

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

**Madame Valentina MARUZZO**

Candidate au Doctorat de Chimie,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
En cotutelle avec l'Université de Turin (UniTo), Torino (ITALIE)

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :  
*Synthèse de Hole Transporting Materials (HTM) stables pour le photovoltaïque hybride émergent.*

Dirigée par Madame CHRISTINE LARTIGAU-DAGRON et Madame Nadia BARBERO

le 11 décembre 2024 à 14h00

Lieu : IPREM, 2 Av. du Président Pierre Angot, Technopôle Helioparc, 64053 Pau Cedex 9

Salle : amphitheatre IPREM

### Composition du jury :

Mme Christine LARTIGAU-DAGRON, Maître de conférences HDR	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directrice de thèse
Mme NAdia BARBERO, Maître de conférences	Université de Turin	Co-directrice de thèse
M. Clément CABANETOS, Directeur de recherche CNRS	Université Angers	Rapporteur
M. Alessandro MORDINI, Directeur de recherche	Conseil National de la Recherche (CNR)	Rapporteur
M. Aldo DI CARLO, Professeur	Université de Rome « La Sapienza »	Examineur
M. Roger HIORNS, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur

**Mots-clés :** Cellules solaires perovskite, Matériaux conjugués, Matériaux de transport de trous organiques,

**Résumé :**

Les cellules solaires à base de pérovskite (PSC) ont connu une évolution rapide de leurs performances. Aujourd'hui, un rendement de conversion d'énergie (PCE) record de plus de 26 % peut être atteint pour les PSC simples, et de plus de 29,5 % pour les configurations en tandem. La pérovskite (PSK) possède de fortes propriétés d'absorption de la lumière et une grande mobilité des porteurs de charge. Lors de l'absorption de la lumière, des électrons et des trous sont générés et drainés vers les électrodes correspondantes grâce aux deux couches entourant la PSK : la couche de transport des trous et la couche de transport des électrons. Cependant, l'instabilité des PSC face aux facteurs environnementaux externes, tels que l'humidité, entrave leur production industrielle. C'est pourquoi le développement de matériaux transporteurs de trous (HTM) capables de transporter efficacement les charges sans avoir recours à des dopants - des molécules hautement hygroscopiques qui accélèrent la dégradation des PSK - est crucial pour permettre leur mise à l'échelle. L'objectif de cette recherche est la synthèse de nouveaux HTM stables, capables de transporter efficacement les charges en l'absence de dopants. Le carbazole (C) et la phénothiazine (P) ont été choisis comme principales « briques », en raison de leur faible coût et de leurs propriétés électroniques réglables. Une première génération de HTMs avec une N-alkylation a été synthétisée, comprenant de petites molécules (Université de Turin), des oligomères et des polymères (Université de Pau). L'alkylation de C et P visait à augmenter l'hydrophobicité des HTM, à protéger la couche de PSK contre l'humidité et à améliorer l'aptitude au traitement des matériaux. Deux petites molécules de structure opposée (PCP et CPC) et plusieurs polymères ont été conçus et synthétisés par une réaction de couplage Suzuki-Miyaura. En outre, des polymères fonctionnalisés en bouts de chaîne, ont été produits pour obtenir une plus grande stabilité une fois mis en œuvre dans les cellules solaires. En effet, cette fonctionnalisation des extrémités permet des réactions de réticulation (induites par la lumière ou la chaleur) après dépôt de la couche HTM dans les cellules solaires. Le processus permet une augmentation de la performance et de la robustesse des PSC. La structure et les propriétés optoélectroniques et électrochimiques des matériaux synthétisés ont été étudiées afin d'évaluer la pertinence de leur utilisation dans les cellules solaires. Les PSC ont été assemblées à CHOSE, Université de Rome « Tor Vergata », en utilisant une architecture p-i-n pour les cellules solaires. Les petites molécules ont présenté des rendements prometteurs, avec des PCE supérieurs à 10 % (14 % pour le PCP dans les conditions optimisées). Cependant, de faibles valeurs de mobilité des trous ont été mesurées par des transistors organiques à effet de champ ; en outre, les analyses GIWAXS et WAXS ont révélé le comportement amorphe des molécules. En comparaison, les polymères ont présenté un PCE plus faible, principalement lié à une faible mouillabilité de leur couche, ce qui empêche la formation d'une couche PSK homogène. Pour améliorer encore les propriétés des HTM, nous avons étudié deux types de modifications de l'assemblage. En effet, des chaînes latérales plus courtes ont été sélectionnées pour augmenter la cristallinité des molécules et permettre des capacités de transport de charge plus élevées. D'autre part, des chaînes latérales d'éthylène glycol ont été insérées pour doter les molécules d'une capacité de passivation vis-à-vis des défauts PSK. Les deux dérivations ont donné lieu à de petites molécules présentant une bonne solubilité, tandis que les polymères ont nécessité l'insertion de chaînes latérales de tétra-éthylène glycol pour garantir une bonne solubilité. Les matériaux les plus prometteurs seront testés prochainement dans des PSC afin de permettre une comparaison complète entre tous les dérivés.