrational Spectroscopy, 39(2) :191–199, October 2005.
- [83] Yonggang Zou, Bingbing Liu, Liancheng Wang, Dedi Liu, Shidan Yu, Peng Wang, Tianyi Wang, Mingguang Yao, Qianjun Li, Bo Zou, Tian Cui, Guangtian Zou, Thomas Wågberg, Bertil Sundqvist, and Ho-Kwang Mao. Rotational dynamics of confined C60 from near-infrared Raman studies under high pressure. Proceedings of the National

Academy of Sciences of the United States of America, 106(52) :22135–8, December 2009.

- [84] M Kadleř, J. Breza, and M. Vesely. Raman spectra of synthetic sapphire. Microelectronics Journal, 32 :955–958, 2001.
- [85] W. Bała, a. Grodzicki, P. Piszczek, M. Wojdyła, a. Bratkowski, M. Szybowicz, T. Runka, and M. Drozdowski. Temperature dependence of FT-IR absorption and Raman scattering of copper phthalocyanine thin layers deposited on silicon substrate. Journal of Molecular Structure, 782(2-3) :177–182, January 2006.
- [86] G. J. Dutton, W. Jin, J. E. Reutt-Robey, and S. W. Robey. Ultrafast charge-transfer processes at an oriented phthalocyanine/C60 interface. Physical Review B, 82(7) :073407, August 2010.
- [87] Yuji Kaneko, Yoshinobu Nishimura, Nobuaki Takane, Tatsuo Arai, Hirochika Sakuragi, Nagao Kobayashi, Daisaku Matsunaga, Chyongjin Pac, and Katsumi Tokumaru. Violet emission observed from phthalocyanines. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 106 :177–183, June 1997.
- [88] P. S. Vincett. Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines. The Journal of Chemical Physics, 55 :4131–4140, 1971.
- [89] Mark Stevens, Carlos Silva, David Russell, and Richard Friend. Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole). Phys. Rev. B, 63 :1–18, April 2001.
- [90] Sebastian Albert-Seifried and Richard H. Friend. Measurement of thermal modulation of optical absorption in pump-probe spectroscopy of semiconducting polymers. Applied Physics Letters, 98(22) :223304, 2011.
- [91] D. Yu. Paraschuk, T. A. Kulakova, and V. M. Kobryanskiib. Photoinduced steady-state spectroscopy of a highly stable soluble polyacetylene neutral soliton states and thermal effects. Synthetic Metals, 71 :1715–1716, 1995.

- [92] J. Cabanillas-Gonzalez, T. Virgili, A. Gambetta, G. Lanzani, T. Anthopoulos, and D. de Leeuw. Photoinduced Transient Stark Spectroscopy in Organic Semiconductors : A Method for Charge Mobility Determination in the Picosecond Regime. Physical Review Letters, 96(10) :106601, March 2006.
- [93] John R. Taylor. An Introduction to Error Analysis. Sausalito, second edition, 1997.
- [94] Umicore. Indium Tin Oxide (ITO) : for deposition of transparent conductive oxide layers.
- [95] Glen A. Slack. Thermal Conductivity of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Crystals from 3 to 300K. Physical Review, 126(2) :427–441, 1962.
- [96] L. M. Blinov, V. V. Lazarev, and S. G. Yudin. Electroabsorption and oppositely directed built-in fields in a photovoltaic organic heterostructure. Crystallography Reports, 58(6) :906–913, November 2013.
- [97] Toshiro Saito, Sisk Wade, Toshiyuki Kobayashi, Shigeo Suzuki, and Takao Iwayanagi. Photocarrier Generation Processes of Phthalocyanines Studied. J. Phys. Chem., (97) :8026–8031, 1993.
- [98] Chi-Feng Lin, Mi Zhang, Shun-Wei Liu, Tien-Lung Chiu, and Jiun-Haw Lee. High photoelectric conversion efficiency of metal phthalocyanine/fullerene heterojunction photovoltaic device. International journal of molecular sciences, 12(1) :476–505, January 2011.
- [99] Simon Gélinas, Olivier Paré-Labrosse, Colin-nadeau Brosseau, Sebastian Albertseifried, Christopher R Mcneill, Kiril R Kirov, Ian A Howard, Richard Leonelli, Richard H Friend, and Carlos Silva. The Binding Energy of Charge-Transfer Excitons Localized at Polymeric Semiconductor Heterojunctions. The Journal of Physical Chemistry, pages 7114–7119, 2011.
- [100] Mohsen Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah, Mojtaba Mostajaboddavati, Rasool Ghasemi, and Ali Hassanzadeh. Comparison of metal oxides as anode buffer layer

for small molecule organic photovoltaic cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 98 :379–384, March 2012.

[101] François Schiettekatte, Sjoerd Roorda, and Richard Leonelli. Laboratoire d'optique. Université de Montréal, 2008.

## Annexe I

### Efficacité d'un dispositif photovoltaïque

Afin de déterminer l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque, nous illuminons l'échantillon à *un soleil*<sup>1</sup> et nous mesurons le courant généré en fonction de la différence de potentiel appliquée. Nous présentons un schéma typique de courbes *courant(I) – voltage(V)* à la figure I.1. Plusieurs points sur ce graphique nous permettent de calculer l'efficacité quantique et la puissance de conversion du dispositif. La tension à circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) représente la tension d'un dispositif lorsque le courant est nul. Cette quantité dépend fortement des matériaux étudiés puisqu'elle est linéairement proportionnelle à la différence d'énergie entre la bande HOMO du donneur et la bande LUMO de l'accepteur. Le courant court-circuit ( $I_{SC}$ ) est le courant pour une tension et une résistance nulle ; il est notamment influencé par la largeur et l'intensité du spectre d'absorption [4]. Le facteur de remplissage (FF de l'anglais *Fill Factor*) correspond au rapport entre la puissance maximale du dispositif (voir figure I.1 aire rouge :  $P_{max} = V_{pm} \times I_{pm}$ ) et la puissance maximale théorique ( $P_{th} = V_{OC} \times I_{SC}$ ) :

$$FF = \frac{V_{pm} \times I_{pm}}{V_{OC} \times I_{SC}} . \quad (I.1)$$

L'efficacité quantique externe (EQE) représente le ratio entre le nombre de charges collectées aux électrodes et le nombre de photons envoyés. L'EQE est définie ainsi :

$$\begin{aligned} EQE &= \eta_A(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{CS}(\lambda) \times \eta_{CC}(\lambda) \\ &= \text{efficacité d'absorption} \times \text{efficacité de diffusion} \times \text{efficacité de séparation} \times \text{efficacité de collecte} \\ &= \frac{\# \text{ excitons créés}}{\# \text{ photons}} \times \frac{\# \text{ excitons à l'interface}}{\# \text{ excitons créés}} \times \frac{\# \text{ excitons dissociés}}{\# \text{ excitons à l'interface}} \times \frac{\# \text{ charges collectées}}{\# \text{ excitons dissociés}} \\ &= \frac{\text{nombre de charges récoltées}}{\text{nombre de photons incidents}} \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>Un soleil correspond à l'illumination standard de 1 kW/m<sup>2</sup> ou 1,5 AM. AM = le coefficient massique de l'air qui est défini comme le ratio du chemin optique des rayons du soleil à travers l'atmosphère ( $L$ ) sur le ratio du chemin au zénith ( $L_0$ ),  $AM=L/L_0$ .



Finalement, l'efficacité de puissance de conversion (PCE), qui est la quantité de comparaison la plus employée, représente le ratio entre la puissance maximale du dispositif ( $P_{max}$ ) et la puissance de la lumière incidente ( $P_{in}$ ). Elle est définie par :

$$PCE = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} . \quad (I.2)$$

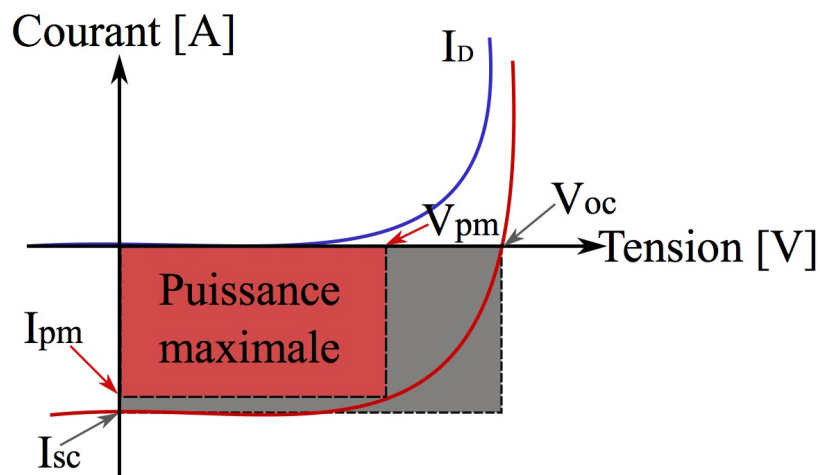


Figure I.1 – Schématisation d'une courbe I-V typique d'un dispositif photovoltaïque.  $V_{OC}$ =tension à circuit ouvert,  $V_{pm}$ =tension de la puissance maximale,  $I_{pm}$ =courant de la puissance maximale,  $I_{SC}$ =courant de court-circuit,  $I_D$ =courant dans le noir (dark current).

## Annexe II

### Dérivation succincte de l'équation de Liptay

L'équation de Liptay est employée dans des systèmes orientés isotropiquement comme c'est le cas ici : le CuPc est imbriqué dans une matrice de PMMA. Le changement en absorption du système dû à la présence d'un champ externe est modélisé par le spectre d'absorption et ses dérivées première et seconde. Les bases de l'équation de Liptay sont expliquées ici, mais pour une description plus détaillée, voir [49].

Pour des molécules orientées selon une direction spécifique  $R$ , le spectre d'électroabsorption est donné par :

$$\Delta A(\omega, R) \equiv A^E(\omega, R) - A^0(\omega, R) , \quad (\text{II.1})$$

où  $\omega$  est la fréquence et  $A(\omega, R)$  sont les coefficients d'absorption normalisés avec ( $A^E$ ) et sans champ ( $A^0$ ) appliqué.  $A^0(\omega, R)$  est défini par :

$$A^0(\omega, R) = \frac{a^0(\omega, R)}{\omega} = S(\vec{\mu}_{eg} \cdot \vec{p})^2 s^0(\omega) , \quad (\text{II.2})$$

où  $a^0(\omega, R)$  est le coefficient d'absorption sans champ externe,  $S$  une constante numérique<sup>1</sup>,  $\vec{\mu}_{eg}$  le moment de transition dipolaire entre l'état fondamental et excité,  $\vec{p}$  un vecteur unitaire pointant dans la direction de la polarisation de la sonde et  $s^0(\omega)$  la forme spectrale. Pour des molécules orientées de manière aléatoire, nous devons faire la moyenne sur toutes les orientations possibles et nous obtenons, comme coefficient d'absorption normalisé :

$$A^0(\omega) \equiv \text{moy}[A^0(\omega, R)] = \frac{1}{3} S |\vec{\mu}_{eg}|^2 s^0(\omega) , \quad (\text{II.3})$$

En présence d'un champ électrique externe, le coefficient d'absorption normalisé s'écrit :

---

<sup>1</sup> $S = (2\pi^2 b N_A \log e) / hca\epsilon_0 = 29,356 \cdot 10^{60} C^{-2} m^{-2} mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ , où  $N_A$  est la constante d'Avogadro,  $b = 10^3 m^{-3} dm^3$  une constante de conversion,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $a = 10^2 m^{-1} cm$  une constante de conversion,  $e$  la charge du proton et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide [49].

$$A^E(\omega, R) = \frac{a^E(\omega, R)}{\omega} = S(\vec{\mu}_{eg}^E \cdot \vec{p})^2 s^E(\omega), \quad (\text{II.4})$$

où les quantités sont les mêmes que celles décrites plus haut, mais elles sont ici affectées par la présence du champ externe. Dans son modèle, Liptay fait l'hypothèse que  $s^E(\omega)$  est indépendant de  $\vec{E}$  et que seule l'origine est décalée à cause de l'effet Stark, d'où :

$$s^E(\omega, R) = s^0(\omega - \Delta\omega(r)). \quad (\text{II.5})$$

Il est possible de développer  $\vec{\mu}_{eg}^E$  en terme de  $\vec{E}$  :

$$\vec{\mu}_{eg}^E(R) = \vec{\mu}_{eg} + \underline{\underline{A}} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \underline{\underline{B}} \cdot \vec{E} + \dots, \quad (\text{II.6})$$

où  $\underline{\underline{A}}$  est le polarisabilité et  $\underline{\underline{B}}$  l'hyper-polarisabilité. Le décalage de Stark dû à  $\vec{E}$  est donné par  $\Delta E(R) \equiv \hbar \Delta\omega(R)$  qui peut être développé en terme de  $\vec{E}$  :

$$\Delta E(R) = \Delta\mu \cdot \vec{E} + \Delta\alpha \vec{E} \vec{E}, \quad (\text{II.7})$$

où  $\Delta\mu$  est le changement de moment dipolaire entre l'état fondamental et excité qui est sondé par la transition optique et  $\Delta\alpha$  le changement de polarisabilité associé. Pour un petit décalage, tel que  $\Delta\omega$  est plus petit que la largeur de bande de  $s^0(\omega, R)$ , on peut faire l'expansion de  $s^E(\omega, R)$  en série de Taylor :

$$s^E(\omega, R) \simeq s^0(\omega) - \frac{ds^0(\omega)}{d\omega} \Delta\omega + \frac{1}{2} \frac{d^2s^0(\omega)}{d\omega^2} \Delta\omega^2. \quad (\text{II.8})$$

Finalement, en substituant les équations II.2, II.3, II.4, II.6, II.7 et II.8 dans II.1, on retrouve l'équation de Liptay.

## Annexe III

### Courbes I-V d'un dispositif photovoltaïque

En parallèle à l'étude réalisée sur les films de CuPc/C<sub>60</sub>, nous avons aussi procédé à une étude sur des dispositifs photovoltaïques ; leur structure détaillée a été présentée à la section 3.2.2. Ces dispositifs n'ont toutefois pas donné les résultats escomptés. Les courbes  $I - V$  réalisées avec un simulateur solaire à 1,5 AM ont donné des puissances maximales de l'ordre de  $3 \times 10^{-8}$  W et des efficacités de conversion de 0% pour les 4 échantillons (24 cellules). Les résultats pour deux de ces cellules sont présentés à la figure III.2. Dans le cas des mesures présentées en (a), nous obtenons une puissance maximale de  $P_{max}=2,9 \times 10^{-5}$  mW et nous trouvons, pour les mesures présentées en (b),  $P_{max}=3,0 \times 10^{-5}$  mW. Tout comme pour les 24 cellules mesurées, nous obtenons une efficacité de conversion de 0%.

Le problème peut venir d'un mauvais contact avec les cathodes d'aluminium très minces qui ont été évaporées (10 nm et 100 nm) ou encore d'un mauvais transfert de charges vers les électrodes. Le temps alloué n'a malheureusement pas permis de reproduire d'autres cellules. Si de tels dispositifs devaient être fabriqués à nouveau, l'ajout d'une couche de PEDOT :PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium) (voir figure III.1) sur l'ITO est fortement recommandé. La grande fonction de travail du PEDOT :PSS rapproche le niveau de fermi de l'ITO de la bande HOMO du CuPc, ce qui favorise le transfert de charges, car la barrière à franchir est plus petite [20]. De plus, le PEDOT :PSS est un très bon conducteur de trous et s'est déjà montré très efficace pour augmenter la puissance de conversion des dispositifs organiques photovoltaïques [98–100].

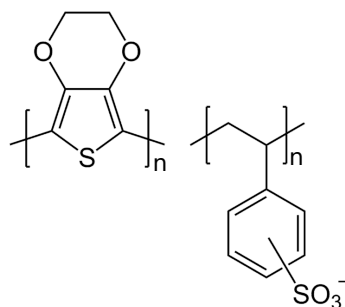


Figure III.1 – Molécule de PEDOT (gauche) : PSS (droite). L'ajout de PEDOT :PSS entre l'anode et le matériel donneur d'un mélange photovoltaïque permet d'obtenir une meilleure efficacité de conversion photon-électron.

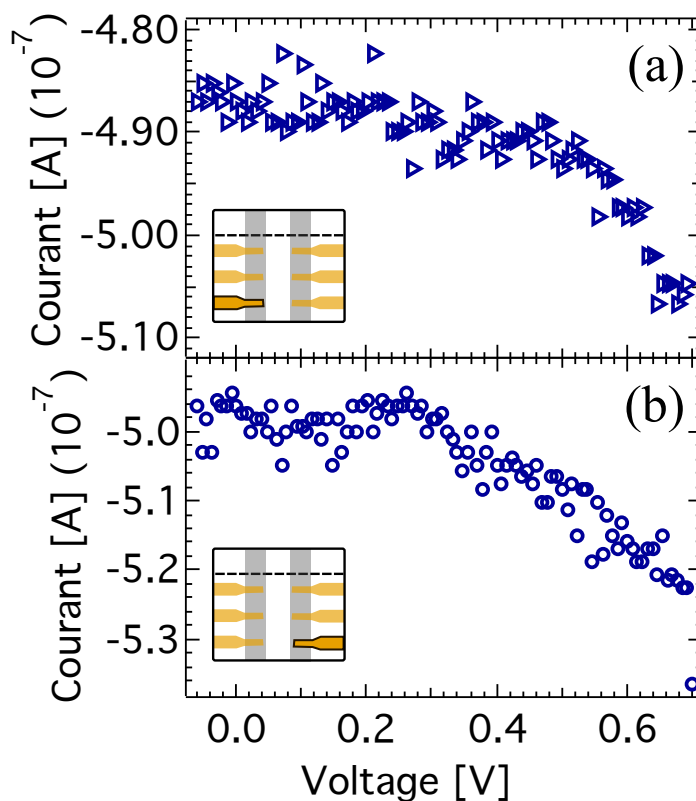


Figure III.2 – Courbes I-V du dispositif : Verre d'encapsulation/Époxy/Al(100 nm)/BCP(12 nm)/C<sub>60</sub>(40 nm)/CuPc(20 nm)/ITO où les chiffres entre parenthèses indiquent l'épaisseur de la couche déposée. Les cellules mesurées sont indiquées par un contour foncé noir sur le schéma du dispositif qui accompagne les mesures.

## Annexe IV

### Expérience de faisceau gaussien – calcul de la largeur du faisceau employé dans l'expérience de Raman

Les lois d'optique géométrique prévoient qu'un faisceau focalisé est infinitésimalement petit, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Dans l'approximation paraxiale, la solution de l'équation d'onde conduit à une fonction enveloppe de forme gaussienne du faisceau. Il est possible de déterminer la demi-largeur  $w$  à  $1/e^2$  du faisceau grâce à une expérience de «*faisceau gaussien*». Afin de réaliser cette expérience, nous plaçons une lame de rasoir au point focal du faisceau qui est dirigé vers une photodiode. Nous notons ensuite la puissance du faisceau en fonction de la distance ( $x$ ) de la lame le long de l'axe perpendiculaire à la propagation du faisceau. Le signal recueilli par le détecteur est proportionnel à l'intégrale d'une gaussienne et est défini par [101] :

$$I(x) = \frac{I_{max}}{2} \left( 1 - erf \left[ \frac{(x - x_0)\sqrt{2}}{w} \right] \right), \quad (IV.1)$$

où  $erf$  est une fonction d'erreur,  $I_{max}$  la puissance du faisceau et  $x_0$  la position où l'intensité du faisceau est maximale. La figure IV.1 montre la relation entre la puissance du faisceau utilisé pour les mesures de Raman (voir sections 2.1.3, 4.1.2 et 4.2.2.2) et la distance  $x$  ainsi que l'ajustement fait à partir de l'équation IV.1. Les paramètres  $x_0$  et  $w$  sont présentés au tableau IV.I ; ils ont été déterminés à partir d'un algorithme de minimisation du  $\chi^2$  :

Paramètres	Valeurs
$x_0$	$93 \pm 5 \mu m$
$w$	$49 \pm 3 \mu m$

Tableau IV.I – Paramètres caractéristiques  $x_0$  et  $w$  de l'équation IV.1, calculés pour le faisceau laser de 532 nm employé pour les mesures de Raman.

Pour une puissance de  $47 \pm 1$  mW, nous obtenons donc une intensité ( $I=P/(\pi r^2)$ ) de  $(6 \pm 1) \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>.

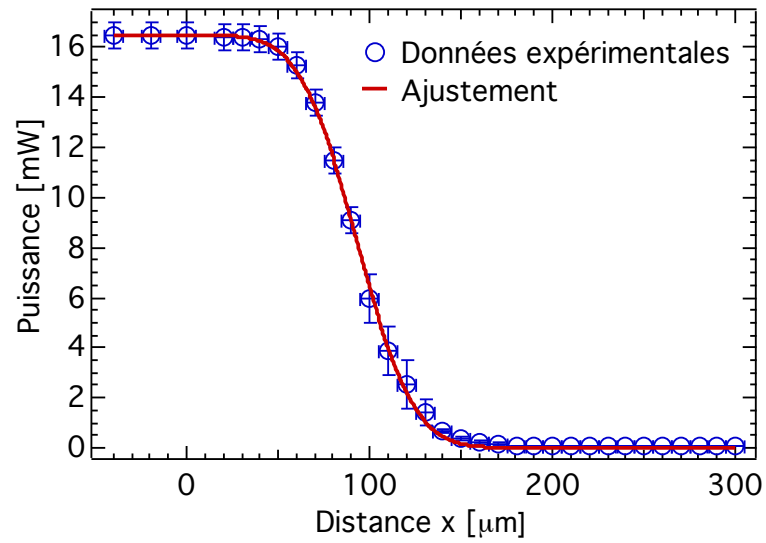


Figure IV.1 – Intensité intégrée du faisceau laser (532nm) en fonction de la distance  $x$  de la lame de rasoir. L'ajustement a été réalisé à partir de l'équation IV.1.

## Annexe V

### Diffusion Raman du saphir

Afin de s'assurer de la provenance des pics Raman observés sur la bicouche de CuPc :C<sub>60</sub>, nous avons mesuré la diffusion Raman du substrat employé pour la fabrication des échantillons : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orienté <001>. Les données sont présentées à la figure V.1. Nous nous sommes mis dans les mêmes conditions expérimentales que lors des mesures sur la bicouche. Le substrat est sous vide ( $\sim 1$  mbar) et l'intensité d'excitation du laser à 532 nm employé est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>.

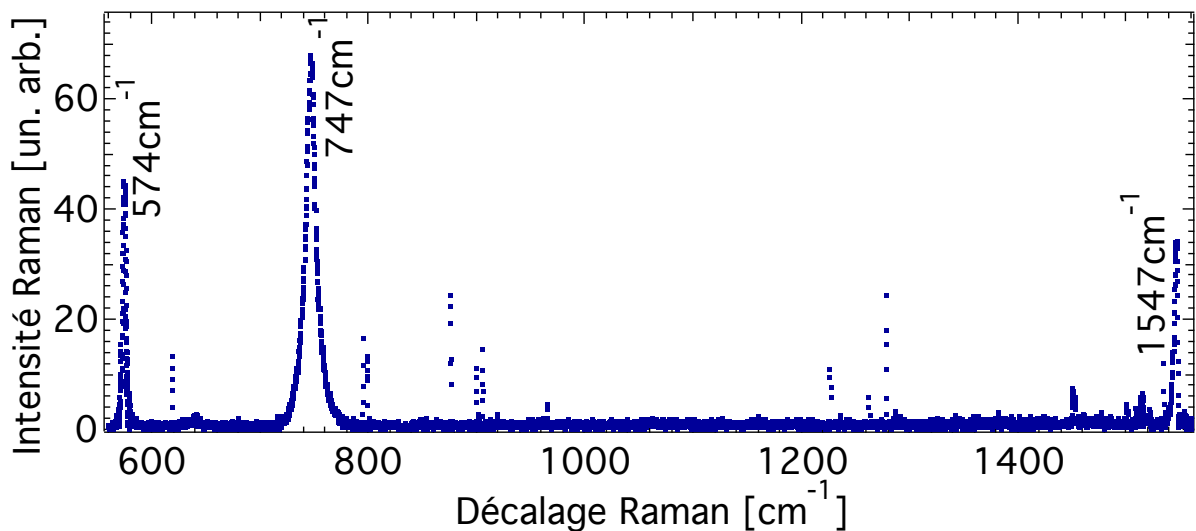


Figure V.1 – Spectre de diffusion Raman Stokes d'un substrat de saphir. La mesure est réalisée à 290 K, l'échantillon est sous vide ( $\sim 1$  mbar) et l'intensité d'excitation du laser à 532 nm employé est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>.



## Annexe VI

### Intensité des raies Raman

Afin de déterminer de combien l'échantillon est chauffé par la pompe, nous procédons à des mesures du ratio de modes Raman Stokes et anti-Stokes. Nous présentons aux pages suivantes les paramètres caractéristiques des gaussiennes qui ont été ajustées aux données (voir tableaux VI.I, VI.II, VI.III et VI.IV) :  $x_0$  est la valeur centrale du pic,  $A$  l'amplitude et  $\sigma$  l'élargissement. Nous mesurons l'aire sous la courbe des gaussiennes par la méthode des trapèzes. L'incertitude de cette aire est déterminée en calculant l'aire maximale et l'aire minimale obtenues en prenant les valeurs extrêmes de  $A$  et de  $\sigma$ . Les incertitudes sur  $A$  et  $\sigma$  sont trouvées à partir de leur déviation standard par rapport aux données expérimentales. Nous soustrayons ensuite l'aire obtenue à l'aire maximale ou minimale et cette valeur nous donne l'incertitude sur l'aire ( $\Delta Aire$ ) :

$$\Delta Aire = Aire(A, \sigma) - Aire(A \pm \Delta A, \sigma \pm \Delta \sigma) . \quad (VI.1)$$

Le calcul des incertitudes sur la température est effectué à partir de la loi de propagation des incertitudes qui est définie, pour une fonction  $f(x,y,z)$ , par [93] :

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z\right)^2} . \quad (VI.2)$$

À partir de l'équation 4.2 de  $T(I_{AS}, I_S, \nu_p, \nu_0)$ , nous déterminons l'incertitude sur la température de chaque pic. L'incertitude sur  $\nu_p$  et  $\nu_0$  est déterminée en prenant la déviation standard de l'ajustement gaussien réalisé sur les données expérimentales.

Nous obtenons donc, pour les données avec le laser à 532 nm :  $T_{594}=276 \pm 25$  K,  $T_{680}=271 \pm 4$  K,  $T_{747}=307 \pm 13$  K,  $T_{834}=300 \pm 16$  K pour une température moyenne de  $T_{moy}=289 \pm 8$  K. Lorsque nous ajoutons le laser à 635 nm, nous obtenons :  $T_{594}=294 \pm 4$  K,  $T_{680}=305 \pm 6$  K,  $T_{747}=350 \pm 18$  K,  $T_{834}=341 \pm 17$  K pour une température moyenne de  $T_{moy+625nm}=323 \pm 6$  K. Ce qui nous donne une différence de  $\Delta T= 34 \pm 14$  K.

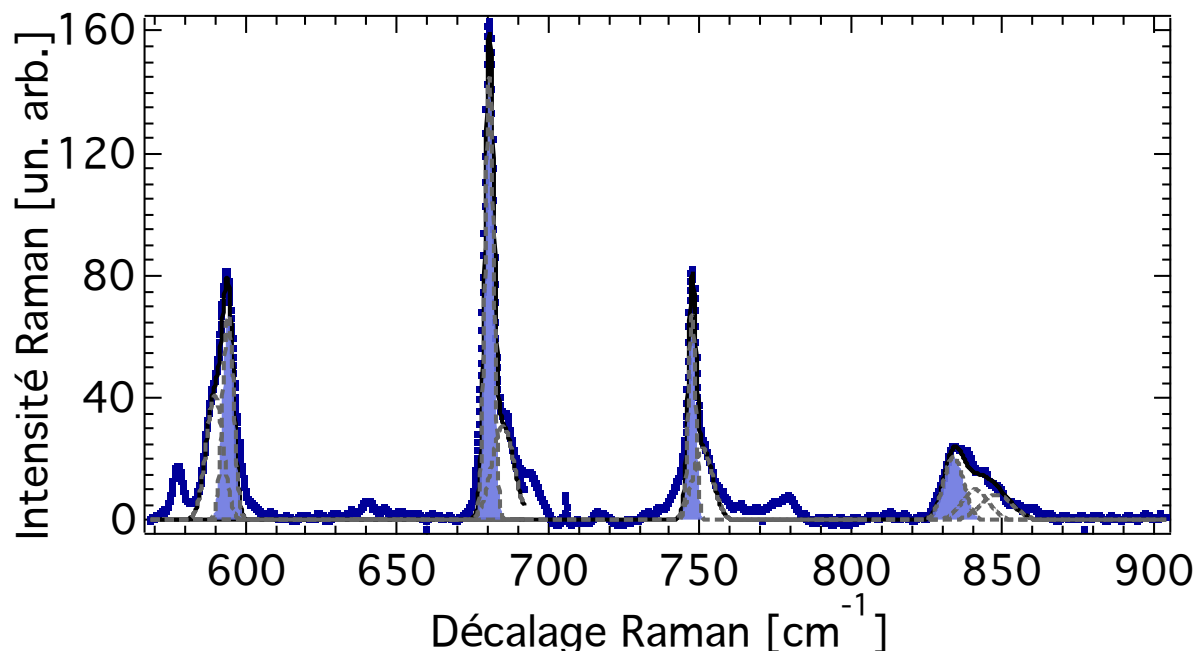


Figure VI.1 – Raies Raman Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K avec seulement le laser de 532 nm comme source. L'intensité d'excitation est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>. **Noir —** : ajustement fait avec la somme des gaussiennes associées à chaque pic présenté en **gris - -**. **Bleu ..** : données expérimentales. Les pics ayant servi pour le calcul de la température sont représentés par les courbes remplies.

Pic (cm <sup>-1</sup> )	x <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A (un. arb.)	σ (cm <sup>-1</sup> )
594	594,30±0,06	67,0±0,7	1,80±0,05
	589,8±0,1	41±1	2,8±0,1
680	680,60±0,01	145±1	1,4±0,01
	685,0±0,1	31±0,8	3,6±0,1
747	747,5±0,1	68±2	1,2±0,1
	751,0±0,8	23±5	3,3±0,7
834	833,8±0,1	21±2	3,3±0,1
	841±0,6	10±0,4	4,4±0,6
	848,5±0,6	8,6±0,2	5,3±0,4

Tableau VI.I – Paramètres des gaussiennes ajustées aux données Stokes du CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) avec seulement le laser de 532 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.1.

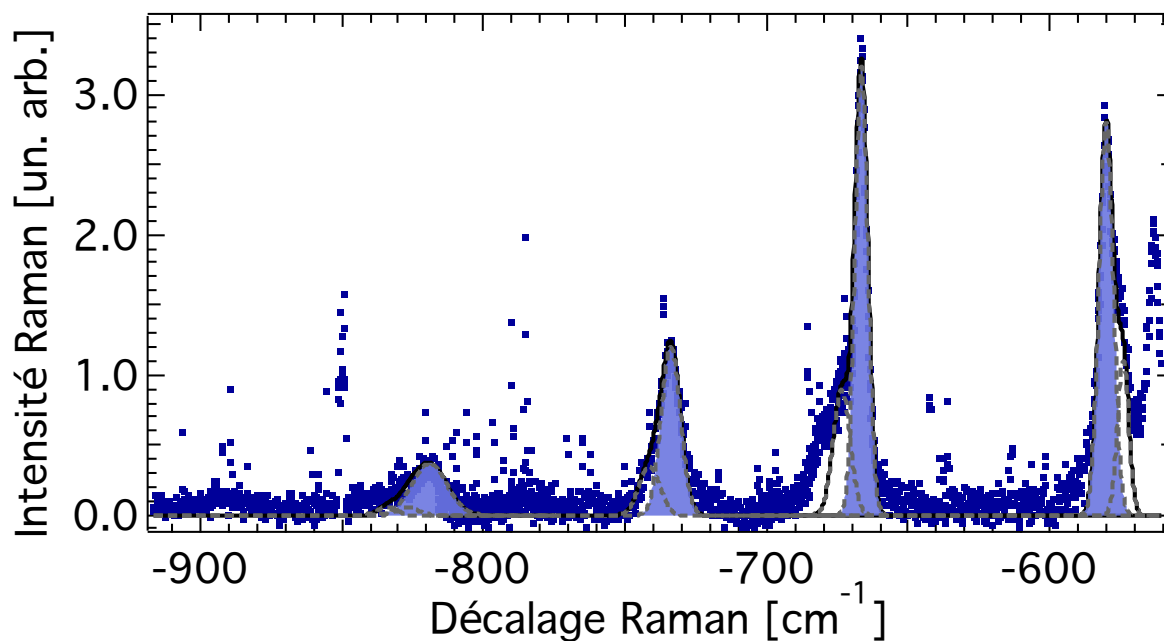


Figure VI.2 – Raies Raman anti-Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K avec seulement le laser de 532 nm comme source. L'intensité d'excitation est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup>. **Noir —** : ajustement fait avec la somme des gaussiennes associées à chaque pic présenté en **gris - -**. **Bleu ..** : données expérimentales. Les pics ayant servi pour le calcul de la température sont représentés par les courbes remplies.

Pic (cm <sup>-1</sup> )	x <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A (un. arb.)	σ (cm <sup>-1</sup> )
594	-580,1±0,2	2,8±0,4	2,5±0,3
	-574 ±2	1,1±0,2	2±1
680	-666,47±0,08	3,2±0,1	2,30±0,09
	-673,5±0,5	0,99±0,05	3,0±0,5
747	-733,8±0,1	1,20±0,05	3,4±0,2
	-741±2	0,35±0,08	3,6±0,5
834	-819,0±0,5	0,37±0,04	6,1±0,5
	-826,8±0,9	0,06±0,07	3,6±0,3
	-833,8±0,6	0,06±0,08	3,3±0,3

Tableau VI.II – Paramètres des gaussiennes ajustées aux données anti-Stokes du CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) avec seulement le laser de 532 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.2.

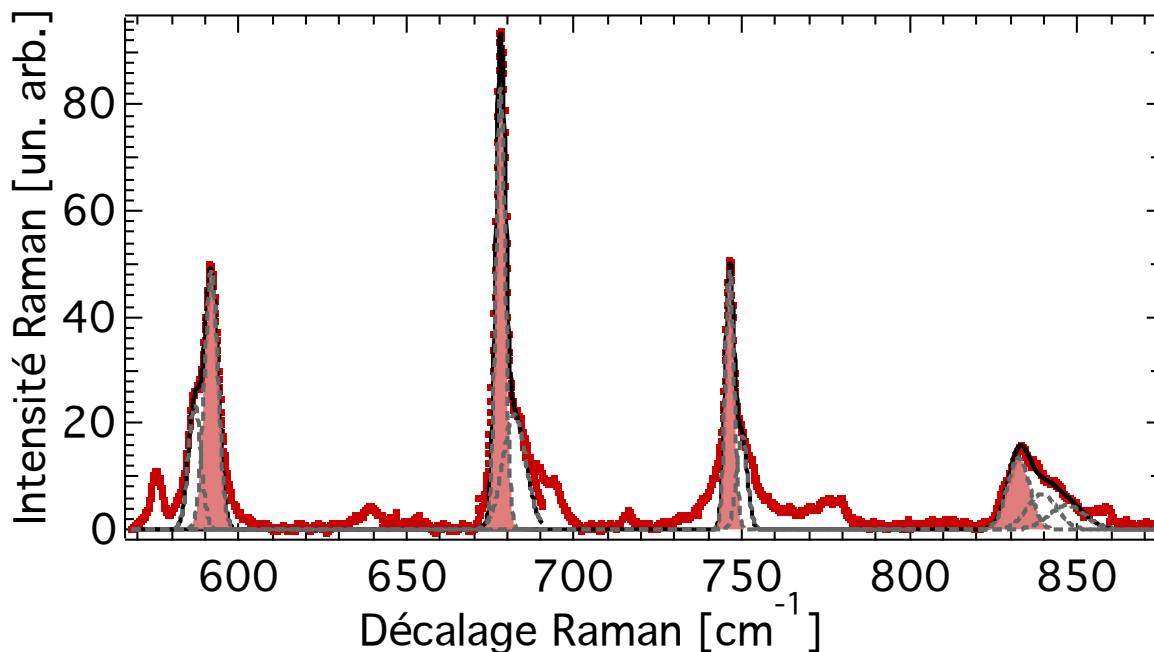


Figure VI.3 – Raies Raman Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K avec le laser de 532 nm et celui de 635 nm. L'intensité d'excitation est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup> pour le laser à 532 nm et est de 360mW/cm<sup>2</sup> pour celui de 635 nm. **Noir —** : ajustement fait avec la somme des gaussiennes associées à chaque pic présenté en **gris - -**. **Rouge ..** : données expérimentales. Les pics ayant servi pour le calcul de la température sont représentés par les courbes remplies.

Pic (cm <sup>-1</sup> )	x <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A (un. arb.)	σ (cm <sup>-1</sup> )
594	591,8±0,06	48,6±0,4	2,0±0,05
	586,8±0,1	23,4±0,6	1,84±0,09
680	678,08±0,01	83,1±0,6	1,46±0,01
	682,2±0,1	21,7±0,5	3,4±0,1
747	746,4 ±0,1	49±2	1,3±0,1
	750±2	18±3	2±1
834	832,50±0,09	13,5±0,8	3,3±0,1
	839,5±0,6	6,8±0,2	4,4±0,4
	847,5±0,1	4,6±0,1	5,3±0,1

Tableau VI.III – Paramètres des gaussiennes ajustées aux données Stokes du CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) avec le laser de 532 nm et celui de 635 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.3.

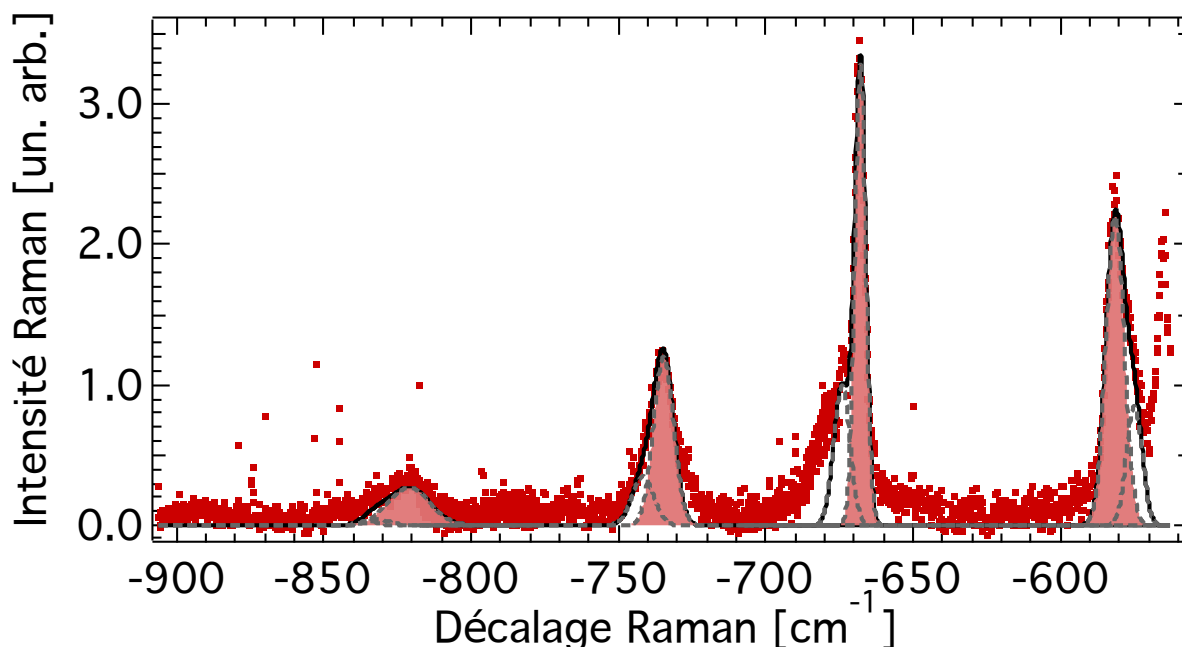


Figure VI.4 – Raies Raman anti-Stokes de l'échantillon de CuPc(60 nm)/C<sub>60</sub>(10 nm) à 290 K avec le laser de 532 nm et celui de 635 nm. L'intensité d'excitation est de  $6 \times 10^5$  mW/cm<sup>2</sup> pour le laser à 532 nm et est de 360 mW/cm<sup>2</sup> pour celui de 635 nm. **Noir —** : ajustement fait avec la somme des gaussiennes associées à chaque pic présenté en **gris - -**. **Rouge ..** : données expérimentales. Les pics ayant servi pour le calcul de la température sont représentés par les courbes remplies.

Pic (cm <sup>-1</sup> )	x <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A (un. arb.)	σ (cm <sup>-1</sup> )
594	-581,3±0,2	2,2±0,1	3,1±0,2
	-574,8±0,6	0,85±0,09	2,7±0,5
680	-667,85±0,06	3,3±0,09	1,9±0,07
	-674,1±0,5	1,0±0,04	2,7±0,5
747	-734,60±0,08	1,20±0,02	3,4±0,1
	-741,6±0,6	0,35±0,09	3,6±0,5
834	-821±0,4	0,27±0,02	7,0±0,4
	-831,3±0,7	0,04±0,02	3,6±0,2
	-834,8±0,6	0,03±0,02	3,3±0,5

Tableau VI.IV – Paramètres des gaussiennes ajustées aux données anti-Stokes du CuPc(60 nm)/ C<sub>60</sub>(10 nm) avec le laser de 532 nm et de 635 nm. Ces gaussiennes sont présentées à la figure VI.4.