



HAL
open science

Impact des états de gap sur les performances des photodiodes organiques

Benjamin Bouthinon

► **To cite this version:**

Benjamin Bouthinon. Impact des états de gap sur les performances des photodiodes organiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT072 . tel-01126875

HAL Id: tel-01126875

<https://theses.hal.science/tel-01126875v1>

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano électronique et nano technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Benjamin BOUTHINON

Thèse dirigée par **Raphaël CLERC** et
codirigée par **Jérôme VAILLANT**, **Amélie REVAUX** et **Georges PANANAKAKIS**

préparée au sein du **Laboratoire de Fiabilité et Vieillessement des Composants (CEA-LITEN)**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Impact des états de gap sur les performances des photodiodes organiques

Thèse soutenue publiquement le **30 Septembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mr Antoine KAHN

Professeur, Université de Princeton (Princeton), Président

Mr Guillaume WANTZ

Maitre de Conférences, IMS, Université de Bordeaux (Bordeaux),
Rapporteur

Mr Thomas HEISER

Professeur, ICUBE, Université de Strasbourg (Strasbourg), Rapporteur

Mr Yvan BONNASSIEUX

Professeur, LPICM, Ecole Polytechnique (Palaiseau), Examineur

Mr Raphaël CLERC

Professeur, Institut d'Optique, Université Jean Monnet (Saint-Etienne),
Directeur de thèse

Mr Georges PANANAKAKIS

Professeur, IMEP, Grenoble INP (Grenoble), Co-Directeur de thèse

Mme Amélie REVAUX

Ingénieur, DTNM, CEA LITEN (Grenoble), Co-Encadrant de thèse

Mr Jérôme VAILLANT

Ingénieur, DOPT, CEA LETI (Grenoble), Co-Encadrant de thèse

Mr Benoit RACINE

Ingénieur, Trixell (Moirans), Invité

Mr Olivier DHEZ

Ingénieur, Isorg (Grenoble), Invité



Résumé : Produites sur des substrats de grande dimension grâce aux technologies d'impression, les photodiodes organiques suscitent un intérêt grandissant pour leurs applications prometteuses dans le domaine de l'imagerie médicale, des interfaces hommes-machines et les grands instruments. Ces photodiodes (dont les performances tendent à concurrencer celles en silicium amorphe), présentent de nombreux avantages : simplicité du procédé d'impression, faible coût d'investissement, souplesse du substrat et propriétés d'absorption remarquables des polymères.

Toutefois, les performances de ces photodiodes restent encore en deçà de ce que l'on pourrait espérer. Ce travail de thèse a pour but d'étudier une source importante de dégradation des performances de ces photodiodes : les états de gap. En effet, ces états de gap induisent des recombinaisons de type Shockley Read Hall (SRH), donnant lieu sous lumière à des recombinaisons de paires électron trou, et en l'absence de lumière, à une augmentation du courant d'obscurité par génération dite thermique.

Dans ce manuscrit, les états de gap et leurs impacts sur les performances des photodiodes organiques ont été tout d'abord étudiés par le biais de simulations numériques. Le rôle prédominant des états de milieu de gap dans les recombinaisons a ainsi été mis en évidence. Par la suite, ces simulations ont été généralisées au cas de distributions de pièges ou queues de bandes, mettant en évidence le rôle des états profonds d'une part, et des états peu profonds d'autre part. L'étude expérimentale des queues de bande (dont l'origine est probablement le désordre des chaînes de polymères dans l'hétérojonction volumique) a montré que ces queues de bande peuvent être partiellement contrôlées par l'introduction d'un recuit. Un modèle a été développé et a permis de montrer que lorsque les caractéristiques physiques de la morphologie de l'hétérojonction volumique et électriques des queues de bande sont connues et prises en compte, les caractéristiques électro-optiques des photodiodes organiques peuvent être correctement reproduites. Des caractérisations physiques par UPS ont confirmé par ailleurs le rôle joué par la réorganisation des queues de bande au cours du recuit thermique de la couche active dans l'amélioration des performances des photodiodes organiques.

Dans le cadre d'une seconde étude, il a été mis en évidence que des pièges profonds chargés (accepteurs ou donneurs) en concentration importante conduisent à une courbure du potentiel électrique entre l'anode et la cathode et donc à une non-uniformité du champ électrique dans la couche active. En conséquence, ces états profonds sont à l'origine d'une dissymétrie du rendement de collection lorsque l'on éclaire ces composants d'un côté ou de l'autre. Différentes voies d'optimisations ont été étudiées afin de réduire leur concentration, ainsi que leur impact sur les performances des photodiodes organiques.

Mots clés : Electronique organique, photodiode, hétérojonction volumique, modélisation, états de gap

Impact of gap states on organic photodiodes performances

Abstract : Organic photodiodes are nowadays of growing interests as they are able to address promising applications such as human-machine interfaces, medical and large area sensors. Organic photodiodes are made on large plastic substrate using different printing techniques. Intensive research have been made on this field as it offers many advantages with respect to amorphous silicon : ease of process, low cost fabrication process, flexible substrate and competitive polymer absorption properties.

However, organic photodiode performances are still lower than the expected characteristics. The objective of this work is to study gap states which are responsible for major source of electrical losses in these devices. Indeed gap states are sources of Shockley Read Hall type recombinations which lead to the recombination of electron hole pairs under light condition and the generation of thermal current under dark condition.

First, gap states and their impact on organic photodiode performances are studied using numerical simulations. Based on these simulations, results determined that the mid gap states are the most efficient trap states among the distribution of states inside the gap. Then, this study was applied to band tail states which originate from the polymer chains disorder inside the bulk heterojunction. An experimental investigation highlights the energetic reorganization of band tail states when a thermal annealing step is introduced. A model is derived from these characterizations and demonstrated that when the physical parameters of the bulk heterojunction morphology and the band tail states characteristics are taken into account, electro-optical performances can be well reproduced by this model. On the other hand, UPS measurement confirmed the key role played by the energetic reorganization of these band tail states during the annealing treatment in the active layer on the photodiode performances improvement.

A second study concerns the charged deep gap states (donor or acceptor). In sufficient concentration, these deep gap states can lead to the electrical potential bending between the anode and the cathode and so to a non-uniformity of the electric field inside the active layer. As consequences, these gap states induce a dissymmetry of collection efficiency depending of the illumination side. Different optimization paths are studied in order to reduce their concentration and their detrimental impact on the organic photodiode performances.

Keywords : Organic electronics, photodiode, bulk heterojunction, modeling, gap states

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury de soutenance d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche ainsi que de s'être déplacés à Grenoble pour la soutenance. Je tiens ainsi à remercier Antoine Khan, président de jury ; Guillaume Wantz et Thomas Heiser qui ont été rapporteurs de cette thèse ; Yvan Bonnassieux, examinateur ; Olivier Dhez et Benoit Racine, membres invités de la soutenance.

J'exprime ma gratitude aux chefs de laboratoire et d'équipe qui m'ont accueilli au CEA où s'est déroulée cette thèse : Christophe Serbutoviez chef de laboratoire du LCI puis chef de service du SENCI, Romain Coppard chef de laboratoire du LCEI, Romain Gwoziecki chef du groupe caractérisation des dispositifs au sein du LCEI puis Amélie Revaux chef de laboratoire du LFVC. J'exprime également ma reconnaissance au CEA pour avoir financé cette thèse et mis à ma disposition nombre d'équipements et de moyens au cours de ces trois années.

Mes plus vifs remerciements vont tout d'abord à Raphaël Clerc qui m'a accordé sa confiance au départ lorsque j'étais étudiant à Phelma puis durant cette thèse. Son cours de physique des semiconducteurs m'avait passionné. J'ai rarement rencontré au cours de mon cursus un enseignant aussi passionné et passionnant. J'ai une immense reconnaissance à Raphaël pour ces trois années passées ensemble. Je garde en mémoire les nombreuses soirées scientifiques qui se terminaient rapidement par refaire le monde, les points sciences du samedi matin lors de notre running hebdomadaire sur les berges du drac et bien sûr les soirées au Mark XIII sur Grenoble ou à l'Assommoir sur Saint Etienne. Merci également à Zoé et aux enfants qui ont su nous supporter durant ces nombreuses heures.

Je voudrais également remercier chaleureusement mes encadrants de thèse au CEA, Jérôme Vaillant et Amélie Revaux pour leur patience, leur aide et leur implication dans cette thèse. Jérôme a été particulièrement patient pour m'expliquer la rigueur des opticiens : lumen, lux, flux, intensité ou puissance lumineuse...cela est rentré à la longue. Merci aussi à la promotion des logiciels libres, de la piscine même si je passais beaucoup plus de temps à m'accrocher aux lignes d'eau, qu'à nager. Je n'oublie pas non plus notre penchant commun pour le café et les buffets des AG du CEA. Et surtout je suis reconnaissant pour tout le travail fait sur le banc EQE qui a été à la base de tous les résultats de cette thèse. Amélie a également beaucoup contribué à cette entreprise. J'ai beaucoup apprécié sa rigueur et sa patience pour contenir ma dispersion débordante. J'ai été admiratif du travail fait comme chef de laboratoire et c'est avec beaucoup de regrets que j'ai quitté le groupe à la fin de cette thèse. J'espère que nous continuerons nos échanges... Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse, Georges Pananakakis pour son aide notamment pour les problèmes mathématiques rencontrés et son accueil toujours très chaleureux lors de nos rencontres à l'IMEP.

Ma reconnaissance va par ailleurs à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse. Je pense en particulier à Jean Marie Verilhac pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eu notamment sur la morphologie de l'hétérojonction volumique et nos travaux sur les résidus de catalyseurs et sur l'impact du travail de sortie des électrodes sur les performances des photodiodes. Je remercie également Jean Marie d'avoir initié des collaborations qui ont été fructueuses : David Djurado pour les mesures de XRD, Jérôme Faure-Vincent pour les mesures de temps de vol et Tanguy Terlier pour les mesures de TOF-SIMS. Je tiens à remercier chaleureusement David, Jérôme et Tanguy pour leur investissement dans ces travaux de thèse. Je remercie par ailleurs Denis Mariolle pour les mesures réalisées ensemble au KPFM et les nombreux papiers scientifiques qui m'étaient envoyés régulièrement et qui constituaient une entrée importante de ma bibliographie. Je remercie très chaleureusement Irina Ionica pour le temps consacré aux mesures AFM, les nombreuses discussions sur la thèse et les matchs de hockey (merci à Julien également !). Je tiens à remercier Gabriel Man avec qui j'ai travaillé sur les mesures UPS afin d'identifier les queues de bande du P3HT. Je garde d'excellents souvenirs de cette semaine intense de mesures à l'université de Princeton. Je remercie aussi Philips Schwartz pour les mesures sur les échantillons d'IGZO et de d'IZO. Un très grand merci à Antoine Kahn, professeur passionnant. J'ai été particulièrement touché par son extrême gentillesse et la confiance qu'il m'a accordé pour que je vienne une semaine à Princeton pour faire des mesures UPS. Merci également aux discussions scientifiques que nous avons pu avoir à Grenoble. Je tiens à remercier Simon Charlot pour son aide et sa patience quand à mes problèmes de conformité aux normes d'une salle blanche. Je tiens aussi à le remercier pour la collaboration que nous avons menée sur la modification du travail de sortie du PEDOT:PSS par le nafion ainsi que l'étude du graphène. Promis nous allons publier quelque chose là dessus ! Je voudrais remercier également Jamal Tallal pour m'avoir formé au process des photodiodes et pour les échantillons réalisés en structure direct en BAG. Je remercie Stéphanie Jacob pour les simulations TCAD et les nombreuses discussions sur le dopage et le problème de fit des capacités ! Je tiens également à remercier chaleureusement Julie Herrbach qui a travaillé sur l'étude du rôle des additifs. Julie a été une super stagiaire et cette période reste un excellent souvenir. Bonne continuation pour la thèse ! Je remercie Julia De Girolamo pour les mesures de FTIR et les nombreuses discussions sur le vieillissement des dispositifs. Je remercie Benoit Racine de Trixell qui a été à l'origine de la moitié de cette thèse en nous lançant sur le sujet du double éclaircissement, un sujet qui s'est avéré être passionnant ! J'attends avec impatience le prochain projet. Je remercie Emeline Berthod et Jean Pierre Simonato pour les travaux sur le PEIE. Merci de m'avoir fait confiance pour la caractérisation des photodiodes et l'analyse des résultats. Je remercie Karine Lambert avec qui j'ai travaillé sur les mesures des photodiodes. Merci également pour tous les conseils sur les régimes à base de raison (j'aurai tenu finalement moins de 2 heures) et la promotion des huiles essentielles. Je remercie Anis Daami pour la formations aux mesures de capacité et les travaux que nous avons mené sur l'analyse de la capacité versus sensibilité d'une photodiode. Merci pour la promotion du jazz et de la Tunisie. J'espère pouvoir visiter ce beau pays un jour.

Un paragraphe dédié à mes amis doctorants avec qui j'ai travaillé et partagé une pas-

sion commune pour la Science. Antoine Gras, à la fois doctorant et chef de projet dont j'ai toujours apprécié son extrême gentillesse et sa volonté de dégager des créneaux pour avancer la thèse. Je n'oublierai pas les emails échangés tard dans la nuit et nos réunions de crise Matlab. Olivier Tosoni, facilement repérable par les chants russes qui jaillissaient derrière le simulateur solaire. Enfin, mon grand ami Balthazar Lechêne que je remercie pour sa grande amitié, les nombreux débats scientifiques et les randos en Chartreuse. J'espère que nos chemins se croiseront très bientôt...

Je tiens aussi à remercier quelques personnes qui m'ont beaucoup marqué. Tout d'abord Isabelle Chartier pour sa gentillesse et son amitié. Merci encore d'avoir été là dès le début en m'introduisant dans le monde de l'électronique organique avec un stage au PARC dans l'équipe d'Ana Arias. Je remercie mon co-bureau, Laurent Tournon qui m'a supporté durant ces 3 années. J'espère que tu ne t'enrichiras pas sur la vente du bouthinisme, nouvelle secte apparue en Inde, qui s'est répandue sur Grenoble. Je remercie Vincent Fischer pour son amitié, sa bonne humeur, pour m'avoir fait goûter à la gastronomie alsacienne et pour tous les moments au C4 247. J'espère que le BB bar perurera. Je remercie Aurélia Plihon pour son amitié, le voyage extraordinaire au Népal (merci aussi à Pierro!) et les nombreuses sorties faites ensemble. Je voudrais remercier Adrien Bailly pour son amitié et les nombreuses activités en dehors du labo : ski, rando, voyage en Islande, cuisine et fabrication artisanale de bières et pizza (avec label +++). On ne s'ennuie jamais. Merci énormément pour tous ces moments! Je remercie encore tous mes amis du BB bar : Simon, Vincent, Stef, Aurél et Mica Je souhaite bon courage à Pierre Lienhard qui poursuit la thèse. J'espère que notre étude de la morphologie sur le vieillissement révolutionnera l'humanité. Je tiens aussi à remercier encore une fois toutes les personnes de chez Isorg et du CEA pour leur amitié : Simon, Vincent, Stef, Julia, Jacqueline, Michael, Pierre, Julie, Mo, Abdel, Laurent, Jean-Marie, Jamal, Aurélia, Denis, Marise, Chrystelle, Laurence, Anis, Jean-Yves, Laurence, Didier, Jérôme, Emeline, Amélie, Christophe, Jérémy, Carole, Alexandra, David, Olivier, Eric, Seb, Christine... Je voudrais remercier Jérôme Joimel qui m'a accordé sa confiance et m'a donné l'opportunité de poursuivre cette aventure en rejoignant son équipe à Isorg.

Je voudrais remercier tous mes amis. Je remercie également chaleureusement mon colocataire Karim qui a subi quelques réveils matinaux à cause de mes idées débordantes.

Je tiens à remercier ma famille : mes parents qui ont toujours cru en moi, mon frère et ma soeur ainsi que mes grands parents. Enfin je remercie tout particulièrement Raoudha, pour sa très grande amitié, notre goût commun pour les voyages et les choses originales, et bien sur pour son aide permanente et précieuse durant les 10 derniers mois de cette thèse. Merci encore. Ce manuscrit leur est dédié.

Table des matières

Introduction	i
1 Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées	1
1 Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique	2
1.1 Polymères π conjugués	2
1.2 Transport de charges	4
1.3 Physique de la conversion des photons en porteurs libres	5
1.4 Principaux matériaux organiques photo-actifs : polymères et fullerène	8
1.5 Optimisation de la morphologie	12
2 Structure des photodiodes organiques	19
2.1 Architecture directe et inverse	20
2.2 Principe de fonctionnement	22
2.3 Contacts électriques	25
3 Caractérisation et critères de performances des photodiodes	29
3.1 Caractéristique courant-tension	29
3.2 Sensibilité, EQE et linéarité	31
3.3 Capacité	33
3.4 Réponse en fréquence	35
4 Modélisation de la photodiode organique	36
4.1 Le formalisme de dérive-diffusion et approximation du semiconducteur virtuel	37
4.2 Modèle analytique	38
4.3 Résolution numérique des équations de dérive diffusion	40
4.4 Matrices de transfert pour la propagation optique	41
4.5 Influence des paramètres de l'empilement de l'architecture	43
4.6 Différence entre résultats expérimentaux et modèle numérique	47
5 Introduction de la problématique des pièges	48
5.1 Les différents types de pièges	48
5.2 Pertes par recombinaison dans les semiconducteurs organiques	53
2 Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.	57
1 Identification et caractérisation des queues de bande	57
1.1 Queues de bande d'états accepteurs et d'états donneurs	60
1.2 Caractérisation des queues de bande	61
1.3 Modélisation numérique des queues de bande	71
2 Étude du recuit sur des mélanges P3HT :PC ₆₀ BM	76
2.1 Lien entre morphologie et pièges	76

	2.2 Échantillons et protocole expérimental	77
	2.3 Caractérisation physique de la morphologie et du transport de charges	79
	2.4 Caractérisations électriques et optiques des échantillons	88
	2.5 Origine physique de la diminution des pièges au cours du recuit thermique	97
	2.6 Modélisation du transport et simulations des caractéristiques des photodiodes organiques	105
3	Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande	117
	3.1 Étude morphologique de la couche active	118
	3.2 Caractérisation des états de gap en fonction des additifs	120
4	Conclusion et ouverture critique	126
3	Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées	129
1	Identification des états de gap profonds	129
2	Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente	131
	2.1 Caractérisation électro-optique de la structure	134
	2.2 Étude de la dissymétrie d'efficacité quantique par modélisation numérique	140
3	Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active	153
	3.1 Fabrication du dispositif	154
	3.2 Caractérisation de la dissymétrie d'efficacité quantique	155
	3.3 Modélisation de la structure directe	158
4	Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active	160
	4.1 Etude de l'impact des résidus de catalyseurs métalliques	162
	4.2 Mise en évidence de l'oxygène comme dopage des couches par pompage sous vide	166
	4.3 Mise en évidence de l'oxygène comme source de pièges profonds par photo-oxydation du polymère	168
5	Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique	182
	5.1 Impact de l'épaisseur de la couche active	182
	5.2 Étude temporelle des photodiodes sous stress lumineux et électrique	186
	5.3 Dopage de type N comme passivation des pièges profonds accepteurs	188
6	Conclusion et ouverture	190
	Discussion et conclusion	193
	Annexes	199
1	Bibliographie des imageurs organiques	199
2	Analyse du bruit des photodétecteurs	201

Table des matières

3	Impact du travail de sortie des contacts sur l'efficacité des cellules solaires organiques	202
	Bibliographie	205
	Liste des publications	231

Introduction

Depuis l'introduction du concept de l'hétérojonction volumique par Alan Heeger en 1995 [Yu 1995], les cellules solaires organiques (OPV - organic photovoltaic) fabriquées par impression ont été très étudiées dans la littérature (en moyenne, 2000 publications scientifiques publiées par an). Les motivations de ces recherches académiques sont nombreuses : simplicité du procédé par impression, faible coût d'investissement, souplesse du substrat et propriétés d'absorption des polymères supérieures à celles du silicium jusqu'à 700 nm. Cependant, l'un des principaux défis réside dans la synthèse de polymères à faible gap optique. Les polymères existant ont en effet un gap optique bien trop grand ce qui limite l'absorption à une zone réduite du spectre solaire. Le rendement record des cellules organiques imprimées simple jonction est de 8,3 % et reste inchangé depuis 2011. Du point de vue industriel, le principal objectif est de pouvoir imprimer des cellules de large surfaces, de rendement supérieur à 10 % et de durée de vie supérieur à 5 ans (coût du watt/m² équivalent alors au panneau silicium) ensuite intégrables sur des bâtiments ou dans des applications nomades (conformabilité). Plusieurs entreprises telles que Konarka aux Etats-Unis, Armor et DisaSolar en France et Heliatek en Allemagne ont cherché à développer une telle technologie. Cependant, le défi à relever reste de taille comme le montre en 2012 la faillite de Konarka, l'une des plus importantes entreprises du secteur, sans doute due à la difficulté de conserver de hauts rendements sur des panneaux de grandes surfaces (à la différence des cellules fabriquées en laboratoire). Dans ce contexte, l'émergence des cellules imprimées à base de perovskite, pour lesquelles un rendement record a été certifié à 19,3 % en 2014 [Kazim 2014], génère de plus en plus d'intérêt de la part de nombreux groupes de recherche issus de l'OPV.

Les photodiodes organiques (OPD - organic photodiode) développées en vue d'application dans les domaines de l'imagerie, ont été jusqu'à présent moins étudiées que leur homologues dans le domaine photovoltaïque. Leur structure est cependant similaire à celle des cellules solaires. On note que la plupart des photodiodes organiques décrites dans la littérature sont constituées d'un mélange de poly 3-hexylthiophène (P3HT) avec du [6,6]-phényl-C₆₁-butyric acid méthyl ester (PC₆₀BM), cette couche active étant un bon modèle d'étude pour l'amélioration de la structure des OPD. Dans le domaine de l'imagerie visible, si les performances des photodiodes organiques sont plus faibles que celle du silicium cristallin, elles peuvent cependant adresser des marchés de niche tels que les imageurs grande surface et conformables utilisés par exemple dans l'imagerie médicale, les grands instruments et les interfaces homme-machine. Un intérêt fort de cette technologie réside dans la souplesse en conception et le temps de cycle très court entre le design des masques d'impression et la fabrication des dispositifs. Avec les récents progrès dans le domaine, les photodiodes organiques ont pour objectif désormais de concurren-

cer les photodiodes en silicium amorphe largement utilisés aujourd’hui dans les imageurs grande surface. La principale limitation du silicium amorphe est le temps de dépôt très lent d’environ $1 \mu\text{m}/\text{heure}$. Couplée à une faible longueur d’absorption, l’épaisseur de couche active doit être de $3\mu\text{m}$ au minimum. Il est à noter que l’argument du coût que présente au départ la technologie en impression peut être parfois difficilement comparable suivant les technologies considérées. Par exemple, dans le cas des imageurs en silicium amorphe, ils sont aujourd’hui fabriqués dans les usines de première génération d’écrans à cristaux liquides (LCD, liquid crystal display), ce qui a drastiquement réduit les coûts de cette technologie.

Dans le domaine de l’imagerie infrarouge, les récents progrès réalisés dans la synthèse de polymères à faible gap laissent entrevoir la possibilité de fabriquer des détecteurs performants à faible coût dans le proche infrarouge (Near Infra Red ou NIR). En effet, de nombreux polymères à base de poly carbazole ont été synthétisés tel que le poly(5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)-thieno (3,4-b)diathiazole-thiophene-2,5) (PDDTT) pouvant absorber jusqu’à 1450 nm soit au delà du spectre d’absorption du silicium qui fait figure de référence [Gong 2009]. Cette nouvelle classe de polymère adresse le marché des détecteurs NIR dominé par l’InGaAs dont la fabrication est basée sur l’épitaxie à jet moléculaire, procédé de dépôt extrêmement coûteux et lent comparativement aux dépôts en voie liquide.

Pour toutes ces raisons, les photodiodes organiques présentent donc un intérêt majeur. Aujourd’hui, de nombreux groupes de recherche travaillent sur ce domaine dont le CEA-LITEN Grenoble en collaboration avec la start-up Isorg. On citera également Samsung, Fujifilm, le PARC, le Holst Center en collaboration avec Phillips, Siemens et General Electric.

Une analyse approfondie des performances publiées dans la littérature montre que les photodiodes organiques commencent à être compétitives notamment dans le visible. On reporte en figure 1 les différentes publications dans le domaine des photodiodes organiques. On distingue le domaine d’absorption du visible (symbole : carré noir) de celui de l’infrarouge (symbole : rond rouge). Sur le graphique sont reportés les deux facteurs de mérite importants des photodiodes que sont le courant inverse sous obscurité en abscisse et l’efficacité quantique externe (EQE) en ordonnée. Les deux spécifications visées sont basées sur celles des photodiodes silicium ou d’arséniure de gallium et d’étain (InGaAs) : le courant inverse sous obscurité doit être en dessous de $10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ et l’EQE au dessus de 70 %.

Si les meilleures performances rivalisent avec les technologies concurrentes, l’analyse bibliographique montre cependant une grande disparité de performances, suggérant que l’optimisation de ces composants n’est pas simple. En effet, l’EQE moyenne de ces photodiodes est de 60 % environ dans le visible et 20 % dans le proche infra-rouge, encore en dessous des performances des photodiodes inorganiques. **Ainsi, la faible efficacité des OPD suggère des pertes électriques importantes dans les polymères semiconducteurs ou aux interfaces métal-semiconducteur.** De plus, le courant d’obscurité

Introduction

en régime inverse, qui fixe le seuil de détection de la photodiode, est également très dispersé : allant de 10^{-9} à 10^{-5} A/cm^2 suivant la polarisation utilisée dans l'application. Cela signifie que même dans l'obscurité, un courant est mesuré en régime inverse aux contacts de la photodiode organique sans que l'origine ne soit un rayonnement lumineux absorbé. Avec un tel niveau de courant, les photodiodes organiques ne peuvent être utilisées dans la détection de faibles puissances lumineuses comme par exemple dans l'imagerie médicale.

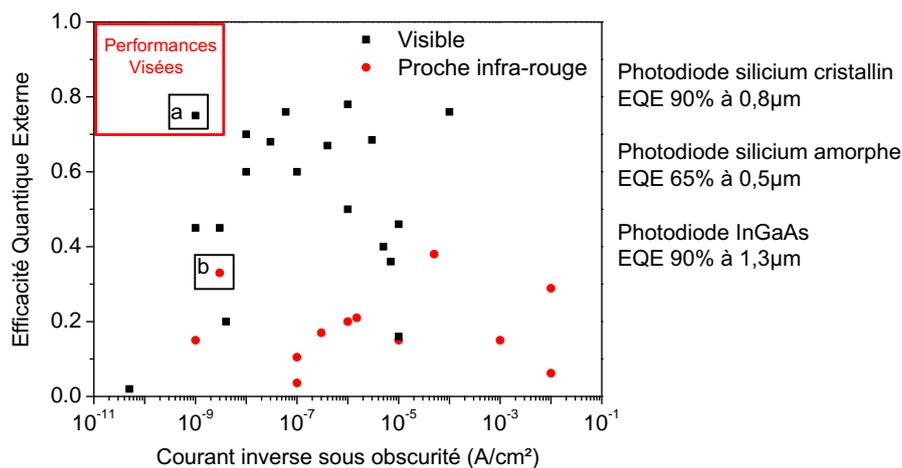


FIGURE 1 – Graphique résumant les différentes publications des travaux sur les photodiodes organiques dans le domaine visible et le domaine proche infra-rouge. Les publications sont représentées en abscisse par le courant inverse sous obscurité et en ordonnée l'efficacité quantique externe au pic d'absorption du polymère. Les sources associées à chaque point figurent en annexe 1. Les deux meilleures performances dans le visible et l'infra-rouge sont indiquées en tableau 1.

Spectre	Courant d'obscurité A/cm^2	EQE	Année	Référence
Visible	$1,0 \times 10^{-9}$	0,75	2008	a. [Ng 2008]
Proche Infa-rouge	$3,0 \times 10^{-9}$	0,33	2010	b. [Gong 2010]

TABLE 1 – Tableau des deux meilleures références en terme de performances des photodiodes organiques.

Pour améliorer l'efficacité des photodiodes organiques et notamment les deux facteurs de mérites présentés auparavant, différentes voies d'optimisations ont été suivies. On notera pour l'EQE d'une part :

- L'optimisation des épaisseurs des couches constituant la photodiode.
- L'optimisation de la morphologie de l'hétérojonction volumique (solvant, additif, chaînes latérales).
- La stabilité des polymères à l'environnement extérieur (air, humidité).

Par ailleurs, le courant inverse dans l'obscurité a deux origines possibles : un courant de fuite par les contacts, qu'on appelle encore courant d'injection en régime inverse de la photodiode ; et un courant de génération thermique provenant de la couche active. Pour réduire le courant inverse dans l'obscurité, on notera les avancées suivantes :

- L'alignement des travaux de sortie des contacts (anode et cathode) sur les bandes HOMO et LUMO de la couche active.
- L'utilisation de couches bloquantes tels que les oxydes métalliques.
- La limitation des défauts dans la couche active par une amélioration des procédés de d'impression pour réduire les fuites par court-circuit.
- Une très faible rugosité du contact en dessous de la couche active.

L'optimisation des contacts dans l'empilement de la photodiode a pour but de réduire les courants d'injection en régime inverse.

Malgré ces nombreuses avancées, les performances des photodiodes organiques doivent encore progresser. En particulier, l'amélioration de la structure des photodiodes ne permettant pas d'atteindre les efficacités quantiques théoriques, on en déduit qu'un facteur de perte important semble dégrader les performances électriques. Par ailleurs, l'optimisation des contacts n'ayant pas d'impact sur le courant de fuite en régime inverse, ces études suggèrent qu'il s'agit très certainement d'un courant de génération thermique. Il est connu dans le silicium amorphe que les états de gap sont à l'origine d'un mécanisme de pertes par recombinaison qui impacte les performances des photodiodes (illumination et obscurité). Cependant dans les photodiodes organiques, les états de gap n'ont jamais été étudiés avant 2010, année durant laquelle Street *et al* ont mis en évidence leur présence dans les polymères et leur caractère recombinant [Street 2010b]. Ces états de gap génèrent thermiquement des charges dans l'obscurité et recombinent des paires électron trou sous lumière. Ainsi, en présence de ces états de gap, le courant d'obscurité en régime inverse augmente et l'EQE diminue. C'est donc dans ce contexte que cette thèse a commencé en 2011, un an après la publication de Street *et al* sur la mise en évidence de recombinaisons à l'interface de l'hétérojonction via ces états de gap qui pourraient être à l'origine de la dégradation des performances des photodiodes organiques.

Ainsi, ces trois années de thèse ont été consacrées à l'étude des états de gap qui impactent les performances des photodiodes organiques, et particulièrement, l'efficacité quantique et le courant d'obscurité en régime inverse. Leur présence pourrait donc expliquer les faibles performances observées sur les photodiodes organiques comparativement à leurs performances théoriques déterminées par simulation. L'identification, la compréhension et l'optimisation des paramètres pouvant diminuer leur concentration ont également été étudiées. Cette thèse apporte un travail de fond sur les possibles voies d'amélioration des performances des photodiodes organiques par l'ingénierie des états de gap.

Le manuscrit porte sur deux études réalisées dans le cadre de cette thèse, visant à mieux comprendre le fonctionnement et l'optimisation des photodiodes organiques. Dans

Introduction

ces deux études, les trois types d'états de gap (queues de bande, pièges profonds et dopage) ont joué successivement un rôle prédominant. La démarche suivie consistait à fabriquer des dispositifs spécifiques à l'étude, à les caractériser électriquement, puis à les modéliser. A partir des caractérisations des dispositifs et des résultats de modélisation, l'impact des états de gap a été identifié et modélisé. Il a été possible d'identifier les états de gap dans ces polymères π conjugués par des techniques complémentaires, à la fois par la technique de la réponse spectrale pour des photons d'énergie inférieure au gap optique du polymère et d'autre part par la spectroscopie en photoémission sous ultra vide. Une attention particulière a porté sur la modélisation de ces défauts dont les résultats seront donnés tout au long de ce manuscrit en appuie des mesures expérimentales.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. Le premier chapitre porte sur la physique de la photodiode organique avec les particularités des polymères π conjugués et les principes de base du fonctionnement d'un tel dispositif. Les états de gap seront introduits en fin de ce premier chapitre.

La première étude, faisant l'objet du second chapitre, concerne la mise en évidence des queues de bande dans un polymère modèle et leur impact sur les performances des photodiodes organiques. Le polymère modèle choisi est le P3HT. Cette première étude montrera que ces queues de bande sont étroitement liées à l'organisation des chaînes de polymère dans l'hétérojonction volumique.

La deuxième étude, faisant l'objet du troisième chapitre, porte sur l'identification de pièges profonds dans les polymères π conjugués. Ces pièges profonds ont pour effet de diminuer l'efficacité quantique globale de la photodiode organique mais aussi conduisent à une dissymétrie d'efficacité selon que la génération de paires électron trou ait lieu du côté de l'anode ou de la cathode. Le dopage non intentionnel en impuretés dans la couche active a également été étudié : des résultats de modélisation ont montré qu'un dopage contrôlé peut passiver les états de gap et ainsi inhiber leur effet recombinant sur les charges libres.

Dans chacune de ces parties, fabrication, caractérisation et modélisation de dispositifs spécifiques permettant l'étude d'un type d'états de gap particulier sera mis en place systématiquement.

Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

Sommaire

1	Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique	2
1.1	Polymères π conjugués	2
1.2	Transport de charges	4
1.3	Physique de la conversion des photons en porteurs libres	5
1.4	Principaux matériaux organiques photo-actifs : polymères et fullerène	8
1.5	Optimisation de la morphologie	12
2	Structure des photodiodes organiques	19
2.1	Architecture directe et inverse	20
2.2	Principe de fonctionnement	22
2.3	Contacts électriques	25
3	Caractérisation et critères de performances des photodiodes . .	29
3.1	Caractéristique courant-tension	29
3.2	Sensibilité, EQE et linéarité	31
3.3	Capacité	33
3.4	Réponse en fréquence	35
4	Modélisation de la photodiode organique	36
4.1	Le formalisme de dérive-diffusion et approximation du semiconducteur virtuel	37
4.2	Modèle analytique	38
4.3	Résolution numérique des équations de dérive diffusion	40
4.4	Matrices de transfert pour la propagation optique	41
4.5	Influence des paramètres de l'empilement de l'architecture	43
4.6	Différence entre résultats expérimentaux et modèle numérique	47
5	Introduction de la problématique des pièges	48
5.1	Les différents types de pièges	48
5.2	Pertes par recombinaison dans les semiconducteurs organiques	53

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans son ensemble les bases des photodiodes organiques (OPD). Les différentes couches qui constituent l'empilement seront détaillées

ainsi que leurs propriétés respectives. Le principe de fonctionnement et les critères de performances de l'OPD seront expliqués. Enfin des premiers résultats de modélisation de la photodiode organique seront présentés et mettront en évidence le rôle des états de gap dans la dégradation des performances des photodiodes.

1 Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

Il existe deux grandes classes de semiconducteurs organiques : les petites molécules et les polymères. Les premiers sont composés de cycles aromatiques tandis que les polymères sont constitués de longues chaînes carbonées greffées à des cycles aromatiques. Une de leur principale différence réside dans le mode de dépôts. Les petites molécules ont des faibles masses molaires ce qui leur permet d'être évaporées sous vide même si certaines sont aussi déposées en voie liquide comme le TIPS-pentacène. Les polymères ont des masses molaires bien plus importantes et ne sont donc pas évaporables. Leur chimie est modifiée afin de les rendre soluble (chaînes latérales) et ainsi permettre de les déposer en voie liquide. Les petites molécules sont notamment utilisées dans les applications LED organique (OLED) ou transistor organique (OTFT). Les polymères sont quant à eux très largement utilisés dans les photodiodes organiques imprimées. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons principalement sur les polymères. Dans la suite de ce manuscrit, nous distinguerons les cellules solaires (application photovoltaïque) des photodiodes (application photodétecteur).

1.1 Polymères π conjugués

Contrairement aux semiconducteurs inorganiques dans lesquels les atomes sont organisés par liaisons covalentes ou ioniques formant ainsi un unique réseau, les polymères sont constitués de chaînes entre-mêlées dont la connexion entre atomes se limite au sein d'une même chaîne. L'organisation ordonnée de ces chaînes est cependant possible, le polymère sera dit cristallin. Dans le cas contraire, le polymère sera dit amorphe lorsque son organisation est désordonnée, comme illustré en figure 1.1. Le caractère cristallin ou amorphe des polymères est assuré par les chaînes latérales qui sont greffées aux cycles aromatiques.

La structure moléculaire du polymère π conjugué s'organise par hybridation des orbitales sp^2 entre les atomes de carbone, d'hydrogène et de soufre. Les matériaux organiques sont constitués principalement d'atomes de carbone, dont la configuration électronique est $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1$. L'arrangement des liaisons σ se fait dans un même plan avec des angles de 120° avec les états disponibles $2p_x$ et $2p_y$. Perpendiculairement à ce plan, les orbitales de type $2p_z$ forment des liaisons π dont les énergies sont plus faibles que les liaisons σ . Les électrons qui se trouvent dans ces états d'énergie ont une faible interaction avec les atomes et peuvent donc facilement se déplacer d'une orbitale π à une autre au sein du polymère : les liaisons π sont dites délocalisées. Le mécanisme de conduction des polymères repose sur la délocalisation de ces états au sein des cycles aromatiques. Ces

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

polymères sont dits π conjugués.

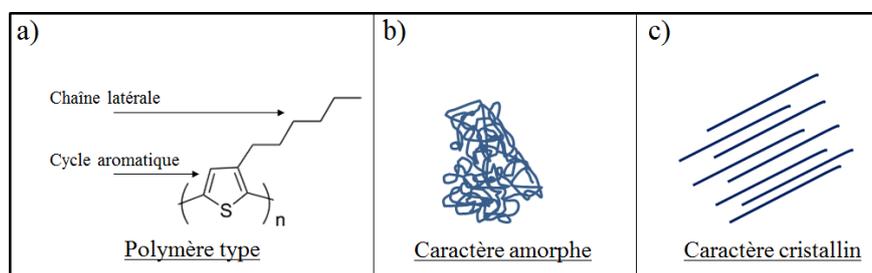


FIGURE 1.1 – Illustration de la structure d'un polymère a) ainsi que le caractère amorphe b) et le caractère cristallin c) d'un polymère.

Ce type de système a connu un essor très important suite à la découverte en 1977 de la conductivité à l'état dopé du polyacétylène par Heeger, Shirakawaw et MadDiarmid qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000 [Chiang 1977]. En 1990, les propriétés électroluminescentes du poly(p-phénylènevinylène) (PPV) à l'état neutre (non dopé) reportées par Friend *et al* dans [Burroughes 1990] marquent un tournant dans les systèmes conjugués. Ces derniers ne sont plus seulement utilisés pour leur propriété conductrices à l'état dopé mais aussi pour leur propriétés semi-conductrices à l'état intrinsèque. Les propriétés semi conductrices de ces polymères π conjugués en font des éléments essentiels dans l'électronique plastique : OPD, OTFT et OLED.

Dans les systèmes π conjugués, le nombre suffisamment important d'états d'énergie justifie leur description par un modèle de bande comme suggéré par Bäessler *et al* [Bäessler 1993]. Par analogie avec les bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques, on distingue sur ces orbitales π le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ou orbitale liante π et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou orbitale liante π^* respectivement. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est la bande interdite ou gap comme illustré sur la figure 1.2. Le gap des polymères est généralement compris entre de 1,8 eV et 3 eV alors que le silicium, en comparaison, présente un gap de 1,12 eV. Le spectre d'absorption de ces polymères se limite donc à 700 nm (pour un gap optique de 1,75 eV), alors que le spectre solaire s'étend jusqu'à 2,5 μm : les cellules solaires organiques ne pourront donc pas tirer parti de l'intégralité de l'énergie solaire.

Dans les applications photovoltaïques, le spectre solaire de référence est le spectre AM 1.5. Il s'agit du spectre solaire ayant traversé une épaisseur d'air sans nuages égale à 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère. Cette situation correspond au spectre solaire reçu par une cellule à la surface de la terre lorsque le ciel est claire et que le soleil se trouve à une hauteur de $41,8^\circ$ au-dessus de l'horizon. Le spectre solaire AM 1.5 ainsi que les coefficients d'extinction des mélanges P3HT:PC₆₀BM et PBDTTT-C:PC₇₀BM, deux couches actives de références dans les photodiodes organiques, sont donnés en figure 1.3 (indices optiques du logiciel SETFOS). On note que la zone d'absorption du spectre solaire des couches actives est limitée. Ceci explique en partie le plus faible rendement des cellules solaires organiques (record à 8,3 %) comparativement aux cellules silicium monocristallin (record

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

à 25 %). Les cellules solaires organiques sont donc moins efficaces que celles fabriquées en silicium.

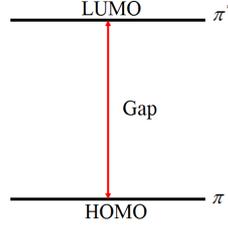


FIGURE 1.2 – Illustration des bandes HOMO, LUMO et du gap d'un polymère.

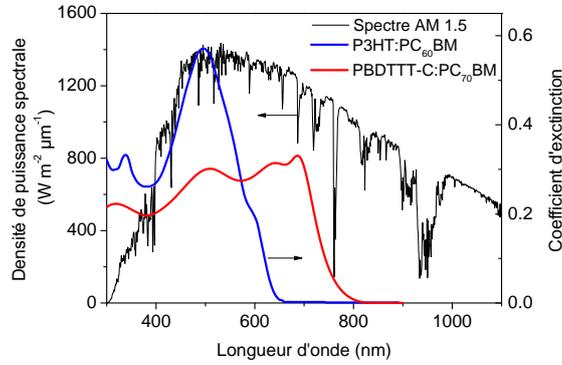


FIGURE 1.3 – Comparaison du spectre solaire avec le coefficient d'extinction des couches actives en P3HT:PC₆₀BM et PBDTTT-C:PC₇₀BM.

1.2 Transport de charges

Le transport des charges dans les systèmes π conjugués est assuré par deux bandes de transport distinctes : les bandes HOMO (transport de trous) et LUMO (transport d'électrons). La densité d'états des électrons dans la bande LUMO et des trous dans la bande HOMO y sont décrites par une distribution gaussienne [Bässler 1993] :

$$D(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.1)$$

Avec N la densité d'états, E l'énergie de l'état, E_0 le centre de la gaussienne et σ la largeur de la distribution. Le transport de charges dans les polymères π conjugués résulte de la combinaison de deux mécanismes : d'une part le transport le long des chaînes (macromolécules), d'autre part, le transport d'une chaîne à l'autre [Brédas 2002]. On considère en général que c'est ce second mécanisme qui est limitant, notamment lorsque les chaînes de polymère sont désordonnées. Le passage d'une chaîne à l'autre est souvent attribuée au mécanisme de transport quantique assisté par saut (ou hopping), où les

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

électrons, localisés dans des sites, vont transiter d'un site à un autre par effet tunnel, assisté le cas échéant par des phonons. Ce mécanisme est souvent décrit par les équations de Miller et Abrahams [Miller 1960]. Les mobilités des porteurs sont typiquement de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Mandoc 2007c]. La figure 1.4 illustre les bandes HOMO et LUMO avec le mécanisme de transport par saut. Les états d'énergie représentent les états disponibles dans le système π conjugué.

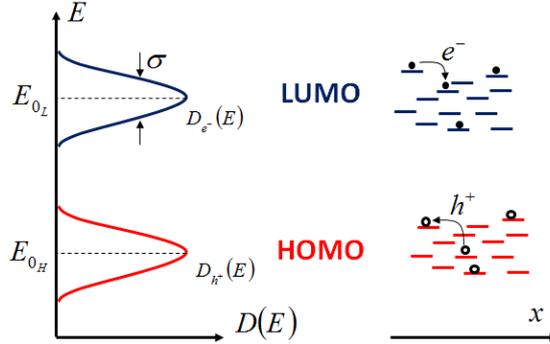


FIGURE 1.4 – Illustration de la distribution gaussienne d'états de la LUMO et de la HOMO (à gauche) et du mécanisme de transport par saut (à droite).

Le modèle de transport par saut étant difficile à implémenter (simulations de type Monte Carlo dont le temps de calcul est très long), d'autres modèles de transport dans les semiconducteurs organiques ont été développés. Le plus communément utilisé est le transport de type dérive-diffusion [Scheinert 2004]. Dans cette approche, les charges se déplacent sous l'action d'un champ électrique et de la diffusion à cause des gradients de concentration de porteurs. Ce modèle provient de la microélectronique pour les matériaux inorganiques. Les équations sont dérivées de la linéarisation de l'équation de Boltzmann autour du point d'équilibre. L'utilisation de ce modèle pour les polymères n'est donc qu'une approximation qui a cependant donné des prédictions très réalistes des performances des OLED [Brütting 2001] et des photodiodes organiques [Koster 2005b].

Afin de prendre en compte les particularités du transport par saut des systèmes π conjugués dans le modèle de dérive diffusion, différentes lois de mobilité ont été développées :

- Loi de Pool Frenkel $\mu = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E})$ [Juška 2000], mobilité dépendante en champ électrique.
- Modèle de désordre gaussien [Bässler 1993], mobilité dépendante en champ électrique et en température.
- Modèle EGDM (extension du modèle de désordre gaussien) [Pasveer 2005], mobilité dépendante en champ électrique, en concentration de charges et en température.

1.3 Physique de la conversion des photons en porteurs libres

Dans une photodiode, la couche active a pour rôle d'absorber le flux de photons incident, de le convertir en charges électriques puis de transporter ces charges qui seront

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

ensuite collectées via des contacts. Un courant électrique est ainsi mesuré à l'extérieur de la cellule.

La couche active est constituée d'un polymère semiconducteur dans lequel l'absorption d'un photon donne lieu à la création d'une paire électron-trou fortement liée appelée exciton (ou paire excitonique). Celle-ci est globalement neutre. L'énergie de liaison de cet exciton, de l'ordre de quelques centaines de meV , est supérieure à l'énergie thermique définie par $k_B T$. L'origine de cette forte énergie de liaison vient en partie de la faible constante diélectrique de ces polymères semiconducteurs (déterminée entre 2 et 4 selon les polymères) [Mandoc 2007a]. Par ailleurs, l'exciton dans les polymères est très stable et ne dissocie pas aisément sous l'action de l'agitation thermique ou même d'un champ électrique extérieur.

En 1992, le groupe d'Alan Heeger a démontré que la dissociation entre l'électron et le trou de l'exciton est possible par transfert d'électron du polymère sur un fullerène. Ce transfert de charge se fait sur une échelle de temps très rapide (~ 50 ps) [Sariciftci 1992]. Cette découverte majeure a ouvert la possibilité d'utiliser polymère et fullerène comme une hétérojonction dans le but de dissocier efficacement les excitons. Après absorption d'un photon par un polymère semiconducteur, l'exciton créé devra diffuser jusqu'à l'interface de l'hétérojonction avant recombinaison : l'électron qui se situe sur la LUMO du polymère est transféré sur la LUMO du fullerène dont l'état d'énergie est plus faible comme illustré sur la figure 1.5. La dissociation de l'exciton est effective si la différence d'énergie des LUMO respectivement du polymère et du fullerène est supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton. Récemment, Heeger *et al.* ont montré que le transfert de charge suivi de la séparation de l'exciton peuvent-être effectifs avec une différence de LUMO inférieure à 120 meV [Gong 2011], relançant le débat sur le mécanisme de dissociation de l'exciton. Le transfert de charge étant réalisé du polymère vers le fullerène, le polymère est communément nommé donneur et le fullerène accepteur.

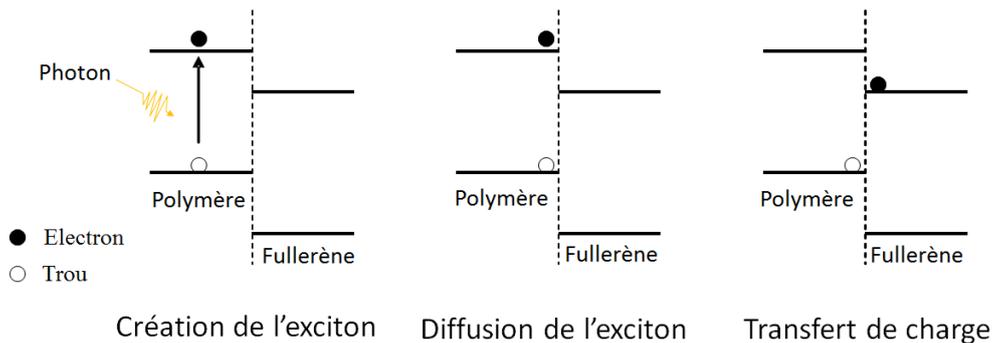


FIGURE 1.5 – Schéma du processus de création, diffusion et séparation de l'exciton entre un polymère et un fullerène.

Le premier dispositif organique était constitué d'une structure bicouche, polymère - fullerène, et a été publié en 1993 [Sariciftci 1993]. Son efficacité de conversion photon-électron de 0.04% était extrêmement faible. Cette faible efficacité s'explique par la faible

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

longueur de diffusion des excitons limitée à 10 nm une fois la création de la paire effective [Forrest 1997, Shaw 2008]. Autrement dit, seuls les excitons générés à moins de 10nm de l'interface de l'hétérojonction contribuent à la génération de porteurs libres dans la couche active. Si les excitons sont générés à une distance de l'hétérojonction plus grande que la longueur de diffusion de l'exciton, électrons et trous se recombinent sans transfert de charge au fullerène.

Pour palier ce problème, le concept d'hétérojonction volumique a été introduit en 1995 par deux groupes : Heeger *et al.* [Yu 1995] et Friend *et al.* [Halls 1995]. Le principe consiste à solubiliser polymère et fullerène dans une même solution puis de déposer cette dernière directement sur le substrat. Une fois le solvant évaporé, un réseau interpénétré de domaines nanométriques de polymère et de fullerène se forme dans tout le volume de la couche. Ce mélange intime permet de maximiser la densité d'interface de l'hétérojonction comparativement à une structure planaire de type bicouche comme illustré sur la figure 1.6. Ainsi l'efficacité de dissociation des excitons est grandement améliorée.

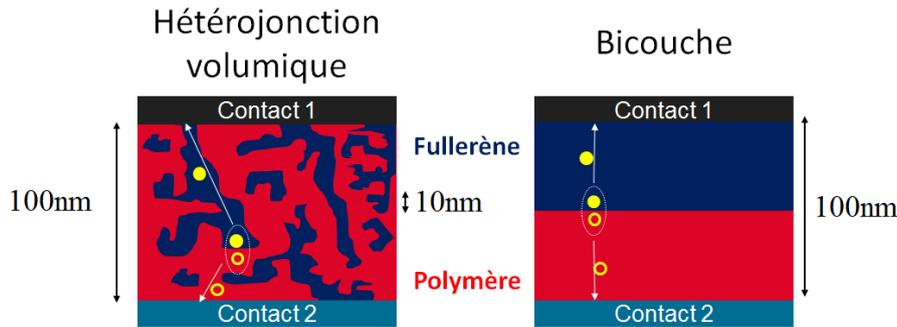


FIGURE 1.6 – Vue en coupe schématique du concept d'hétérojonction volumique (à gauche) comparé à une structure bicouche (à droite).

Le concept d'hétérojonction volumique est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules solaires et les photodiodes organiques imprimées. Une grande part de l'optimisation de ces cellules réside dans le contrôle et l'optimisation de la morphologie du mélange interpénétré. Nous reviendrons sur ce point dans la suite du manuscrit. Un optimum est obtenu quand la taille moyenne des domaines de polymère et de fullerène n'excède pas deux fois la longueur de diffusion des excitons, soit 20 nm environ [Ray 2012]. Cet optimum peut être obtenu en optimisant le choix du solvant [Peet 2007, Lee 2008], la technique de dépôt de la couche [Hoth 2008, Krebs 2009], le ratio entre le polymère et le fullerène [Hoppe 2006, Müller 2008], l'architecture du polymère [Kim 2006b], le traitement thermique de la couche [Yang 2014] et le design des bandes d'énergie de l'hétérojonction volumique [Peet 2009]. Une efficacité de dissociation d'exciton proche de 100% a été publiée en 2009 [Park 2009].

Une fois la dissociation de l'exciton effective, la paire électron-trou forme un état de transfert de charge aussi appelé paire polaronique. La paire polaronique a une certaine probabilité de revenir dans son état fondamental : la paire électron-trou se recombine. Ce

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

mécanisme est décrit par le modèle de Braun [Braun 1984]. La paire polaronique peut également se dissocier sous l'action du champs électrique et donne lieu à une charge négative libre dans le fullerène et une charge positive libre dans le polymère. Cette dissociation est décrite par le modèle d'Onsager [Onsager 1938] (figure 1.7.a). La dissociation de la paire polaronique étant effective, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou libres induit une probabilité non nulle de recombinaison. On appelle ce mécanisme une recombinaison géminée. La probabilité de dissociation des paires polaroniques et les recombinaisons géminées associées sont décrites par le modèle d'Onsager Braun qui a été introduit par Mihailetschi *et al* dans [Mihailetschi 2004] (illustrées en figure 1.7.b).

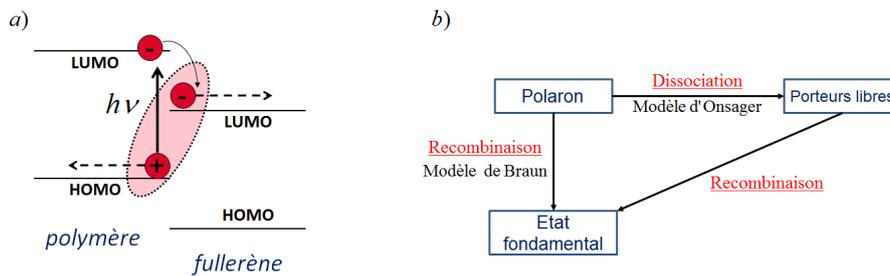


FIGURE 1.7 – Vue schématique du processus de la création et la séparation de la paire polaronique a), ainsi que des mécanismes de pertes des paires polaroniques b).

Une fois libres, les charges sont transportées dans la couche active à travers les chemins de percolation formés par les domaines de polymère et de fullerène jusqu'aux contacts : cathode pour les électrons via la percolation du fullerène ; anode pour les trous via la percolation du polymère. La collection des charges est assurée par les contacts. Durant le transport de ces charges, des pertes par recombinaison se produisent et réduisent ainsi l'efficacité de collection. Ces recombinaisons sont dites non géminées car électron et trou ne proviennent pas d'une même paire.

Si aucun de ces mécanismes de pertes ne se produit, les charges générées sont finalement collectées et contribuent au courant externe de la photodiode.

1.4 Principaux matériaux organiques photo-actifs : polymères et fullerène

D'intenses efforts ont été déployés pour synthétiser de nouveaux matériaux depuis les premières publications sur les hétérojonctions volumiques. Le fullerène étant un excellent candidat pour le transfert de charge, les efforts se sont majoritairement centrés sur le polymère. L'objectif premier était d'étendre la zone d'absorption du polymère afin d'améliorer les performances des cellules solaires organiques. Nous reviendrons ensuite sur quelques travaux menés sur les fullerènes.

Dans la suite de ce manuscrit, les niveaux HOMO et LUMO sont représentées sur une échelle en énergie par rapport au niveau du vide E_0 . On prendra pour convention des énergies positives dont l'échelle croissante est tournée vers le bas. Par exemple, si le

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

niveau en énergie de la HOMO change de 4,7 eV à 5,2 eV, on dira qu'il y a un abaissement des niveaux en énergie.

1.4.1 Matériaux de type donneur : les polymères π conjugués

Quelques-uns des polymères très étudiés dans la littérature sont représentés en figure 1.8. On se reportera à la revue de Dou *et al* [Dou 2013] sur les nombreux autres polymères qui sont étudiés dans la littérature.

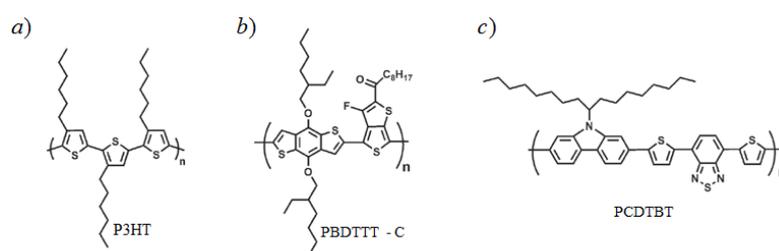


FIGURE 1.8 – Structures chimiques de quelques polymères donneurs les plus étudiés. Les schémas sont extraits de [Dou 2013].

Du fait de sa synthèse très simple, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a été l'un des polymères les plus étudiés. Ce polymère est composé d'un thiophène (cycle aromatique) auquel est accroché un groupe hexyle qui joue le rôle de chaîne latérale et qui facilite sa dissolution et son organisation moléculaire dans la couche. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.8.a. Le P3HT présente une HOMO à 3,0 eV et une LUMO à 4,8 eV [Guan 2010] (figure 1.9.a.). Des cellules solaires à 5 % d'efficacité ont été publiées en 2005 [Ma 2005] avec ce matériau. Le P3HT a l'avantage de se présenter sous deux formes : amorphe ou semi-cristalline. La structure cristalline du P3HT augmente la mobilité des porteurs de 10^{-5} (amorphe) jusqu'à $10^{-4} - 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ suivant la direction du transport dans la couche (plan ou perpendiculaire au plan) [Bao 1996, Pandey 2000].

Dans le but d'améliorer les rendements des cellules solaires, des polymères dérivés de poly-carbazole ont été synthétisés par le groupe de Mario Leclerc. On citera par exemple le poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] communément appelé PCDTBT [Blouin 2007]. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.8.c. Son gap optique est similaire à celui du P3HT à 1,8 eV, mais ses niveaux d'énergie sont plus bas : sa HOMO est à 5,5 eV et sa LUMO à 3,7 eV (figure 1.9.b.). L'abaissement des niveaux HOMO et LUMO confère au polymère une plus grande stabilité à l'air comparativement au P3HT qui s'oxyde en quelques minutes. De plus, le squelette des polymères dérivés du poly-carbazole est formé d'une unité riche en électrons accolée à une autre pauvre en électrons dans le but de délocaliser électrons et trous au sein du polymère (architecture dite *push-pool*). Cette délocalisation des charges permet de dissocier plus efficacement les paires polaroniques et de réduire les pertes par recombinaisons géminées et non géminées. Une efficacité de conversion de 7,2 % a été reportée par le groupe de Heeger en 2011 [Sun 2011] avec le PCDTBT.

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

Une avancée importante a été franchie par les groupes de Yu et al [Liang 2009] et Li et al [Hou 2009] sur la synthèse d'une nouvelle classe de polymère en combinant le benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene (BDT) et le thieno[3,4-b]thiophene (TT). Les polymères issus de cette synthèse ont un gap optique plus faible autour de 1,6 eV. Le spectre d'absorption étant étendu jusqu'à 800 nm, un rendement de 8,8 % a été atteint avec le poly([4,8-bis-(2-ethyl-hexyl-thiophene-5-yl)-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]-alt-[2-(2'-ethyl-hexanoyl)-thieno[3,4-b]thiophen-4,6-diyl]) (PBDTTT-C) [Li 2012b]. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.8.b.

Les différents spectres d'absorption de ces polymères ainsi que leur niveau d'énergie HOMO - LUMO sont présentés en figure 1.9.

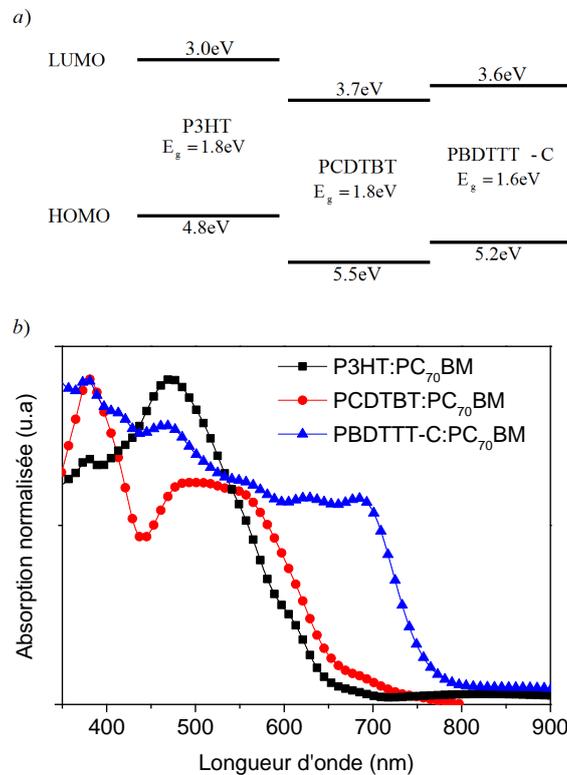


FIGURE 1.9 – Diagramme de bande a) et spectres d'absorption normalisés b) du P3HT, du PCDTBT et du PBDTTT-C [Dou 2013].

1.4.2 Matériaux de type accepteur : fullerène

Les fullerènes jouent également un rôle très important dans la couche active car ils doivent à la fois assurer la dissociation de l'exciton lorsqu'ils sont mélangés avec le polymère π conjugués et à la fois permettre une organisation optimale de l'hétérojonction volumique. En 1995, dans la première publication de l'hétérojonction volumique [Yu 1995], le fullerène employé était du [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) : un dérivé soluble du C₆₀. Évaporé, le C₆₀ présente des mobilités de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

mais il n'est pas soluble dans les solvants aromatiques. Ce problème a été résolu en le fonctionnalisant avec un groupement d'ester de méthyle. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.10. La LUMO du PC₆₀BM se situe à 3,7 eV et sa HOMO à 6,1 eV [Shrotriya 2006].

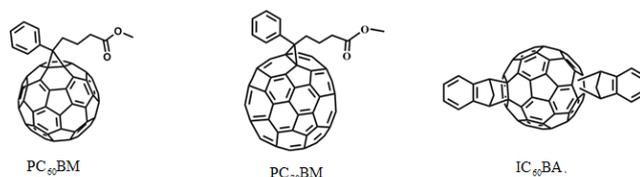


FIGURE 1.10 – Structures chimiques de quelques fullerènes les plus étudiés [Dou 2013].

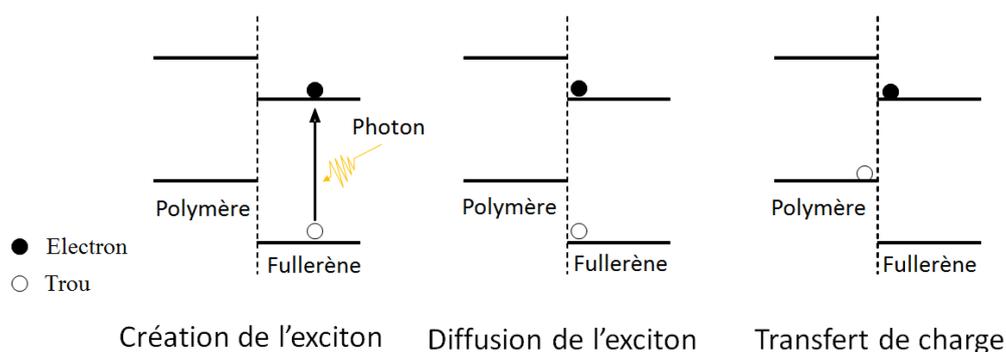


FIGURE 1.11 – Schéma du processus de création, diffusion et séparation de l'exciton dans le fullerène.

Le transfert de charge n'a pas seulement lieu entre les LUMO respectives du polymère et du fullerène. En effet, le PC₆₀BM présente un gap optique de 2,4 eV correspondant à une absorption dans le bleu jusqu'à 480 nm. L'absorption d'un photon par le fullerène donne également lieu à la création d'un exciton. Dans ce cas, la séparation de l'exciton se fait par transfert du trou entre la HOMO du fullerène et celle du polymère comme illustré en figure 1.11. C'est ainsi que le PC₇₀BM, qui est un dérivé soluble du C₇₀, a été introduit en 2003 par le groupe de Janssen [Wienk 2003]. Sa structure moléculaire est présentée en figure 1.12. Il a pour principal intérêt un spectre d'absorption étendu dans le visible comparativement au PC₆₀BM comme illustré par les spectres d'absorption donnés en figure 1.12.

Un dernier fullerène, le IC₆₀BA, est apparu dans la littérature en 2010 [He 2010]. Mélangé avec du P3HT, il a permis d'obtenir un rendement de jonction de 6,5 % [Zhao 2010]. Sa LUMO à 3,53 eV est 0,17 eV plus haute que celle du PC₆₀BM, ce qui en fait un mauvais candidat pour les polymères récemment développés dont le niveau LUMO est proche du niveau LUMO du PC₆₀BM. Or le transfert de charge ne peut se faire qu'à condition que la LUMO du polymère soit plus haute que celle du fullerène. De plus, la stabilité à

l'air du polymère étant fixée par le potentiel d'oxydation de l'oxygène à 3,75 eV, le niveau LUMO du IC₆₀BA s'oppose au critère de stabilité des polymères.

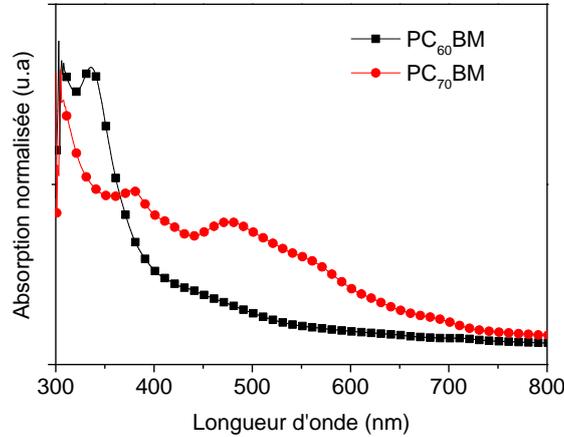


FIGURE 1.12 – Spectres d'absorption normalisés du PC₆₀BM et du PC₇₀BM mesurés sur un spectromètre dans le domaine visible.

1.5 Optimisation de la morphologie

Le contrôle et l'optimisation de la morphologie du mélange accepteur:donneur est un élément clef dans la fabrication des photodiodes organiques. Cette optimisation fait intervenir différentes échelles : échelle nanométrique pour les tailles de domaines qui ne doivent pas excéder deux fois la longueur de diffusion des excitons (10 nm) mais également macroscopique puisque des chemins de percolations entre les électrodes et la zone d'absorption doivent assurer le transport de ces charges photo-générées.

Le dépôt en voie liquide de la couche active fait intervenir de nombreux paramètres pouvant impacter la morphologie de l'hétérojonction volumique. Cependant, l'optimisation de la morphologie se fait de façon empirique car il est difficile de caractériser directement la taille moyenne des domaines et leur homogénéité dans la couche. Moon *et al* ont cependant montré l'impact de certains paramètres sur la morphologie comme le solvant en utilisant des caractérisations par microscopie électronique à transmission (TEM) [Moon 2010, Moon 2012, Moon 2008].

Dans cette partie, trois facteurs importants pouvant optimiser la morphologie de l'hétérojonction volumique sont présentés : le choix du solvant, le ratio donneur:accepteur et la méthode de dépôt.

1.5.1 Solvant et additif

Le choix du solvant pour mettre en solution les polymères conjugués est critique dans l'organisation du réseau interpénétré entre donneur et accepteur. Cette organisation se fait au cours de l'évaporation du solvant, une fois la solution déposée sur le substrat. En règle

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

générale, les polymères conjugués se dissolvent très bien dans les solvants aromatiques comme le toluène et les solvants chlorés.

Un premier paramètre pouvant influencer le réseau interpénétré donneur:accepteur est la vitesse d'évaporation du solvant qui est déterminée par sa température d'ébullition. Il a été montré par TEM (figure 1.13) que les domaines de polymère et de fullerène sont plus petits en utilisant un solvant avec une grande température d'ébullition. Par exemple, dans [Park 2009], le di-chlorobenzène (DCB) avec une température d'ébullition de 198 °C améliore nettement l'interpénétration du polymère et du fullerène par rapport au chlorobenzène (CB) (131 °C) ou au chloroforme (CF) (61 °C) dont les températures d'ébullition sont bien plus basses.

Par ailleurs, la cristallisation de certains polymères comme le P3HT est facilitée avec ces solvants de plus haute température d'ébullition comme le CB et le DCB. L'organisation du polymère qui passe par l'orientation des chaînes alkyles est facilitée par une vitesse d'évaporation lente [Kim 2006b]. Ce dernier peut aussi jouer sur la rugosité de la surface du dépôt ou la limitation du déphasage vertical entre fullerène (plus léger) et polymère comme montré dans [Tremolet de Villers 2009].

Dans la littérature, CB et DCB donnent les meilleurs résultats en terme de morphologie : ils sont les solvants les plus utilisés en recherche académique mais ne sont pas facilement utilisables dans l'industrie car de nature halogénée. Une limitation importante au choix du solvant est la difficile solubilité du fullerène dans la plupart des solvants non halogénés [Dou 2013].

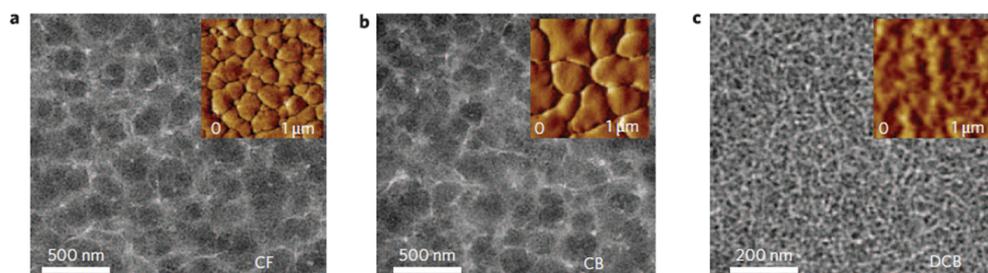


FIGURE 1.13 – Caractérisation MET d'un mélange PCDTBT :PC₇₀BM dissout dans différents solvants : a) CF, b) CB et c) DCB. Images MET extraites de [Park 2009].

Ajoutés au solvant, les additifs sont utilisés pour améliorer les performances de l'hétérojonction volumique en réduisant sélectivement la taille des domaines de fullerène et en améliorant l'homogénéité du mélange polymère:fullerène [Liao 2013, Vongsaysy 2014]. Le fullerène a tendance à s'agréger à l'échelle micrométrique au lieu de former des chemins de percolation dans la couche active réduisant l'efficacité de dissociation des excitons. Sans additif, le fullerène peut donc s'agréger et réduire les chemins de percolations pour le transport des électrons et peut aussi déphaser dans la couche.

Les additifs ont commencé à être utilisés en 2007 dans deux études dans lesquelles des dérivées de dithiols ont été ajoutés dans des solutions de P3HT:PC₆₀BM [Yao 2008] et de PCPDTBT:PC₇₀BM [Peet 2007]. Les rendements de ces cellules ont été nettement

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

améliorés comparativement aux cellules de référence sans additif. On notera d'ailleurs que tous les rendements solaires supérieurs à 7 % ont été obtenus avec l'ajout d'additif : Li *et al* [Li 2012b] avec une cellule de 8,8 % à base de PBDTTT-C-T :PC₇₀BM avec du DCB et du DIO, Tan *et al* [Tan 2012] avec une cellule de 7,4 % à base de PBDTTT-C/PC₇₀BM avec du DCB et du DIO.

Afin de contrôler la taille des domaines de fullerènes dans l'hétérojonction volumique, le candidat solvant-additif doit répondre aux règles suivantes :

- Le solvant doit dissoudre le polymère et le fullerène.
- L'additif doit dissoudre le fullerène uniquement.
- Le solvant doit avoir une température d'ébullition plus faible que celle de l'additif.

Les critères de sélectivité du solvant et de l'additif pour un couple polymère:fullerène donné sont expliqués en détail dans [Vongsaysy 2014]. Une fois la solution accepteur:donneur déposée sur le substrat, le solvant s'évapore en premier du fait de sa température d'ébullition plus faible comparativement à l'additif. L'additif garde ainsi le fullerène soluble alors que le polymère commence à s'arranger. L'organisation des chaînes de polymères s'arrangent d'autant mieux dans la couche, que les agrégats de fullerène sont absents. Une fois le solvant complètement évaporé, le fullerène vient s'insérer intimement entre les chaînes de polymères et le long des chemins de percolation. Ainsi les domaines de fullerènes sont mieux organisés dans l'hétérojonction volumique comme illustré sur la figure 1.14. On retiendra deux études dans lesquelles l'impact de ces additifs sur la couche active a été finement analysé par caractérisation physique de la morphologie [Chen 2009, Böttiger 2012]. Les additifs les plus utilisés dans la littérature sont donnés en figure 1.15.

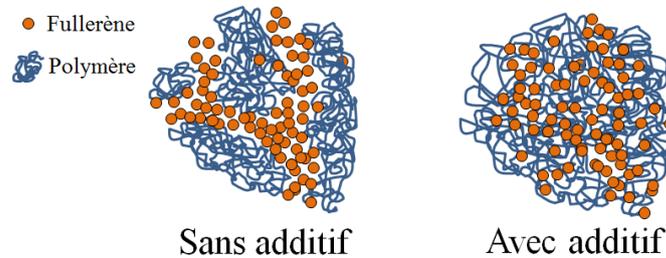


FIGURE 1.14 – Schéma illustrant la diminution de la taille des domaines de polymères et de fullerènes par ajout d'additif.

Par ailleurs, l'organisation des chaînes de polymères étant facilitée durant l'évaporation du solvant grâce à l'ajout d'additif, le degré cristallin de la couche active est amélioré comme cela a pu être montré avec le P3HT en solution avec du PC₆₀BM (le solvant utilisé est le CB). Les spectres d'absorption sont reportés sur la figure 1.16. L'apparition de pics d'absorption à 520 nm, 560 nm et 600 nm (signalés par des flèches sur la figure 1.16) par ajout d'additif est la signature d'un degré de cristallisation important. Ces pics sont absents sur la couche sans additif ce qui indique le caractère amorphe ou très désordonné des chaînes de P3HT.

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

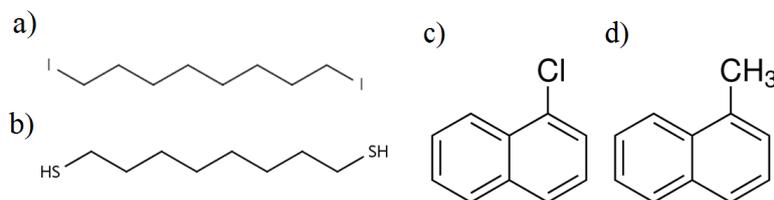


FIGURE 1.15 – Additifs les plus couramment utilisés dans les photodiodes organiques : a) 1,8-Diiodooctane (DIO), b) 1,8-Octanedithiol (OT), c) 1-Chloronaphthalene (CN) et d) 1-Methylnaphthalene (MN).

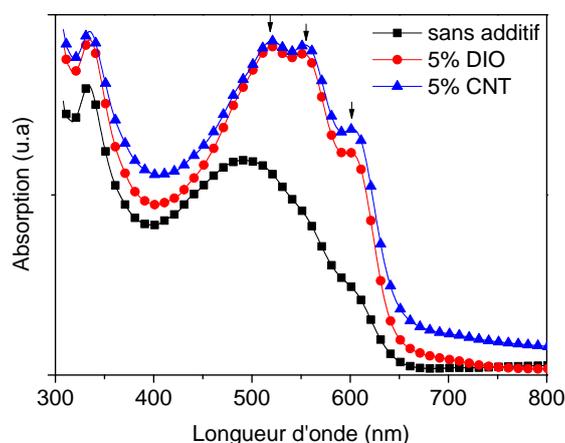


FIGURE 1.16 – Spectres d'absorption du mélange P3HT:PC₆₀BM dans CB avec (DIO ou CN) et sans additif. Les flèches indiquent l'apparition de pics d'absorption, signature du degré de cristallisation.

1.5.2 Ratio polymère:fullerène

L'organisation intime du polymère et du fullerène à l'échelle nanométrique et son homogénéité à l'échelle macroscopique est également impactée par le ratio polymère:fullerène.

Mélange	Ratio	Référence
P3HT:PC ₆₀ BM	1:1	[Müller 2008]
MEHPPV:PC ₆₀ BM	1:4	[Yang 1996]
MDMOPP:PC ₆₀ BM	1:4	[Cates 2010, van Duren 2004]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	1:4	[Miller 2012]

TABLE 1.1 – Tableau résumant les ratios optimaux des différents mélanges polymère:fullerène les plus cités.

Ce ratio est généralement optimisé de façon empirique pour chaque couple polymère:fullerène en choisissant simplement celui donnant les meilleures performances dans les photodiodes. On notera que ce ratio varie d'un polymère à un autre mais présente

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

toujours un excès de fullerène par rapport au polymère. Dans le tableau 1.1 les ratios optimaux des principaux couples polymère:fullerène sont résumés.

Récemment, il a été montré qu'un degré d'insertion plus ou moins important du fullerène dans les domaines de polymères peut être influencé par la structure du polymère [Miller 2012]. En effet, il est difficile pour des mélanges à l'échelle nanométrique de parler de pures domaines de polymères et de fullerènes. Une étude importante a été publiée par l'équipe de Chabinye en 2011 sur le caractère miscible du fullerène et son potentiel de diffusion entre les chaînes alkyles du P3HT. Cette diffusion intervient au cours de l'étape de recuit de la couche active et n'impacte pas le degré de cristallinité de la couche [Treat 2011]. Ainsi cette insertion qui est d'autant plus importante que la longueur des chaînes latérales est grande, réduit d'autant la contribution des fullerènes à former des chemins de percolation pour le transport des électrons. C'est pourquoi le ratio polymère:fullerène doit être adapté pour compenser la diffusion de fullerènes dans les domaines de polymères. La morphologie de l'hétérojonction volumique à l'échelle nanométrique est illustrée en figure 1.17. Le caractère miscible du fullerène est représenté dans le schéma.

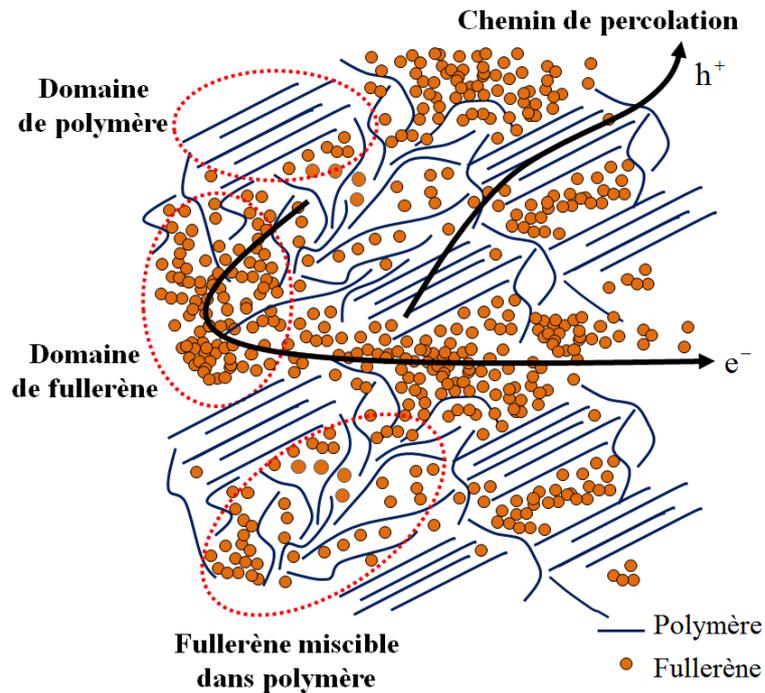


FIGURE 1.17 – Schéma du réseau interpénétré entre polymère et fullerène illustrant l'arrangement des domaines de polymères, de fullerènes ainsi que le caractère miscible du fullerène dans les domaines de polymères.

1. Semiconducteurs organiques et principe de la conversion de la lumière en énergie électrique

1.5.3 Techniques d'impression

L'hétérojonction volumique peut être déposée suivant différentes techniques d'impression. Les plus couramment utilisées sont la tournette, l'impression jet d'encre, la sérigraphie, l'enduction fente (slot die en anglais), la flexographie et l'héliogravure. Ces différentes techniques sont schématisées en figure 1.18. Une description très détaillée de chacune de ces techniques a été publiée dans un article de revue par Krebs *et al* [Krebs 2009].

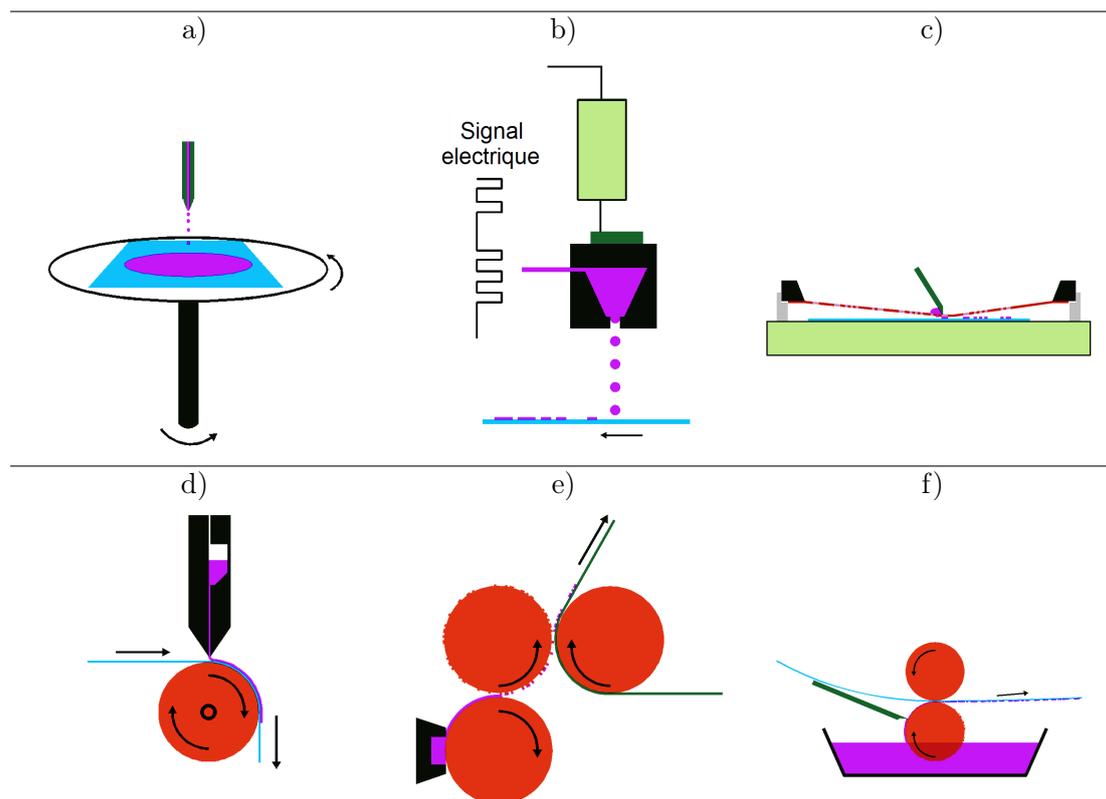


FIGURE 1.18 – Vue schématique des différentes techniques d'impression : a) tournette, b) jet d'encre, c) sérigraphie, d) enduction fente, e) flexographie, f) héliogravure.

La tournette est largement répandue dans le milieu académique grâce à son faible coût d'investissement. La technique est robuste, la viscosité de l'encre faible et le contrôle en épaisseur des couches est possible sur une gamme de quelques dizaines de nanomètres à un micromètre avec une précision de moins de 10 nm. Par contre le dépôt n'est pas localisable sur le substrat.

L'impression jet d'encre consiste à projeter des gouttes de solution sur un substrat en créant une surpression dans un réservoir grâce à une excitation piézoélectrique. La vitesse du procédé est assez lente et les buses d'éjection se bouchent régulièrement. Son principal avantage est de pouvoir localiser un dépôt, de déposer des couches d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et d'utiliser des solutions peu visqueuses. La technique de spray est équivalente à l'impression jet d'encre à la différence que l'excitation piézoélectrique

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

est remplacée par un flux d'air sous pression. L'intérêt majeur de ces deux techniques est l'absence de masque ou de rouleau pour localiser le dépôt. Ce dernier est dessiné par fichier CAD, le design est donc rapide, flexible et économiquement très avantageux.

La sérigraphie consiste à étaler une pâte (encre visqueuse) à l'aide d'une racle sur un cadre qui est perforé suivant les motifs à imprimer. C'est le principe du pochoir. L'écran de sérigraphie est réalisé avec un maillage de polyester imperméabilisé par une résine ou avec une plaque d'acier inoxydable qui est percée au laser. Cette technique permet de réaliser des dépôts localisés avec une vitesse d'impression plus grande que le jet d'encre mais les épaisseurs accessibles se limitent à 500 nm minimum, les encres sont visqueuses, rendent difficiles le nettoyage des équipements et encrassent très rapidement le maillage de polyester des motifs. Cette technique est avant tout utilisée pour déposer des couches épaisses avec un faible contrôle en épaisseur.

L'enduction fente est une technique qui permet comme avec la tournette de déposer des couches uniformes sur tout le substrat. Le principe consiste à placer de l'encre dans un réservoir ayant une fente très fine dans son fond. La tête d'impression est placée à quelques micromètres du substrat et l'encre se dépose à la surface par capillarité. Le substrat est translaté au cours du dépôt. Le contrôle en épaisseur et la viscosité de l'encre sont équivalents à ceux de la tournette. L'enduction fente a été mise au point pour le dépôt de couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur des substrats de grande taille.

Le principe de la flexographie consiste à transférer l'encre à un rouleau anilox constitué d'un grand nombre de petits réservoirs qui sont gravés à sa surface. Cette encre est ensuite transférée sur un second rouleau appelé *porte cliché* dont le motif à imprimer est en relief sur le rouleau. Ce dernier est accolé sur le substrat où les motifs sont imprimés. La vitesse d'impression est rapide mais la résolution du motif à imprimer est faible, autour de $\sim 80 \mu\text{m}$ et l'épaisseur des couches de l'ordre du micromètre [Klauk 2006].

L'héliographie est assez similaire à la flexographie. On vient graver sur un rouleau les motifs à imprimer en creusant des micro-cavités. Ces cavités sont remplies d'encre lorsque le rouleau passe dans le réservoir. L'excès d'encre est retiré à l'aide d'une racle. Au contact avec le substrat, l'encre vient ensuite se transférer. La technique est rapide et la résolution plus fine autour de $\sim 10 \mu\text{m}$.

Les avantages et inconvénients de chaque techniques sont reportés dans le tableau 1.2.

On retiendra deux études très complètes concernant l'impact de ces techniques d'impression sur la morphologie du mélange donneur:accepteur qui ont été publiées en 2008 par Brabec [Hoth 2008, Brabec 2008]. Il est montré que les techniques jet d'encre et spray rendent inhomogène la morphologie. En effet la projection de micro gouttelettes dans l'air de la buse vers le substrat assèche en partie le solvant avant même que la gouttelette atteigne le substrat. Le réseau de chaînes de polymère est soit très amorphe, soit constitué de nombreux joints de grains. Les autres techniques de dépôt aboutissent en revanche à des morphologies assez similaires. Après optimisation de chacune de ces techniques, des rendements solaires identiques ont été obtenus sur des cellules à base de P3HT:PC₆₀BM.

2. Structure des photodiodes organiques

Technique	Epaisseur minimale	Masque	Viscosité encre	Vitesse	Coût équipement
Tournette	10 nm	dépôt uniforme	faible	rapide	faible
Jet d'encre	100 nm	pas de masque	faible	lente	faible
Sérigraphie	500 nm	alignement $100\mu\text{m}$	élevé	rapide	~ 300 k\$
Enduction fente	100 nm	dépôt uniforme ou bandes	faible	rapide	~ 1 M\$
Flexographie	500 nm	alignement $10\mu\text{m}$	faible	rapide	~ 1 M\$
Héliogravure	500 nm	alignement $10\mu\text{m}$	faible	rapide	~ 1 M\$

TABLE 1.2 – Tableau résumant les avantages et inconvénients des différentes techniques d'impression utilisées pour les photodiodes organiques imprimées.

2 Structure des photodiodes organiques

Une photodiode organique est constituée d'une couche active comprise entre deux électrodes : une anode et une cathode. Pour améliorer les performances optiques et électriques de la diode, anode et cathode peuvent être composées de plusieurs couches.

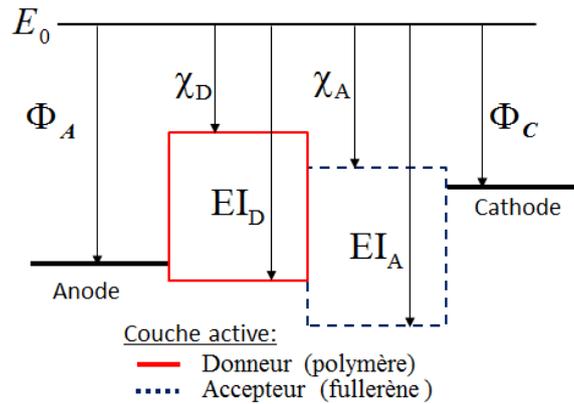


FIGURE 1.19 – Diagramme de bande idéal de la structure d'une photodiode composée de la cathode, du donneur, de l'accepteur ainsi que de l'anode.

Sur la figure 1.19 est reportée le diagramme de bande de la structure d'une photodiode organique. Le travail de sortie de la cathode et de l'anode est défini comme la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du contact et le niveau du vide E_0 . L'affinité électronique du polymère et du fullerène est définie comme la différence d'énergie entre la LUMO et le niveau du vide tandis que leur énergie de ionisation est définie comme la différence d'énergie entre la HOMO et le niveau du vide. Pour comprendre les empilements qui vont être décrits, nous utiliserons le formalisme utilisé dans la physique des contacts métal-semiconducteur inorganique. Les contacts doivent avoir un travail de sortie adapté pour optimiser l'injection et surtout la collection des charges photogénérées. Ainsi on cherchera à avoir une anode dont le travail de sortie est aligné sur la HOMO du polymère et une

cathode dont le travail de sortie est aligné sur la LUMO du fullerène. Nous reviendrons par la suite sur ce point.

2.1 Architecture directe et inverse

Deux architectures possibles pour les photodiodes organiques ont été reportées dans la littérature : directe et inverse. Ces deux architectures sont illustrées sur la figure 1.20. Historiquement, les premières photodiodes organiques à hétérojonction volumique ont été fabriquées avec une architecture directe (figure 1.20.a.) [Yu 1995]. Dans cette configuration, l'empilement est constitué d'un substrat transparent (verre, polyéthylène naphthalate (PEN) ou polyéthylène téréphtalate (PET)), recouvert d'une électrode transparente métallique tel que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour Indium Tin Oxide), puis d'un contact collecteur de trous (HCL pour Hole Collecting Layer) tel que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS). Ces couches sont recouvertes de la couche active puis d'un contact collecteur d'électrons (ECL pour Electron Collecting Layer) tel que l'aluminium. Le dispositif est illuminé par le substrat transparent.

Par ailleurs, afin de collecter le courant dans le circuit externe à la photodiode, des couches de transport sont en contact des couches collectrices des porteurs libres. Dans la structure directe, l'ITO joue le rôle de couche de transport des trous (HTL ou hole transport layer) tandis que l'aluminium joue le rôle de couche de transport des électrons (ETL ou electron transport layer) en plus de son rôle d'ECL.

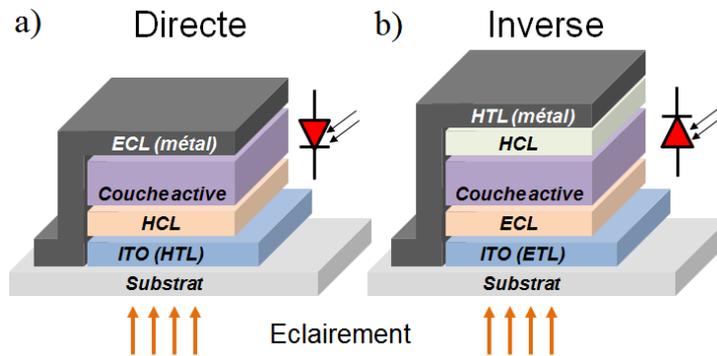


FIGURE 1.20 – Vue schématique des architectures directe et inverse d'une photodiode organique.

La HCL doit posséder deux propriétés : elle doit être transparente à la lumière incidente et son travail de sortie doit être aligné sur la HOMO du polymère pour améliorer la collection des trous. L'ITO a un travail de sortie de 4,6 eV (déterminé par sonde de Kelvin) alors que la plupart des polymères utilisés dans ce manuscrit ont une HOMO comprise entre 4,8 eV pour le P3HT [Guan 2010] et 5,2 eV pour le PBDTTT-C [Hou 2009]. L'ITO est donc recouvert de PEDOT:PSS qui est choisi parce que son travail de sortie est mieux aligné avec la HOMO du polymère que l'ITO. Les solutions commerciales de PEDOT:PSS ont un travail de sortie allant de 4,8 eV à 5,3 eV voire 5,7 eV si la solution

2. Structure des photodiodes organiques

est mélangée à des additifs comme le nafion [Lee 2005].

La ECL est un réflecteur métallique qui assure la réflexion de la lumière incidente non absorbée après un premier passage dans la couche active. La couche réfléchive améliore le facteur de qualité de la cavité optique formée par la couche active. En optimisant les épaisseurs des différentes couches, l'absorption des photons peut être améliorée grâce aux interférences constructives dans la couche active. Un espaceur optique peut être ajouté entre la couche active et la couche réfléchive pour augmenter la génération de paires électron-trou dans la couche active en y favorisant ces interférences constructives. L'espaceur optique est généralement en oxyde de zinc (ZnO) ou en oxyde de titane (TiO_x) [Kim 2006a]. Le travail de sortie de la ECL est choisi pour être aligné sur la LUMO du fullerène et ainsi maximiser la collection des électrons. Le réflecteur métallique doit être évaporé dans un bâti sous vide et non en voie liquide comme le reste de la structure. En effet, les réflecteurs métalliques à faible travail de sortie ne sont disponibles que sous forme solides car ils s'oxydent très facilement à l'air. L'argent disponible sous forme de nanoparticules a un travail de sortie bien trop grand. Cet étape d'évaporation sous vide est le principal inconvénient de la structure directe (coût et temps de fabrication allongé).

La structure inverse (figure 1.20.b.) est un empilement constitué d'un substrat transparent, d'une couche d'ITO recouverte de l'ECL. La couche d'ITO joue ici le rôle d'ETL. Une fois que ces couches sont recouvertes de la couche active, la HCL est déposée sur l'empilement ainsi qu'un réflecteur métallique tel que l'argent qui améliore l'absorption de la lumière dans la couche active et qui joue le rôle de couche de transport des trous (HTL). Le dispositif est illuminé par le substrat transparent, c'est à dire par la cathode.

La ECL peut-être constituée de l'oxyde de zinc (ZnO) ou de l'oxyde de titane (TiO_x) et la HCL d'un polymère tel que le PEDOT:PSS ou bien d'un oxyde métallique tel que l'oxyde de molybdène (MoO_3), l'oxyde de tungstène (WO_3) ou l'oxyde de vanadium (V_2O_5). Dans la structure inverse, il n'y a pas de contraintes sur le choix du travail de sortie du réflecteur métallique. Il y a donc un degré de liberté dans le choix de ce dernier en terme de méthode d'impression et de coût. L'argent est le meilleur compromis de ces deux critères. L'architecture inverse est devenue aujourd'hui l'empilement de référence par rapport à l'architecture directe pour des raisons de stabilité et fiabilité des photodiodes en vieillissement. Cet empilement a été publié pour la première fois en 2006 par le groupe de Yang Yang [Li 2006]. Le principal avantage de la structure inverse réside dans son empilement entièrement compatible avec un dépôt en voie liquide. La stabilité de la structure inverse est améliorée grâce à l'absence d'interface ITO/PEDOT:PSS qui est instable à cause de l'acidité du PSS qui attaque chimiquement l'ITO. Cette réaction entraîne une diffusion de l'indium dans tout le dispositif et une diminution de la durée de vie de la photodiode [De Jong 2000].

2.2 Principe de fonctionnement

2.2.1 Notion de semiconducteur de type P ou N et contact métal semiconducteur

Les semiconducteurs organiques ne sont généralement pas intentionnellement dopés. L'énergie de gap importante de ces semiconducteurs résulte en une très faible concentration de porteurs intrinsèques ($\sim 10^{10} m^{-3}$ pour un gap de 1,6 eV soit 6 ordres de grandeur plus bas que le silicium). Le caractère N ou P d'un semi conducteur provient de la capacité des électrodes à y injecter des électrons ou des trous. Au niveau du contact entre un métal et un semiconducteur, il existe une barrière d'énergie avec respectivement la LUMO et la HOMO comme illustré sur la figure 1.21. Si la barrière pour l'injection des électrons est plus faible que celle pour l'injection des trous, alors le semiconducteur est considéré de type N car l'injection des électrons y est facilitée et inversement pour le semiconducteur de type P. Le caractère N ou P est ainsi déterminé par la nature du contact [Chua 2005]. Par exemple dans le cas du P3HT:PC₆₀BM, le PEDOT:PSS a un travail de sortie de 4,8 eV qui se trouve au niveau de la HOMO du P3HT à 4,8 eV, ce qui en fait un contact injecteur de trous. Pour le PC₆₀BM, la LUMO est à 3,7 eV. L'aluminium avec un travail de sortie de 4,08 eV en fait un contact injecteur d'électrons. C'est ainsi qu'on retrouve dans la littérature que le polymère est un matériau de type P et le fullerène un matériau de type N, cette notion restant relative aux contacts utilisés.

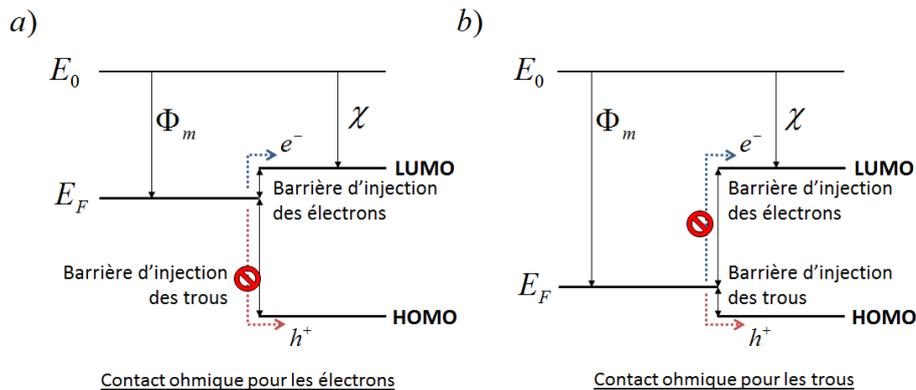


FIGURE 1.21 – Schéma de bande du contact entre un métal et un semiconducteur respectivement de type N (a) et de type P (b).

On dira d'un contact qu'il est ohmique lorsque la concentration en porteurs majoritaires au niveau du contact excède la concentration dans le volume et Schottky dans le cas contraire. Dans la photodiode organique, on considère que les contacts sont tous les deux ohmiques : l'anode avec les trous comme porteurs majoritaires et la cathode avec les électrons. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que dans certains cas, la présence d'un contact de type Schottky peut être identifiée grâce au dopage en volume du semiconducteur.

2. Structure des photodiodes organiques

2.2.2 Régime de fonctionnement de la photodiode

La photodiode présente deux modes de fonctionnement : une diode dans l'obscurité et une source de courant sous lumière [Daami 2012]. L'effet diode est obtenu en créant une asymétrie des travaux de sortie entre l'anode Φ_A et la cathode Φ_C . L'anode présente un travail de sortie élevé, aligné sur la HOMO du donneur et la cathode un faible travail de sortie, aligné sur la LUMO de l'accepteur (figure 1.22.a).

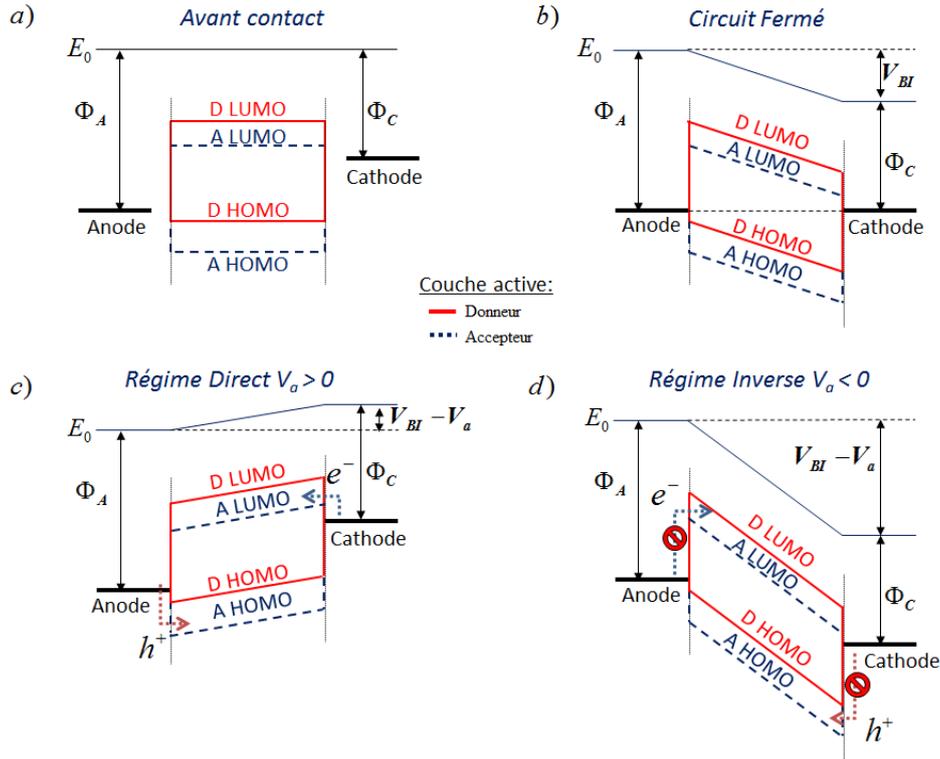


FIGURE 1.22 – Les différents régimes de fonctionnement d'une photodiode : a) avant contact, b) en court-circuit, c) en régime direct et d) en régime inverse.

Lorsque anode et cathode sont en contact avec la couche active, à l'équilibre et sans polarisation externe (régime en court-circuit), les travaux de sortie des contacts s'alignent et une chute de potentiel se crée dans la couche active. Cette chute de potentiel, égale à la différence des travaux de sortie des contacts, $\Phi_A - \Phi_C$, est la tension de bande plate V_{BI} (figure 1.22.b) :

$$V_{BI} = \Phi_A - \Phi_C \quad (1.2)$$

Lorsqu'on applique une tension positive sur l'anode, le niveau d'énergie de l'anode baisse de la valeur du potentiel appliqué (figure 1.22.c). Les niveaux d'énergie de la cathode et de l'anode ne sont plus alignés. L'anode ayant un niveau d'énergie plus faible que la cathode, un courant d'électrons est injecté de la cathode dans la LUMO de la

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

couche active et collecté par l'anode. En première approximation, on suppose souvent que le courant d'injection est décrit par l'équation de Shockley :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{\eta k_B T}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Dans cette équation, I_0 est le courant inverse de la diode, q la charge élémentaire, η le facteur d'idéalité, k_B la constante de Boltzmann, T la température. Nous reviendrons sur ce point dans la suite du manuscrit.

Le courant d'injection augmente jusqu'à ce que le potentiel appliqué atteigne la tension de bande plate V_{BI} . Au delà, le courant de la diode suit une loi d'ohm dont la pente est la résistance série R_s . Cette résistance série dépend de la résistance d'accès au contact, de la résistance de contact et de la résistivité de l'empilement de la diode.

Lorsque l'on applique une tension négative sur l'anode, le niveau d'énergie de l'anode remonte (figure 1.22.d). L'anode ayant un niveau d'énergie plus haut que la cathode, les électrons de l'anode sont attirés vers la cathode mais la barrière d'énergie à franchir définie par $\Phi_A - E_{LUMO,A}$ est trop importante (avec $E_{LUMO,A}$ le niveau d'énergie de la LUMO de l'accepteur). Le courant d'électrons est donc bloqué. De même, les trous de la cathode sont attirés vers l'anode mais la barrière d'énergie à franchir définie par $\Phi_C - E_{HOMO,D}$ est trop importante (avec $E_{HOMO,D}$ le niveau d'énergie de la HOMO du donneur). Le courant de trous est donc bloqué comme illustré sur figure 1.22.d. C'est ainsi que le courant total mesuré est très faible (typiquement du nA au pA /cm²). La diode est dans son régime bloqué. Ce courant représente le courant d'obscurité de la photodiode en fonctionnement.

Sous lumière, un courant de collection des charges photo-générées dans la couche active vient s'ajouter à la caractéristique de la diode de Shockley présentée plus haut. En régime direct, le courant de collection est de signe opposé au courant d'injection à cause du sens de courbure des bandes HOMO et LUMO. Ils s'annulent à la tension de circuit ouvert V_{CO} . Pour les potentiels supérieurs au V_{CO} , le courant d'injection est majoritaire. On rappelle qu'au delà du V_{BI} le courant de collection change de signe. Inversement, si le potentiel appliqué est inférieur au V_{CO} , le courant de collection est supérieur au courant d'injection. En régime inverse, les courants d'injection étant bloqués, le courant de collection est dominant comme illustré sur la figure 1.23. En forte polarisation négative, ce photocourant sature au courant de collection maximal. C'est en régime inverse que la photodiode est la plus intéressante pour les applications de détection car dans ce régime, la dynamique entre le courant d'obscurité et le courant sous illumination est la plus importante. L'équation complète de la photodiode est alors souvent approximée par la relation suivante :

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{\eta k_B T} \right) \right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (1.4)$$

Dans cette équation, I_0 est le courant caractéristique de la diode, q la charge élémentaire, η le facteur d'idéalité, k_B la constante de Boltzmann, T la température, R_s la résistance

2. Structure des photodiodes organiques

série, R_{sh} la résistance qui caractérise les fuites du dispositif et I_{ph} le courant de collection des charges photogénérées.

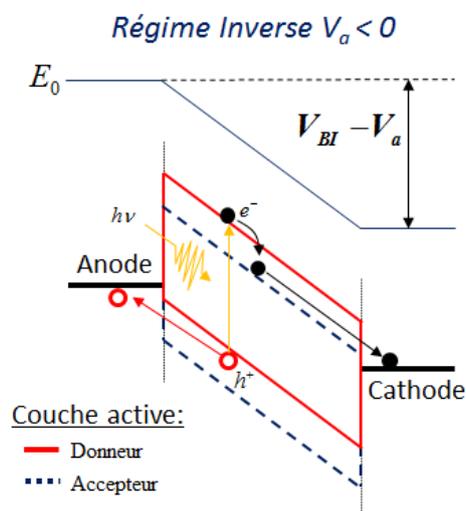


FIGURE 1.23 – Schéma du processus de collection des porteurs photo-générés dans une structure photodiode en régime inverse.

Nous verrons par la suite que ces modèles analytiques très simples ne permettent pas de modéliser correctement les caractéristiques des photodiodes organiques d'où la nécessité de développer des modèles bien plus complexes.

2.3 Contacts électriques

L'optimisation d'une photodiode organique ne se limite pas uniquement à l'hétérojonction volumique. En effet, comme le paragraphe précédent le laisse à penser, on pressent que l'ingénierie des contacts est essentielle pour améliorer les performances électriques et optiques de l'empilement. Dans cette section, les différentes catégories de contacts électriques sont présentées.

2.3.1 Propriétés requises pour les contacts

Pour être considérée comme un bon contact électrique, une couche doit vérifier les propriétés suivantes :

- Une conductivité suffisante pour limiter la résistance série de la diode.
- Le contact côté substrat doit être transparent et peu rugueux.
- Son travail de sortie doit être adapté à la couche active utilisée.
- Stabilité aux conditions de dépôts (compatibilité chimique avec les solvants).
- Stabilité à l'oxydation.
- Faible coût et industrialisable.

2.3.2 Couches métalliques

Une première méthode de dépôt des électrodes métalliques est l'évaporation sous vide. Le métal sous forme de granules est placé dans un creuset en tungstène. Un courant est conduit dans le creuset qui chauffe le métal par effet joule. Le métal passe d'une phase solide à une phase gazeuse. Le substrat est positionné au dessus du creuset, le côté devant recevoir le dépôt tourné vers le creuset. Un pochoir dont les motifs à évaporer sont définis, est placé et aligné entre le substrat et le creuset. La chambre dans laquelle est évaporé le métal est sous vide secondaire ($\sim 10^{-6}$ mBar) ce qui permet de sublimer le métal et limiter la contamination de la couche en croissance. Les avantages de ce type de dépôt sont le contrôle en épaisseur (assuré par un quartz) et l'homogénéité du film. En revanche les bâtis de dépôt sont coûteux et augmentent considérablement le temps du procédé comparativement à des dépôts en voie liquide.

Certaines couches métalliques se déposent également en voie liquide sous forme de nanoparticules tel que l'argent [Rand 2004]. Les nanoparticules sont dispersées dans une solution afin de les déposer en sérigraphie ou par technique jet d'encre. En structure inverse, l'argent imprimé est utilisé comme reprise de contact et comme réflecteur sur l'anode. Un autre exemple est l'utilisation de nanofils d'argent déposés en voie liquide. On notera leur potentiel pour remplacer la couche d'ITO [De 2009]. Le caractère transparent de l'argent est ici assuré par une adaptation de sa structure et une épaisseur très fine.

Dans les photodiodes organiques, les métaux utilisés comme cathode dans l'architecture directe sont l'aluminium (Al, 4,08 eV), le calcium (Ca, 2,9 eV), l'or (Au, 4,46 eV), l'argent (Ag, 4,35 eV) et le fluorure de lithium (LiF, 3,7 eV) [Mihaietchi 2003]. Ces métaux ayant un faible travail de sortie, ils s'oxydent naturellement à l'air d'où la nécessité de les déposer par évaporation sous vide.

2.3.3 Oxydes métalliques transparents

L'emploi des oxydes métalliques dans les photodiodes organiques est devenu très populaire notamment pour leur transparence (large gap, supérieur à 3,1 eV), leur conductivité électrique suffisante et la possibilité de les déposer aussi bien par évaporation sous vide que par voie liquide (nanoparticules ou procédé sol gel). Ils adressent à la fois le choix de l'anode (MoO_3 , V_2O_5 , NiO et WO_3) que celui de la cathode (TiO_2 et ZnO). Les oxydes métalliques les plus utilisés sont répertoriés dans le tableau 1.3. Leur large gap rend leur stabilité à l'air bien plus grande que les couches métalliques à travail de sortie équivalent. Le caractère semiconducteur de ces oxydes est basé sur une sur- ou sous-stoechiométrie en oxygène. Ce changement en stoechiométrie crée des défauts ionisés dans le réseau cristallin. Les lacunes anioniques libèrent des électrons et rendent le matériau semiconducteur de type N alors que les lacunes cationique libèrent des trous d'électrons et rendent le matériau semiconducteur de type P.

Les diagrammes d'énergie des différents oxydes métalliques sont donnés en figure 1.24. A l'équilibre stoechiométrique, le niveau de Fermi de ces oxydes métalliques est au milieu du gap s'ils ne sont pas dopés. En modifiant la stoechiométrie en oxygène, le niveau de Fermi est décalé vers la bande de valence pour les oxydes de type P et vers la bande de conduction pour les oxydes de type N.

2. Structure des photodiodes organiques

Il est à noter qu'une confusion est faite dans la littérature avec l'oxyde de Molybdène et l'oxyde de Tungstène concernant leur principe de fonctionnement. Il a été reporté dans un premier temps que ces oxydes métalliques avaient la particularité d'injecter un courant de trous par leur bande de valence alors déterminée autour de 5 eV et de bloquer l'injection des électrons grâce à une bande de conduction localisée autour de 2,2 eV [Tao 2008, Tao 2009]. Le groupe de Kahn a apporté en 2009 une toute autre interprétation grâce à une analyse des structures électroniques par UPS et IEPS de ces oxydes métalliques [Kröger 2009]. Il a été ainsi montré que l'injection des trous par ces deux oxydes métalliques se fait par extraction des électrons de la HOMO du polymère par la bande de conduction des oxydes métalliques.

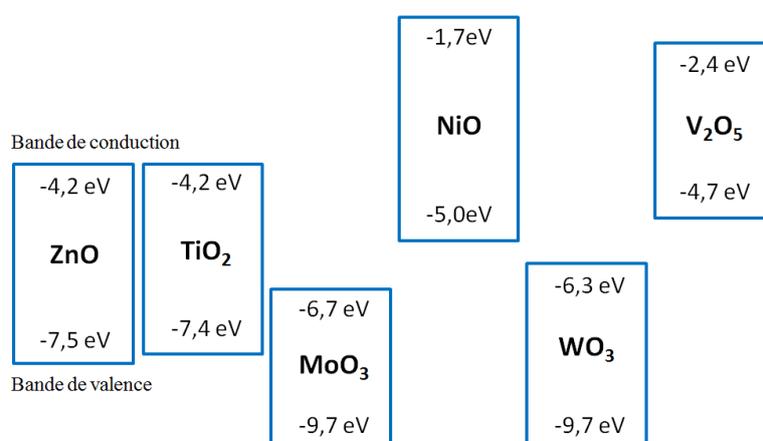


FIGURE 1.24 – Diagramme d'énergie des différents oxydes métalliques couramment rencontrés dans la littérature.

Acronyme	Nom	Travail de sortie	Référence
MoO ₃	Oxyde de Molybdène	6,86 eV	[Kröger 2009]
NiO	Oxyde de Nickel	5,0 eV	[Yu 2012]
WO ₃	Oxyde de Tungstène	6,47 eV	[Kröger 2009]
V ₂ O ₅	Oxyde de Vanadium	4,7 eV	[Li 2006, Shrotriya 2006]
TiO ₂	Oxyde de Titane	4,2 eV	[Kyaw 2008]
ZnO	Oxyde de Zinc	4,2 eV	[Tao 2008]

TABLE 1.3 – Tableau répertoriant les oxydes métalliques les plus couramment utilisés dans les photodiodes organiques.

On notera que le large gap des oxydes métalliques assure un rôle de couche bloquante pour les porteurs minoritaires : trous pour les oxydes de type N et électrons pour les oxydes de type P. La couche bloquante est basée sur l'introduction d'une hétérojonction entre un contact et la couche active. Son introduction a pour effet de réduire le courant d'injection en régime inverse et également de réduire les pertes par diffusion des charges photo-générées vers la mauvaise électrode collectrice.

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

Un exemple est donné en figure 1.25 avec une structure inverse utilisant le MoO_3 comme HCL et le ZnO comme ECL [Kyaw 2008]. La barrière en énergie entre le travail de sortie de l'argent et la bande de conduction du MoO_3 bloque le courant d'injection en électrons de l'argent dans la couche active en régime inverse. De même, la barrière en énergie entre le travail de sortie de l'ITO et la bande de valence du ZnO bloque le courant d'injection en trous de l'ITO dans la couche active dans ce même régime inverse. Par ailleurs, les électrons photogénérés dans la couche active qui diffuseraient vers l'anode au lieu de la cathode sont bloqués par la bande de conduction du MoO_3 . La barrière en énergie entre la bande de conduction et la LUMO du fullerène bloque ainsi ce courant de diffusion. Le fonctionnement est similaire pour la génération de trous qui diffuseraient vers la cathode et seraient bloqués par la bande de valence du ZnO . Les pertes électriques sont ainsi réduites en introduisant ces couches bloquantes.

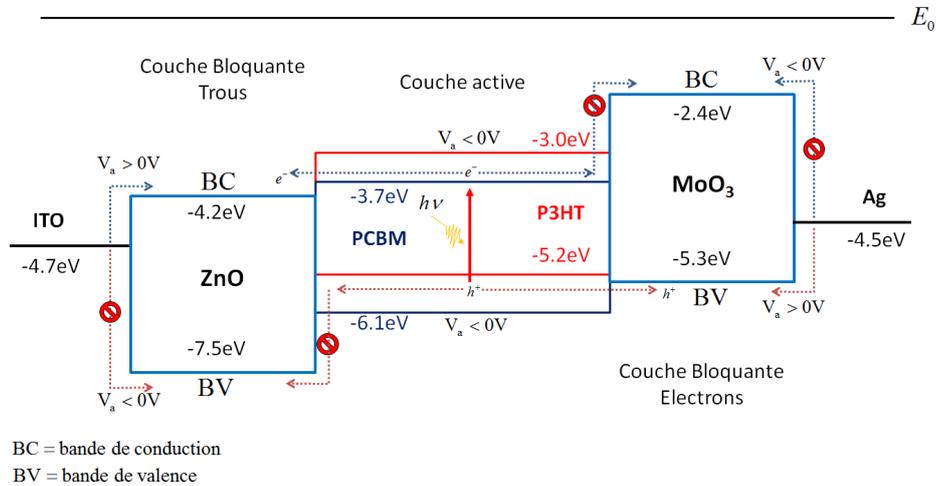


FIGURE 1.25 – Diagramme d'énergie d'une structure inverse utilisant le MoO_3 comme anode et couche bloquante d'électrons et le ZnO comme cathode et couche bloquante de trous

Par ailleurs, l'interface organique/oxyde métallique est souvent de meilleure qualité que celle organique/métal, dégradée par la présence d'états d'interfaces (MIGS - Metal Induced Gap State) qui impactent les porteurs franchissant l'interface métal-semiconducteur [Koch 2003].

2.3.4 PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur très utilisé dans les photodiodes organiques comme anode [Li 2012a]. Il est constitué du PEDOT qui est un polymère conjugué à base de polythiophène et qui est par nature non soluble dans la plupart des solvants. En le polymérisant avec le PSS qui est soluble dans l'eau, le composé PEDOT:PSS peut être dispersé en phase aqueuse. De plus, le PSS permet d'augmenter la conductivité des trous dans le PEDOT par un dopage de type de P [Heywang 1992]. Le PSS est en excès par rapport au PEDOT pour assurer ces deux fonctions : solubilité en phase aqueuse et

3. Caractérisation et critères de performances des photodiodes

conductivité des trous. Le ratio PEDOT:PSS est de 1 pour 6 en poids (Source Heraeus). La conductivité du PEDOT:PSS peut atteindre 1000 S.cm^{-1} [Kim 2011] avec un travail de sortie compris entre 4,8 eV et 5,2 eV suivant les grades utilisés. Ce dernier assure donc un contact ohmique pour les trous avec la plupart des polymères de type donneurs. La structure chimique du composé organique est donnée sur la figure 1.26.

La caractérisation de la couche de PEDOT:PSS par microscopie à force atomique (AFM) en contact intermittent (tapping) renseigne sur sa morphologie. Il a été montré que le PEDOT s'agrège en domaines anisotropes, entourés d'une couche de PSS qui est isolante. La conductivité de la couche est déterminée par le taux de dopage du PEDOT en PSS et par l'épaisseur des barrières isolantes de PSS entre deux domaines de PEDOT qui doivent franchir les trous [Na 2009]. Dans la structure directe, la couche de PEDOT:PSS est également utilisée pour lisser la surface de l'ITO qui est de nature rugueuse du fait de son dépôt par pulvérisation. Elle limite ainsi les défauts dans la couche active qui est déposée au dessus.

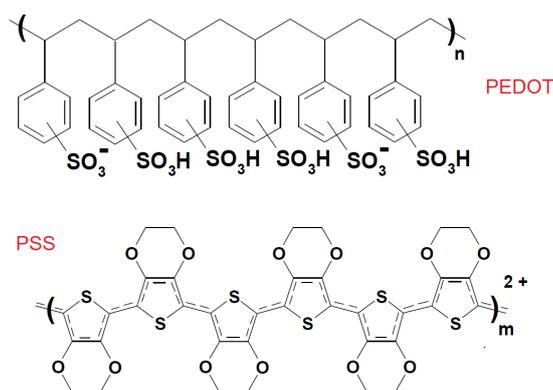


FIGURE 1.26 – Structure chimique du PEDOT:PSS dans sa phase polymérisée (source Heraeus).

3 Caractérisation et critères de performances des photodiodes

La caractérisation des dispositifs est un élément important dans la compréhension du fonctionnement des photodiodes organiques. Dans cette partie nous nous limiterons aux techniques permettant de quantifier les performances des photodétecteurs. Dans les chapitres suivants, des techniques avancées seront mises en place et développées pour les études des états de gap.

3.1 Caractéristique courant-tension

Une caractéristique courant-tension (IV) consiste à balayer en tension aux bornes de la photodiode et à mesurer le courant qui la traverse. Une caractéristique IV d'une photodiode organique est montrée en figure 1.27. Deux échelles de représentation existent :

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

l'échelle linéaire (figure 1.27.a) pour visualiser finement la dépendance en tension du courant sous illumination, et l'échelle logarithmique (figure 1.27.b) pour visualiser l'écart entre le courant d'obscurité et le courant d'illumination aussi appelé dynamique de la photodiode en régime inverse. En bleu sont représentées les zones de fonctionnement pour les cellules photovoltaïques organiques (OPV) et les photodiodes organiques (OPD) respectivement.

En OPV, les cellules sont polarisées en direct au point de fonctionnement où le maximum de puissance électrique est délivré. Pour les photodiodes, le point de polarisation est en régime inverse afin d'avoir un niveau de courant dominé par le photocourant et une dynamique entre courant sous obscurité et courant sous illumination la plus grande possible. Le courant résiduel mesuré en obscurité dans le régime inverse détermine le seuil de détection, c'est à dire la puissance lumineuse minimale pour que le courant d'illumination soit supérieur au courant dans l'obscurité.

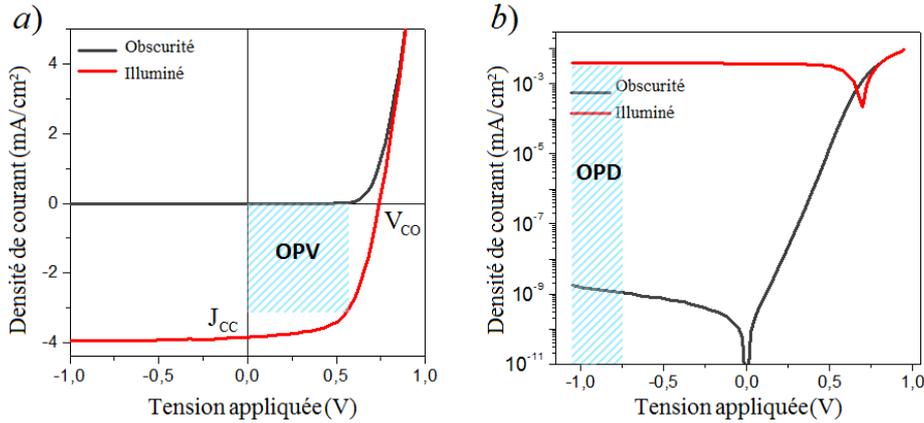


FIGURE 1.27 – Caractéristique courant-tension d'une photodiode organique en obscurité et sous illumination représentée en échelle linéaire (a) et en échelle logarithmique (b).

Dans la suite du manuscrit, on définit le photocourant I_{ph} comme la différence entre le courant sous illumination et le courant sous obscurité :

$$I_{ph} = I_{illum} - I_{obs} \quad (1.5)$$

On définit la tension de circuit ouvert V_{CO} comme la tension à laquelle le courant d'illumination s'annule, le courant de court-circuit J_{cc} le courant d'illumination à polarisation nulle, la tension de bande plate V_{BI} la tension à laquelle le courant d'obscurité et le courant d'illumination sont égaux et la résistance série R_S la résistance mesurée en régime ohmique quand la diode est polarisée au delà de la tension de bande plate. Certaines de ces grandeurs sont illustrées en figure 1.27.

3. Caractérisation et critères de performances des photodiodes

3.2 Sensibilité, EQE et linéarité

L'efficacité d'une photodiode organique est quantifiée par plusieurs paramètres. La sensibilité est définie comme le ratio entre le photocourant et la puissance lumineuse incidente à une longueur d'onde et une tension de polarisation données. L'unité est l'ampère par watt (A/W).

$$S = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \quad (1.6)$$

Dans cette équation, I_{ph} est le photocourant de la photodiode et P_{opt} la puissance lumineuse incidente.

L'efficacité quantique externe (EQE) est également un facteur de mérite important des détecteurs car elle quantifie les pertes qu'elles soient optiques (réflexion sur le substrat, non absorption de la lumière) ou électriques (recombinaisons des excitons, recombinaisons géminées et non géminées) en fonction de la longueur d'onde du photon incident. L'EQE permet aussi d'identifier la plage de fonctionnement optimal de la photodiode. Il est défini comme le ratio entre le flux d'électrons mesuré dans le circuit externe de la photodiode par rapport au flux incident de photons qui arrive sur la photodiode. On détermine ainsi l'efficacité de conversion photon - électron. Le flux d'électrons est déterminé par le photocourant divisé par la charge élémentaire alors que le flux de photons est défini par la puissance optique incidente en watt divisée par l'énergie d'un photon. L'EQE est donc une mesure de sensibilité dont la puissance lumineuse est normalisée par l'énergie du photon incident.

$$EQE(\lambda) = \frac{hcI_{ph}}{qP_{opt}\lambda} \quad (1.7)$$

Avec h la constante de planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, q la charge élémentaire, I_{ph} le photocourant, P_{opt} la puissance lumineuse incidente et λ la longueur d'onde du photon incident. Dans la suite de ce manuscrit, l'axe EQE sera donné en (u.a.) car sans unité. Un EQE de 1 représente ainsi 100 % d'efficacité.

Une mesure EQE est donnée en exemple en figure 1.28. Cet exemple a été pris sur une diode à base de P3HT:PC₆₀BM en structure directe. Tout d'abord, la photodiode présente une réponse étendue jusqu'à 650 nm qui correspond à 1,8 eV soit le gap optique du P3HT. Par ailleurs, deux pics d'efficacité sont observables, l'un à 420 nm correspondant au pic d'absorption du PC₆₀BM et l'autre à 600 nm correspondant au pic d'absorption du P3HT. L'efficacité est supérieure à 40 %, cela signifie qu'un photon sur deux est perdu et ne contribue pas au photocourant mesuré dans le circuit externe de la diode.

Le banc EQE utilisé dans la suite de ce manuscrit est schématisé figure 1.29. En entrée, une source halogène émet sur une large bande spectrale. Un monochromateur est ensuite utilisé pour sélectionner à l'aide d'un réseau une longueur d'onde particulière du spectre lumineux. Le faisceau est conduit jusqu'à l'entrée de la tête optique à l'aide d'une fibre optique. La tête optique est composée en entrée d'une lentille servant de collimateur optique, suivie d'un diaphragme qui détermine la taille du faisceau lumineux. En sortie du diaphragme, une optique composée de deux lentilles convergentes sont nécessaires pour

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

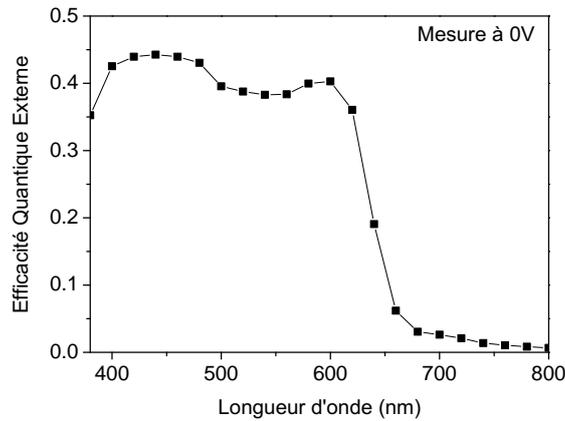


FIGURE 1.28 – Courbe EQE d'une photodiode à base de P3HT:PC₆₀BM en polarisation nulle ($V = 0$ V).

imager le faisceau sur la photodiode organique et ainsi contrôler la taille du faisceau. Deux lames semi-réfléchissantes sont placées entre les deux lentilles convergentes : l'une pour contrôler la puissance du flux lumineux à l'aide de diodes silicium (visible) ou InGaAs (proche infra-rouge) reliées à un radiomètre, l'autre pour positionner le spot lumineux sur la photodiode à l'aide d'une caméra. La mesure électrique est faite par un SMU (Unité de mesure et d'alimentation, Source-Measurement Unit) pouvant mesurer le courant de la photodiode tout en la polarisant.

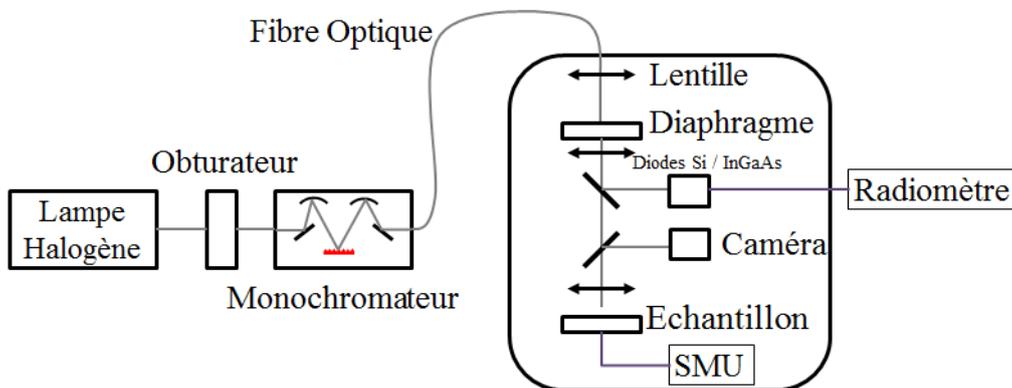


FIGURE 1.29 – Schéma détaillé du banc de mesure d'efficacité quantique externe.

Il est à noter qu'un second paramètre est parfois déterminé, il s'agit de l'efficacité quantique interne (IQE). Dans ce cas, les pertes optiques par réflexion et transmission sont prises en compte en les soustrayant de la puissance lumineuse incidente P_{opt} dans le calcul de l'efficacité quantique. Ces dernières sont mesurées à l'aide d'un spectromètre directement sur la photodiode. L'IQE rend compte de l'efficacité de collection des charges photogénérées dans la couche active car seules les pertes électriques sont quantifiées dans cette mesure. Dans la littérature, des cellules avec un IQE de 100 % ont été reportées

3. Caractérisation et critères de performances des photodiodes

dans [Park 2009].

Un dernier paramètre important pour les photo-détecteurs est la linéarité. Le photocourant est mesuré en fonction de la puissance lumineuse incidente qui est modulée. Une non linéarité de la réponse rendrait impossible l'utilisation de la photodiode en tant que détecteur de lumière. La puissance lumineuse étant balayée sur plusieurs décades, la représentation graphique est faite en échelle log-log. Il est à noter qu'avec cette échelle, toute courbe vérifiant $y=x^\alpha$ apparaît linéaire. Il faut donc vérifier que $\alpha=1$. Un exemple de mesure de linéarité est donné en figure 1.30. La non linéarité de la photodiode peut être causée par certains types de recombinaisons qui seront détaillées dans la suite de ce manuscrit.

Les photodiodes organiques sont également caractérisées par des mesures de bruit. La puissance équivalente du bruit NEP et la détectivité spécifique D^* sont deux facteurs de bruit importants qui sont détaillés en annexe de ce manuscrit. La détectivité spécifique D^* est l'inverse du NEP normalisée par la surface de la photodiode et par la bande passante électrique. Dans la littérature, une détectivité de $3,9 \times 10^{10} Jones$ a été calculé par Gong *et al* dans une photodiode à base de PDDTT:PC₆₀BM [Gong 2009].

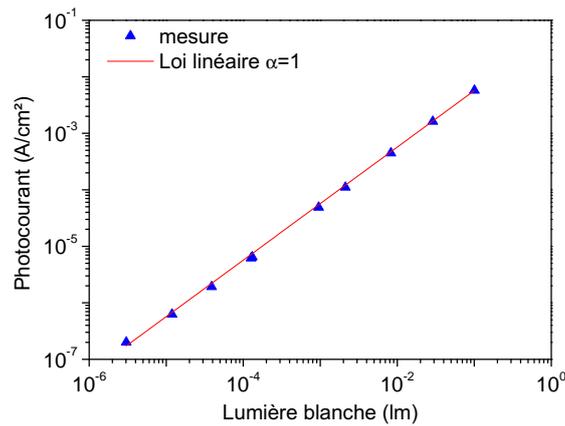


FIGURE 1.30 – Mesure de linéarité d'une photodiode en P3HT:PC₆₀BM en polarisation nulle. L'éclairément est réalisé par une lampe halogène et la puissance lumineuse est diminuée par des filtres neutres.

3.3 Capacité

La capacité de la photodiode est un paramètre important dans l'application car elle limite le temps de réponse du détecteur. La mesure de capacité, réalisée dans l'obscurité, consiste à appliquer une polarisation (DC) aux bornes de la diode tout en rajoutant une composante sinusoïdale (AC) de faible amplitude (100 mV typiquement). La réponse temporelle en courant provenant de l'oscillation des charges dans la couche active est mesurée en fonction de la tension de polarisation DC. La valeur de la capacité est dérivée de ce courant sinusoïdal. La réponse en fréquence de la capacité est également mesurée en changeant la fréquence de la composante AC. Dans l'obscurité et en polarisation in-

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

verse, l'absence de courant d'injection dans la couche active et la faible diffusion de ces derniers au niveau du contact métal-semiconducteur limite théoriquement la capacité de la photodiode à sa capacité géométrique donnée par :

$$C_{geo} = \varepsilon \frac{A}{L} \quad (1.8)$$

Avec A l'aire de la photodiode, L l'épaisseur de la couche active et ε la constante diélectrique de la couche active.

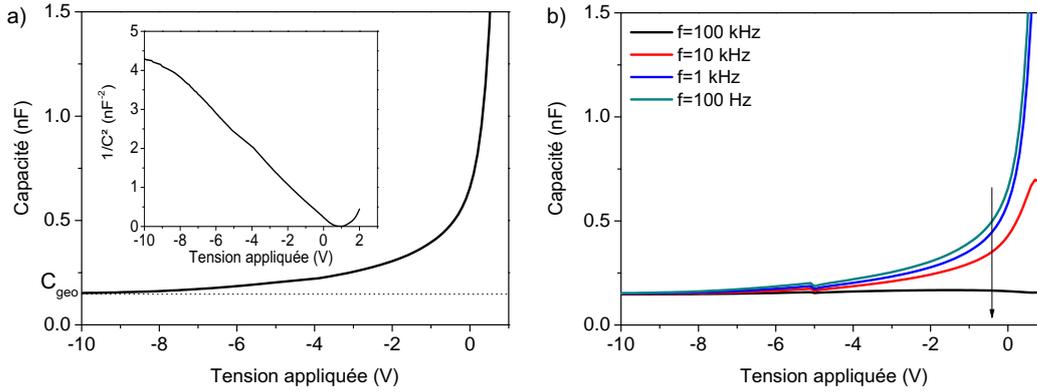


FIGURE 1.31 – Mesure de capacité en fonction de la tension de polarisation DC à une fréquence d'oscillation de 100 Hz et calcul de la caractéristique $1/C^2$ en encadré a), mesures CV pour différentes fréquences d'oscillation b).

En présence de dopage, des charges sont présentes dans la couche active et oscillent sous l'action de la composante sinusoïdale. La capacité est alors plus importante que la capacité géométrique. Ces charges sont collectées en régime inverse en polarisant la photodiode. On observe sur la mesure de capacité en fonction de la polarisation DC (courbe C-V) une désertion de la capacité qui retombe à sa capacité géométrique (figure 1.31.a). Classiquement, dans les photodiodes inorganiques, la zone de désertion a pour origine du dopage dont la réponse est insensible à la fréquence d'oscillation du régime sinusoïdal. Cependant dans les photodiodes organiques, la réponse de la capacité peut être modulée par la fréquence d'oscillation du régime sinusoïdal (figure 1.31.b). Les nombreuses études publiées par le groupe de Bisquert *et al* [Garcia-Belmonte 2008, Bisquert 2008, Garcia-Belmonte 2010] suggèrent au contraire que cette zone de désertion a pour origine des dopants mais également des états de gap suivant la réponse en fréquence de ces états. En effet, pour des fréquences d'oscillation trop importantes, ces états dont le temps de réponse est déterminé par leur profondeur en énergie dans la bande interdite, est trop lent. Dans ce cas, la capacité diminue à sa capacité géométrique et la signature de ces états disparaît. Cette caractéristique est une particularité des photodiodes organiques.

L'analyse Mott-Schottky consiste à extraire de la caractéristique $1/C^2$ la pente linéaire de la zone de désertion. Cette mesure permet de remonter au profil de dopage ainsi qu'à la tension de bande plate dans une jonction PN ou jonction de type Schottky [Kirchartz 2012a]. La relation qui relie le taux de dopage à cette caractéristique est donnée

3. Caractérisation et critères de performances des photodiodes

par :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon N_a A^2} (V_{BI} - V - k_B T) \quad (1.9)$$

Avec C la capacité, q la charge élémentaire, ε la constante diélectrique de la couche active, N_a la concentration en dopage ou états de gap, A l'aire de la photodiode, V_{BI} la tension de bande plate, V la polarisation, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

L'analyse Mott-Schottky a été pour la première fois appliquée à une cellule à base de polythiophène en 2005 [Glatthaar 2005] puis étudiée plus finement dans des photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM [Garcia-Belmonte 2008, Bisquert 2008]. L'utilisation de l'analyse Mott-Schottky est ici justifiée par le caractère P des semiconducteurs (notamment à cause de son dopage en oxygène qui est non intentionnel). Ce dopage de type P induit alors la formation d'une jonction Schottky du côté de la cathode avec une zone plate côté anode. Le taux de dopage extrait se situe généralement à 10^{16}cm^{-3} . Récemment des mesures directes de potentiel sur l'hétérojonction volumique sont venues confirmer la présence de cette jonction Schottky [Lee 2011, Saive 2013].

La légitimité de l'analyse Mott-Schottky pour les photodiodes organiques a été source de débats [Kirchartz 2012a, Nigam 2013, Mingeback 2011]. En effet, la forte concentration de porteurs au niveau des contacts métal-semiconducteur induit une diffusion de ces derniers dans le semiconducteur intrinsèque (c'est à dire non dopé). Cette fine charge d'espace induit une dépendance linéaire en tension du paramètre $1/C^2$ autour de 0 V. Cette dépendance linéaire est normalement la signature d'un semiconducteur dopé ou de la présence d'états de gap. Une concentration de dopage de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} est généralement extraite de cette charge d'espace. Cette concentration est erronée car elle n'a pas pour origine physique du dopage ou des pièges mais est un artefact au niveau des contacts. Ce point sera particulièrement étudié et discuté dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

3.4 Réponse en fréquence

La réponse en fréquence d'une photodiode détermine la plage fréquentielle sur laquelle un signal optique modulé peut-être détecté. Suivant l'application visée (diode unitaire ou matrice), les caractérisations temporelles peuvent changer. Dans ce manuscrit, nous nous limiterons à l'application photodiode comme dispositif unitaire. Les circuits de lecture ne seront donc pas considérés.

Une première caractéristique consiste à déterminer la fréquence de coupure de la photodiode. Pour cela une LED, modulée en fréquence par un générateur basse fréquence (GBF), est utilisée et l'amplitude A de la réponse électrique de la photodiode est mesurée à l'aide d'un oscilloscope. La réponse électrique mesurée peut être au choix un courant ou une tension :

- La photodiode est polarisée en régime inverse. Le photocourant est mesuré : $A = \Delta I_{ph}$.
- La photodiode est en circuit ouvert. La tension de circuit ouvert est mesurée : $A = \Delta V_{CO}^2$

L'amplitude A du signal est normalisée par l'amplitude mesurée en régime quasi statique

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

($f < 10\text{Hz}$) A_0 . On en détermine alors la réponse G en dB comme :

$$G_{dB} = 10 \log \left(\frac{A}{A_0} \right) \quad (1.10)$$

La fréquence de coupure est extraite à -3 dB. Un exemple de mesure en fréquence d'une photodiode à base de PBDTTT-C:PC₇₀BM [Saracco 2013] est donnée en figure 1.32. La fréquence de coupure extraite pour ce détecteur est de 11 kHz. Une étude a récemment montré que la fréquence de coupure des photodiodes organiques est dépendante de la polarisation, de la puissance lumineuse incidente ainsi que de la qualité de l'interface métal-semiconducteur [Popescu 2013].

Le temps de réponse de la photodiode est déterminé en mesurant l'amplitude du signal électrique de la photodiode en réponse à un créneau de lumière. Le temps de montée et le temps de descente sont déterminés entre 10 % et 90 % de l'amplitude du signal électrique. Il est important de s'assurer que la source lumineuse ait un temps de réponse plus court que celui de la photodiode. Une LED dont le temps de réponse est de quelques nanosecondes est privilégiée.

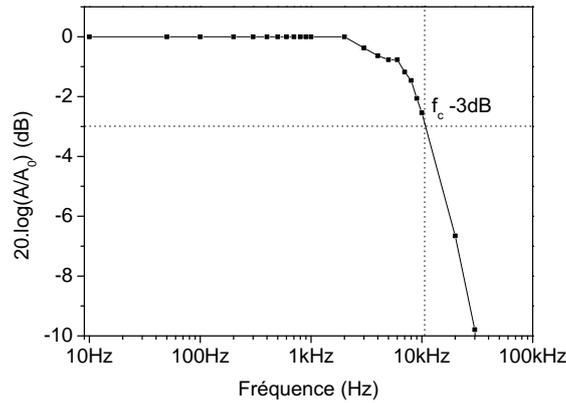


FIGURE 1.32 – Mesure de la fréquence de coupure d'une photodiode en structure inverse à base de PBDTTT-C :PC₇₀BM [Saracco 2013].

On reporte en annexe, l'analyse en bruit de la photodiode organique qui n'a pas fait l'objet d'étude dans ce manuscrit. Dans les imageurs, cette étude est très importante car les signaux électriques en sortie du pixel étant amplifiés, il est nécessaire de connaître l'origine et le niveau du bruit électronique. Dans les photodiodes unitaires, le bruit dépendra également du système de lecture (en courant, en tension, en intégration...).

4 Modélisation de la photodiode organique

Deux approches différentes ont été développées pour modéliser les photodiodes organiques.

La première consiste à supposer idéal le réseau interpénétré entre donneur et accepteur de l'hétérojonction volumique à l'échelle nanométrique et de le remplacer par un semiconducteur virtuel uniforme. Le semiconducteur virtuel est parfois appelé méta-matériau

4. Modélisation de la photodiode organique

[Altazin 2011b]. Dans cette approche, les équations de transport utilisent le formalisme de dérive-diffusion et sont couplées avec la simulation optique déterminée par le formalisme des matrices de transfert [Koster 2005b].

Une seconde approche consiste à modéliser le mélange donneur:accepteur à l'échelle nanométrique et de simuler les performances macroscopiques en tenant compte du transport par saut des charges [Hartenstein 1995, Nenashev 2010, Rubel 2008]. Une alternative existe en considérant un modèle de transport par dérive diffusion [Koster 2013, Ray 2012].

Dans ce manuscrit, la première approche sera privilégiée car plus simple à mettre en oeuvre et à comparer avec les caractéristiques expérimentales.

4.1 Le formalisme de dérive-diffusion et approximation du semiconducteur virtuel

Les équations décrivant le transport et la génération des porteurs sont données par :

* L'équation de continuité (ici pour les électrons) :

$$-\frac{1}{q} \operatorname{div}(\vec{J}_n) = G - R \quad (1.11)$$

Avec q la charge élémentaire, \vec{J}_n le courant d'électrons en A , G le taux de génération en $m^{-3}s^{-1}$ et R le taux de recombinaison en $m^{-3}s^{-1}$.

* L'équation du flux de charges (ici pour les électrons) :

$$-\frac{1}{q} \vec{J}_n = -\mu_n n \vec{E} - D_n \operatorname{grad}(n) \quad (1.12)$$

Avec μ_n la mobilité des électrons en $m^2V^{-1}s^{-1}$, D_n le coefficient de diffusion des électrons en m^2s^{-1} , \vec{E} le champ électrique en $V \cdot m^{-1}$. La relation de Einstein reliant mobilité des porteurs et coefficient de diffusion est supposée valide [Wetzelaer 2011a] : $D_n = k_B T \mu_n / q$.

* L'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{q(p - n + N_d - N_a + N_{t,d}(1 - f_{t,d}) - N_{t,a}f_{t,a})}{\varepsilon} \quad (1.13)$$

Avec n et p la concentration de charges libres, N_d la concentration de dopants donneurs, N_a la concentration de dopants accepteurs, $N_{t,d}$ la concentration de pièges donneurs, $N_{t,a}$ la concentration de pièges accepteurs, $f_{t,d}$ la probabilité d'occupation des pièges donneurs et $f_{t,a}$ la probabilité d'occupation des pièges accepteurs. L'équation de Poisson est résolue pour calculer le champ électrique dans la couche active.

L'approximation du semiconducteur virtuel a été très utilisée dans la modélisation des photodiodes organiques depuis son introduction par Koster *et al* en 2005 [Koster 2005b, Häusermann 2009, Marsh 2008]. Dans cette approche, différentes hypothèses sont faites :

- Accepteur et donneur sont supposés uniformément mélangés avec une efficacité de dissociation des excitons identique quelque soit la zone de génération dans la couche active.
- Seules les bandes de transport des porteurs libres sont prises en compte : HOMO du polymère pour le transport des trous et LUMO du fullerène pour le transport

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

des électrons. Cependant les porteurs peuvent être piégés puis réémis dans des états de gap comme décrits par le formalisme de Shockley Read Hall (SRH).

- Le transport des charges est décrit par le formalisme de dérive diffusion. Il inclut les recombinaisons géminées et non géminées.

Les concentrations de porteurs au contact métal-semiconducteur sont définies par la différence de travail de sortie $\Delta\Phi$ entre le métal Φ_m et le semiconducteur Φ_s . Pour le semiconducteur, le travail de sortie est défini comme la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi.

La concentration en trous à l'interface métal-semiconducteur est définie par :

$$p_{contact} = p_0 \exp\left(-\frac{q\Delta\Phi}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

La concentration en électrons à l'interface métal-semiconducteur est définie par :

$$n_{contact} = n_0 \exp\left(\frac{q\Delta\Phi}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

Avec n_0 et p_0 les concentrations respectives en électrons et en trous à l'équilibre dans le semiconducteur massif, données par :

$$n_0 = N_c \exp\left(q \frac{E_f - E_{LUMO}}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

$$p_0 = N_v \exp\left(q \frac{E_{HOMO} - E_f}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

Avec E_f le niveau de Fermi du semiconducteur virtuel.

On rappelle, qu'un contact est dit ohmique lorsque la concentration en porteurs majoritaires au niveau du contact métal-semiconducteur est plus grande qu'en volume et Schottky dans le cas contraire. Une conséquence importante est que dans les photodiodes organiques les deux contacts sont ohmiques. De ce fait, le courant sous obscurité de la photodiode dépend des travaux de sortie des métaux.

4.2 Modèle analytique

Sous certaines hypothèses, ces équations sont résolues analytiquement [Altazin 2011a]. Dans cette approche, le potentiel électrique dans la couche active est considéré linéaire, c'est à dire que le champ électrique est uniforme. Le taux de génération G de paires électron-trou est également uniforme dans la couche active. Par ailleurs, les contacts (anode et cathode) sont modélisés comme des contacts ohmiques et les pertes par recombinaisons non géminées négligées. On montre alors que, sous ces hypothèses :

* La densité de courant de la photodiode est la somme du courant d'obscurité et du courant photogénéré, soit :

$$J_{illum} = J_{obs} + J_{ph} \quad (1.18)$$

Avec J_{obs} la densité de courant sous obscurité et J_{ph} la densité de courant sous illumination.

4. Modélisation de la photodiode organique

* Le courant d'obscurité prend la forme :

$$J_{obs} = q\mu_p E \frac{p(0) \exp\left(\frac{qEL}{k_B T}\right) - p(L)}{\exp\left(\frac{qEL}{k_B T}\right) - 1} + q\mu_n E \frac{n(0) \exp\left(\frac{-qEL}{k_B T}\right) - n(L)}{\exp\left(\frac{-qEL}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.19)$$

Avec μ_p et μ_n la mobilité des trous et des électrons respectivement, L l'épaisseur de la couche active, $p(0)$, $p(L)$, $n(0)$ et $n(L)$ la concentration en trous et en électrons au contact et E le champ électrique dans la couche.

* Le photocourant est donné par :

$$J_{ph} = qPGL \left(\frac{1}{\tanh\left(\frac{qEL}{2k_B T}\right)} - \frac{2k_B T}{qEL} \right) \quad (1.20)$$

Avec P la probabilité de dissociation d'une paire électron-trou (modèle d'Onsager Braun) [Mihaietchi 2004], G le taux de génération de paires électron-trou par unité de volume et de temps.

* Le champ électrique dans la couche active est constant et défini par :

$$E = -\frac{V_a + \Phi_C - \Phi_A}{L} \quad (1.21)$$

Avec V_a la tension appliquée sur la photodiode, $\Phi_C - \Phi_A$ la différence de travail de sortie entre anode et cathode.

Dans l'approche analytique, le taux de génération G de paires électron-trou est supposé uniforme et calculé comme la moyenne du taux de génération dans la couche active G_{opt} :

$$G = \frac{1}{L} \int_0^L G_{opt}(x) dx \quad (1.22)$$

Avec G_{opt} déterminé par le formalisme des matrices de transfert.

Nous pouvons remarquer que lorsque le champ électrique E devient très grand devant $k_B T/qL$, le courant d'illumination tend vers sa valeur de saturation PGL ce qui correspond au nombre total de paires électron-trou se dissociant dans la couche active. Le domaine de validité du modèle est assuré tant que le champ électrique E et le taux de génération G sont uniformes dans la couche active, c'est à dire pour des épaisseurs de couche active limitées autour de 150 nm maximum. Ce modèle analytique est donc adapté pour la modélisation des cellules solaires organiques [Altazin 2011a] mais pas pour les photodiodes organiques qui ont généralement des épaisseurs de couche active plus importantes.

Afin de comprendre l'importance des contacts dans les performances électriques de la photodiode, le courant est simulé dans l'obscurité à différents potentiels. Les résultats sont reportés en figure 1.33. En circuit fermé (figure 1.33.b), la concentration de porteurs majoritaires au contact est 4 ordres de grandeur plus grande qu'en volume dont la concentration intrinsèque est $n_i = 10^5 \text{cm}^{-3}$. Cette forte concentration de porteurs au niveau du contact induit une diffusion de ces derniers dans le volume.

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

En régime direct, le courant d'injection est un courant de diffusion. Un gradient de charges est présent à travers la couche active (figure 1.33.b et .c).

À la tension de bande plate V_{BI} (figure 1.33.c), la concentration de charges est linéaire entre l'anode et la cathode. Ensuite, en régime ohmique pour une tension supérieure à la tension de bande plate (figure 1.33.d), la concentration de charges en volume devient égale à la concentration des charges majoritaires au contact (électrons côté cathode et trous côté anode). La concentration en trous dans la couche active devient égale à la concentration en trous au niveau de l'anode tandis que la concentration en électrons en volume devient égale à celle au niveau de la cathode. **La concentration des charges dans la couche active est alors fixée par les contacts. Il n'y a plus de gradient de charges, le courant est alors un courant de dérive piloté par le champ électrique (régime ohmique).**

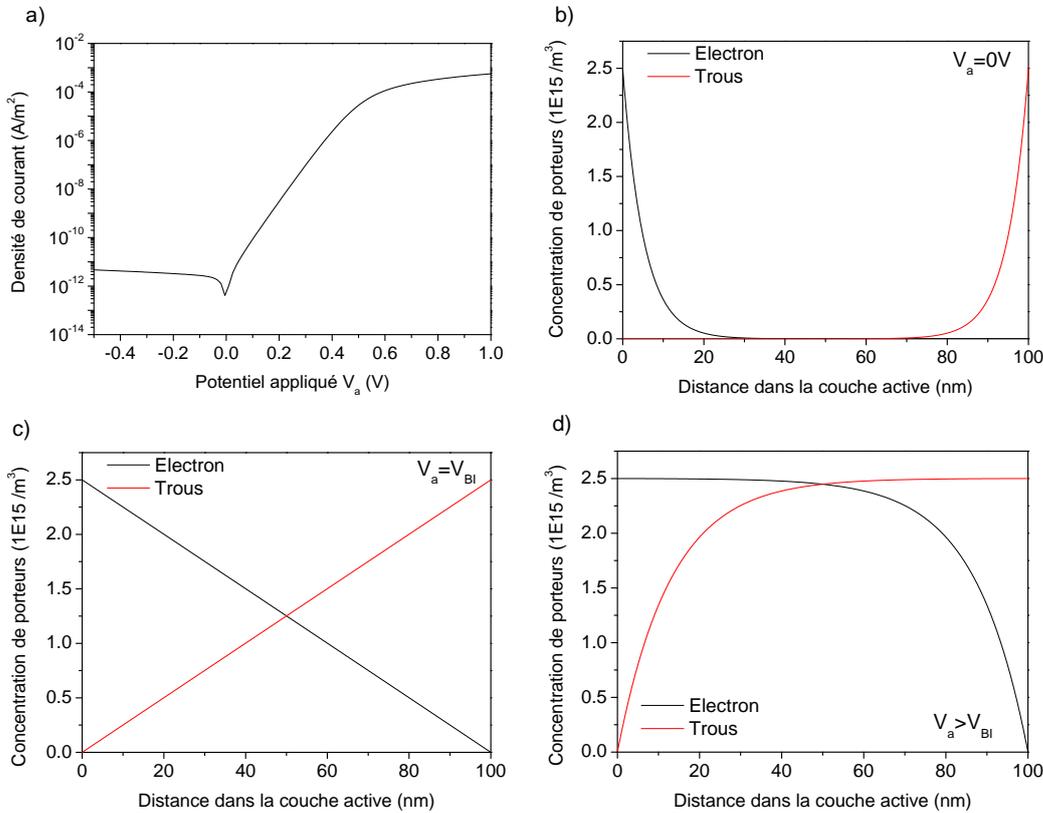


FIGURE 1.33 – Densité de courant en fonction du potentiel appliqué a) et de la concentration en porteurs (électrons et trous) à 0V b), à V_{BI} c) et à $V_{BI} + 0,2V$ d) calculées dans l'obscurité avec les paramètres suivants : $L = 100nm$, $V_{BI} = 0,5V$, $\mu = 10^4 cm^2 V^{-1} s^{-1}$. La cathode est à la position $x=0$ nm alors que l'anode est à $x=100$ nm.

4.3 Résolution numérique des équations de dérive diffusion

Dans l'approche numérique, le champ électrique et le taux de génération ne sont plus considérés comme uniformes tandis que les recombinaisons non gémées peuvent être

4. Modélisation de la photodiode organique

prises en compte. L'équation de Poisson est alors résolue pour déterminer la répartition du potentiel électrostatique dans la couche active qui peut être non linéaire. On notera que le potentiel n'est plus linéaire lorsque la couche active dépasse 150 nm d'épaisseur environ [Altazin 2011b]. Les photodiodes se situent généralement dans cette configuration car le courant de fuite est majoritairement un courant de court-circuit entre anode et cathode pour des épaisseurs plus fines. Cette limitation est liée à la rugosité des couches induite par le procédé d'impression en voie liquide.

Afin de déterminer la densité de courant dans la photodiode, le formalisme de dérive diffusion est résolu en appliquant la méthode de Newton-Raphson (la méthode de Gummel peut être également utilisée mais non implémentée dans ce modèle). Cette résolution se fait en chaque point d'un maillage qui a été au préalable déterminé dans la couche active et sur lequel les équations sont discrétisées. L'algorithme de résolution a été décrit par Selberherr [Selberherr 1984]. On rappelle que le modèle numérique et analytique, qui seront utilisés dans ce manuscrit, ont été vérifiés avec des résultats publiés dans la littérature [Häusermann 2009]. Ce code est utilisé pour tous les résultats de simulations dans la suite de ce manuscrit.

4.4 Matrices de transfert pour la propagation optique

Le taux de génération de paires électron-trou dans la couche active est déterminé par les matrices de transfert. Ce formalisme prend en compte l'absorption des couches et les phénomènes d'interférences optiques dans l'empilement de la photodiode. On notera une étude sur la modélisation optique des photodiodes organiques par Monestier *et al* [Monestier 2008]. Nous nous reporterons à cette étude ainsi qu'à deux publications pour le détail du calcul [Monestier 2007, Sievers 2006].

Les hypothèses considérées dans la simulation optique sont les suivantes :

- L'empilement de la photodiode est constitué de couches planes parallèles et infinies.
- Dans chaque couche, le milieu est continu, homogène et isotrope.
- La lumière incidente est une onde plane.
- Les interférences optiques sont négligées dans le substrat (bien trop épais).
- Les réflexions en face arrière sont prises en compte.
- La densité surfacique de charges à l'interface des couches est négligée.

En déterminant les épaisseurs et les indices optiques de chaque couche de l'empilement, la propagation du champ électrique est calculée en multipliant successivement les matrices de propagation dans un milieu n avec les matrices d'interface entre deux milieux n_1 et n_2 . L'amplitude du champ électrique optique est ensuite déterminé en chaque point du maillage dans la couche active. Le taux de génération s'exprime comme :

$$G_{opt}(z) = \int_{spectre} \frac{4\pi k(\lambda)}{hc} \frac{n(\lambda)}{n_0(\lambda)} \frac{|E(z, \lambda)|^2}{|E_{inc}(z, \lambda)|^2} I_{inc} d\lambda \quad (1.23)$$

Avec k le coefficient d'extinction et n l'indice de réfraction dans la couche active, n_0 l'indice de réfraction dans le milieu incident (air), E le champ électrique calculé à une profondeur z dans la couche active et à une longueur d'onde λ donnée, I_{inc} le flux lumineux

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

incident et E_{inc} le champ électrique incident arrivant sur le substrat. En photovoltaïque, le spectre d'intégration est le spectre solaire de référence AM 1.5.

À titre d'exemple, les taux de générations optiques dans une cellule en P3HT:PC₆₀BM et en PBDTTT-C:PC₇₀BM sont donnés en figure 1.34. Dans cette simulation optique, le taux de génération est tracé en fonction de la longueur d'onde en abscisse et de la profondeur dans la couche active en ordonnée. L'épaisseur de la couche active est de 220 nm. Sans interférences optiques et sans réflexions du flux lumineux, le taux de génération doit suivre la loi de Beer-Lambert qui décrit une absorption exponentielle décroissante en fonction de la distance de pénétration des photons dans la couche active. Or plusieurs maximums locaux sont visibles dans la couche active à une longueur d'onde donnée : ce sont les interférences optiques amplifiées par la couche d'aluminium qui améliore le facteur de qualité de la cavité optique.

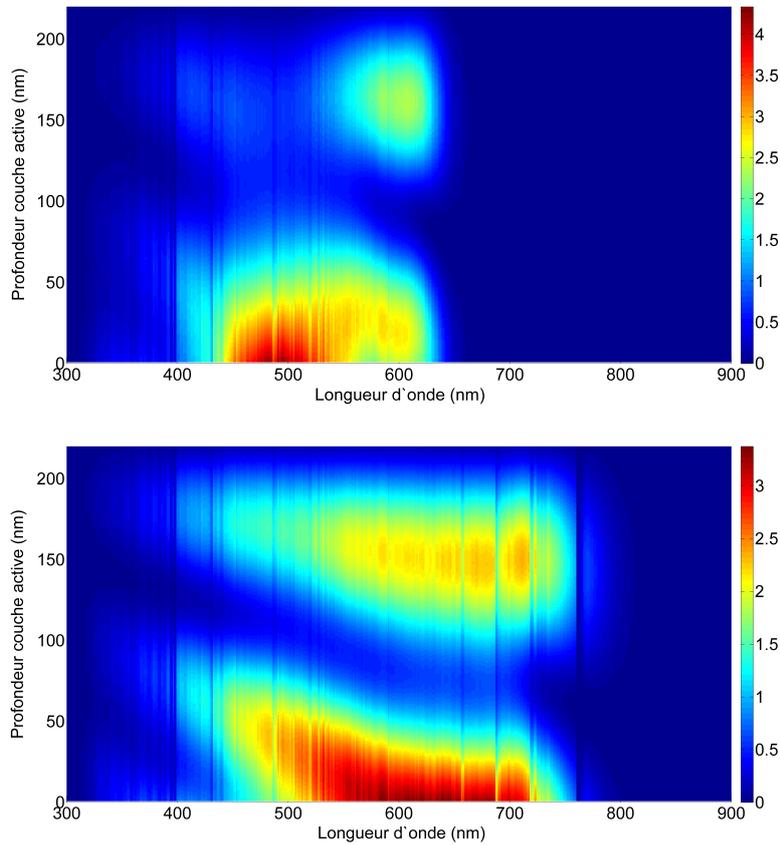


FIGURE 1.34 – Calcul du taux de génération de paires électron-trou ($10^{25} m^{-3} s^{-1}$) dans une structure directe ITO (120 nm)/PEDOT (40 nm)/Couche active (220 nm)/Alu (100 nm). a) mélange P3HT:PC₆₀BM; b) PBDTTT-C:PC₇₀BM. L'éclairement incident vient de l'origine à $z=0$ nm.

4. Modélisation de la photodiode organique

4.5 Influence des paramètres de l'empilement de l'architecture

Dans cette dernière partie, l'approche numérique précédente est utilisée pour étudier les paramètres pouvant influencer les caractéristiques électro-optiques des photodiodes organiques.

4.5.1 Impact de l'épaisseur de la couche active

Il est évident que les régimes de fonctionnement dans les cellules solaires organiques et les photodiodes organiques étant différents, l'optimisation de leur empilement diffère. Une simulation numérique a été réalisée sur deux cellules à base de P3HT:PC₆₀BM en structure directe (ITO/PEDOT:PSS/couche active/Al) dont l'épaisseur de couche active est respectivement 80 nm et 400 nm. Le photocourant a été simulé avec le spectre AM 1.5 et présenté en figure 1.35.

Le champ électrique assurant la collection des porteurs photogénérés est plus faible lorsque la couche active est plus épaisse ou lorsque la polarisation est proche de la tension de bande plate V_{BI} . Ainsi pour des couches actives plus épaisses, la dépendance en champ du photocourant et l'efficacité de rendement sont dégradés : 3,6% au lieu de 5,2 % pour le rendement. Dans le cas des cellules solaires, le point de fonctionnement étant proche du V_{BI} , l'épaisseur de la couche active est minimisée au point où le compromis entre absorption des photons et collection des porteurs est le meilleur.

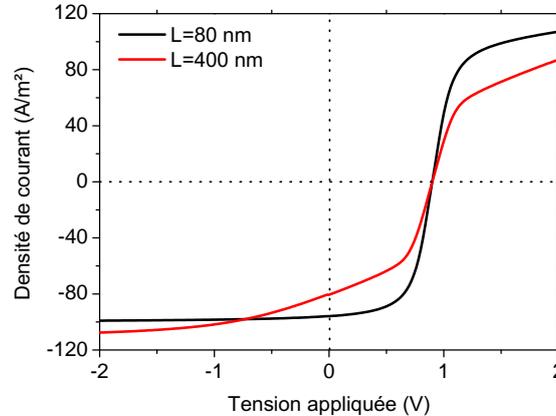


FIGURE 1.35 – Simulation numérique du photocourant dans une structure directe sous éclaircissement AM 1.5 avec les paramètres de simulation suivants : $E_g=1,6$ eV, $\Phi_C-\Phi_{SC} = -0,4$ eV, $\Phi_A-\Phi_{SC} = 0,5$ eV, $\mu_{n,p} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ITO=120 nm, PEDOT=40 nm, Alu=100 nm. Deux épaisseurs de couche actives sont simulées : 80 nm et 400 nm.

A l'inverse, dans les photodiodes, le fonctionnement en régime inverse permet d'augmenter le champ électrique global dans la couche active. La collection des charges est alors plus efficace. L'épaisseur de la couche active peut donc être augmentée (au prix d'une polarisation plus importante) afin d'accroître l'absorption des photons comme indiqué sur les profils du taux de génération de paires électron-trou (figure 1.36).

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

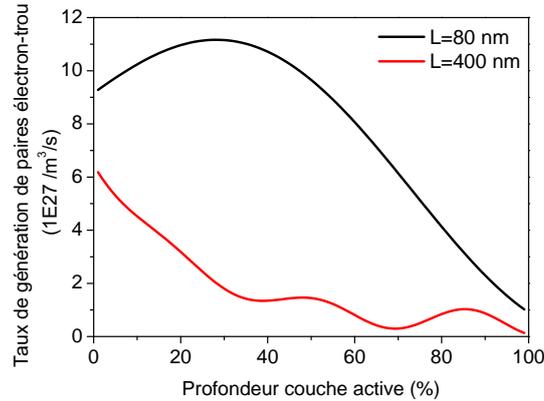


FIGURE 1.36 – Simulation numérique du taux de génération de paires électron-trou dans la couche active d'une structure directe sous éclairement AM 1.5 avec les paramètres donnés en figure 1.35.

Les EQE sont ensuite simulées pour ces deux épaisseurs et présentées en figure 1.37. L'EQE à 0 V est inférieure pour la cellule épaisse du fait d'un plus faible rendement de collection. En régime inverse ($V_a = -2V$), l'EQE est nettement améliorée et équivalente à la cellule fine. Cette dernière a une efficacité élevée même à 0 V grâce à son rendement de collection optimisé par les interférences optiques.

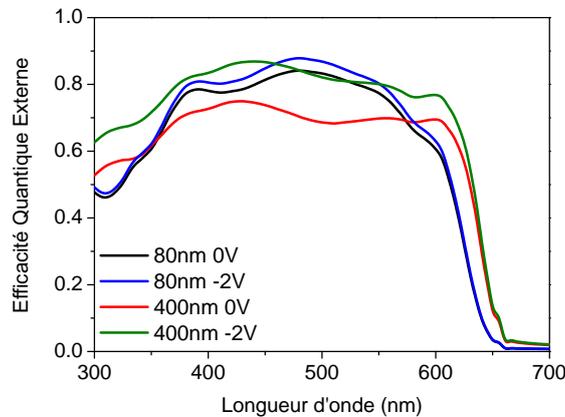


FIGURE 1.37 – Simulation numérique de l'efficacité quantique d'une structure directe sous éclairement AM 1.5 pour deux épaisseurs de couches actives à 0 V et -2 V en polarisation avec les paramètres simulés en figure 1.35.

Le courant de court-circuit J_{cc} est simulé en fonction de l'épaisseur de la couche active avec l'architecture directe décrite précédemment. Le résultat de la simulation est donné en figure 1.38.

Le courant de court-circuit n'augmente pas linéairement avec l'épaisseur. Ce dernier passe par des maximums et des minimums locaux qui sont dus aux interférences optiques : constructives pour les maximums locaux et destructives pour les minimums locaux. Le courant est optimal pour des épaisseurs de : 80 nm, 220 nm ou 350 nm pour les trois

4. Modélisation de la photodiode organique

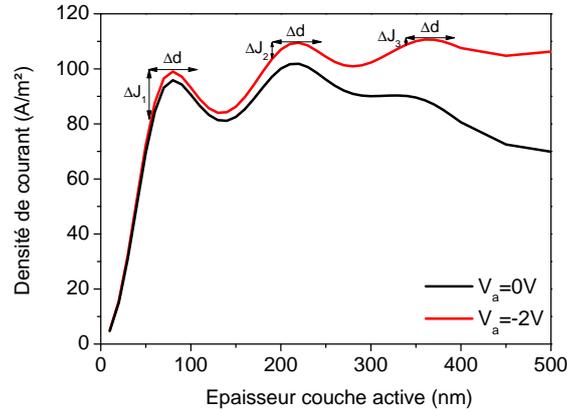


FIGURE 1.38 – Simulation numérique de la densité de courant d’une structure directe sous éclairage AM1.5 en fonction de l’épaisseur de la couche active pour deux polarisation différentes à 0V et -2V avec les paramètres simulées en figure 1.35. Sur la courbe est reportée la variation du courant ΔJ en considérant une certaine incertitude sur l’épaisseur Δd de la couche active liée à l’impression de la couche

premiers. D’un point de vue du procédé de fabrication, l’optimisation de la cellule autour du troisième optimum en épaisseur donne une incertitude sur le courant ΔJ quasi nulle comparativement aux deux premiers optimums en considérant une variation en épaisseur $\Delta d = 50nm$ de la couche active. La variation en épaisseur de la couche active est cependant étroitement liée à la technique d’impression utilisée.

Par ailleurs, lorsque l’épaisseur de couche active dépasse 200 nm, le courant de court-circuit diminue malgré la contribution des interférences optiques. En polarisant en inverse, à -2V, la collection des charges étant meilleure, le photocourant est stable voire augmente jusqu’à des épaisseurs de 500 nm. C’est l’une des raisons pourquoi dans les OPD (dont le régime de fonctionnement est en inverse), des épaisseurs plus épaisses de couche active sont tolérées.

Dans la littérature, un des premiers imageurs à base de photodiodes organiques couplées avec des transistors en silicium amorphe a été réalisé au PARC avec une couche active en MEH-PPV:PC₆₀BM de 4 μm d’épaisseur [Ng 2008].

En conclusion, l’optimisation de l’architecture de la photodiode est étroitement liée à l’application visée et donc du régime de fonctionnement en tension. Un compromis doit être trouvé entre l’efficacité d’absorption des photons et l’efficacité de collection des charges photogénérées.

4.5.2 Impact des travaux de sortie des électrodes

Pour illustrer l’impact des travaux de sortie des électrodes, le travail de sortie de la cathode a été modulé tout en gardant le travail de sortie de l’anode constant à exactement $E_g/4$ en dessous du niveau de Fermi comme illustré en figure 1.39.

L’impact de la variation du travail de sortie est étudié sous éclairage mais également dans l’obscurité. Il est à noter que jusqu’à maintenant la contribution des pièges est

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

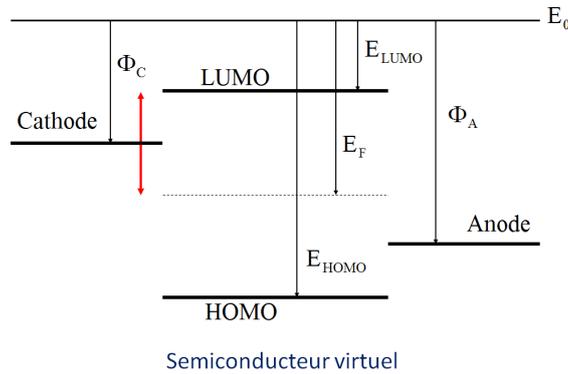


FIGURE 1.39 – Schéma de principe de la simulation numérique réalisée sur l'impact des travaux de sortie des électrodes. Le travail de sortie de la cathode est modulé tout en gardant celui de l'anode inchangé.

négligée, ce qui pourrait bien sur modifier les résultats.

Sous éclairage, l'impact de la variation du travail de sortie de la cathode impacte fortement les caractéristiques courant-tension en régime direct (OPV). On montre que l'augmentation de la différence de travail de sortie entre la cathode et le niveau de Fermi du semiconducteur conduit à une augmentation de la tension de circuit ouvert V_{CO} et ainsi du rendement de la cellule. On reporte en annexe 1 le résultat de ces simulations sous lumière.

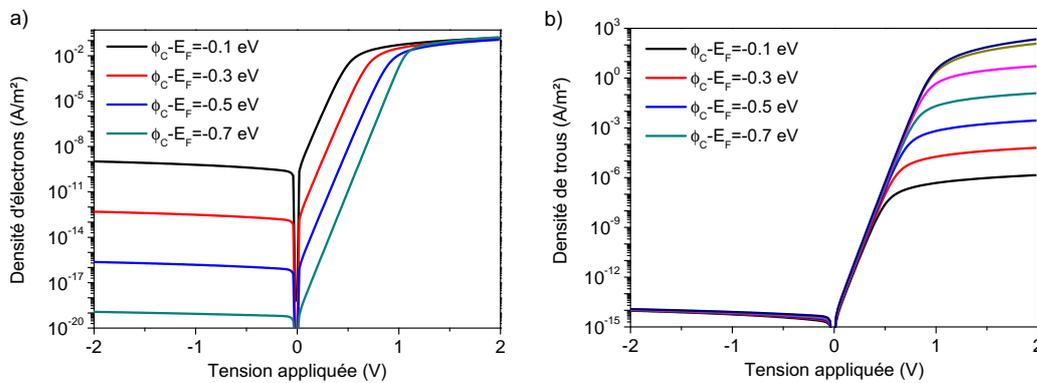


FIGURE 1.40 – Simulation numérique de l'impact de la variation du travail de sortie de la cathode par rapport au niveau de Fermi du semiconducteur sur la concentration d'électrons a) et de trous b) dans l'obscurité.

Dans l'obscurité et en régime inverse de la photodiode (figure 1.40.a), la variation du travail de sortie de la cathode impacte le niveau de courant en électrons alors que le courant de fuite en trous lui est inchangé car fixé par le travail de sortie de l'anode. Inversement sous obscurité et en régime direct (figure 1.40.b), la variation du travail de sortie de la cathode impacte le niveau de courant en trous alors que le courant d'injection en électrons reste inchangé car le niveau est fixé par l'anode.

4. Modélisation de la photodiode organique

L'inverse est obtenu si on simule l'impact de la variation du travail de sortie de l'anode sur les courants de trous et d'électrons dans la photodiode organique en gardant le travail de sortie de la cathode fixe.

4.5.3 Espaceur optique

Un espaceur optique est souvent utilisé pour modifier la répartition du champ électrique optique dans la couche active dans le but d'améliorer l'absorption du flux de photons. Dans le cas des photodiodes organiques, l'intérêt est de pouvoir optimiser l'absorption du flux de photons sans modifier l'épaisseur de la couche active. Le principe consiste à insérer une couche transparente et conductrice entre le contact (anode ou cathode) et la couche active. Les oxydes métalliques sont les candidats les plus couramment utilisés comme espaceur optique [Kim 2006a]. Ils ont surtout été utilisés dans la structure directe entre la couche active et la cathode en aluminium, en utilisant du TiO_x ou du ZnO. La figure 1.41.a illustre l'impact d'une couche de ZnO insérée entre la couche active et la cathode en aluminium. La densité de courant à 0 V est déterminée en fonction de l'épaisseur de la couche active pour différentes épaisseurs de ZnO. On observe (figure 1.41.b) que les optimums en épaisseur de la couche active se décalent vers des épaisseurs plus fines quand l'espaceur optique est inséré. Les interférences optiques sont décalées par le changement dans la distribution spatiale du champ électrique optique.

4.6 Différence entre résultats expérimentaux et modèle numérique

Dans la section précédente, les paramètres de l'empilement de la photodiode ont été étudiés par simulation numérique. Il a été vérifié dans la littérature que certaines tendances observées sur le modèle unidimensionnel de dérive diffusion se retrouvent expérimentalement. Ainsi, les interférences optiques sont bien présentes [Häusermann 2009, Lechêne 2013], l'optimisation des contacts en terme de travail de sortie augmente la collection des charges [Brabec 2001, Mihailetschi 2003]. Pour autant, certaines observations expérimentales ne sont pas expliquées par le modèle actuel, notamment les pertes par recombinaisons.

Les caractéristiques courant-tension dans l'obscurité et sous spectre solaire (1/4 AM1.5) d'une cellule fabriquée à base de P3HT:PC₆₀BM sont comparées avec les caractéristiques calculées à partir du modèle de dérive diffusion en l'absence de pièges (figure 1.42). Simulations et caractéristiques expérimentales diffèrent fortement :

- La dépendance en champ du photocourant est plus importante expérimentalement (figure 1.42.a et .b).
- La tension de circuit ouvert V_{CO} et le courant de court circuit J_{CC} sont dégradés expérimentalement (figure 1.42.a et .b).
- Le courant de fuite dans l'obscurité en régime inverse est plus important expérimentalement (figure 1.42.a).
- L'efficacité quantique expérimentale est dégradée d'un facteur 8 avec la simulation.

Le décalage important entre les résultats de modélisation et les caractéristiques expérimentales suggère qu'un mécanisme de perte dominant dans

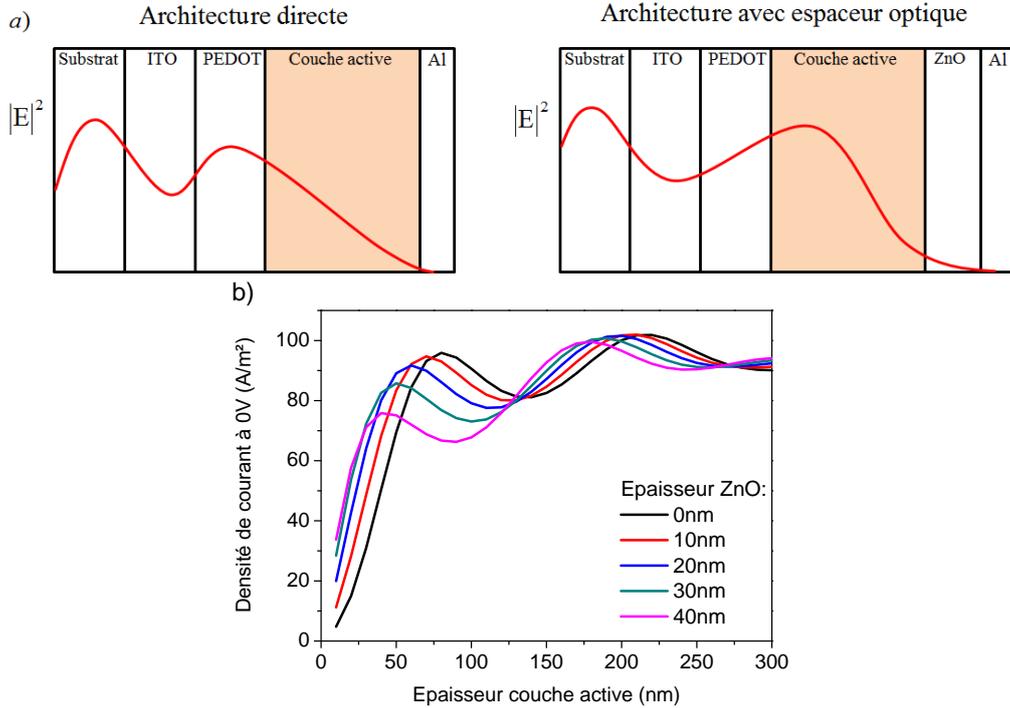


FIGURE 1.41 – a) Illustration du changement de la distribution spatiale du champ électrique après insertion d'un espaceur optique. b) Simulation numérique de la densité de courant d'une structure directe sous éclairage AM 1.5 en fonction de l'épaisseur de la couche active pour deux polarisation différentes à 0 V et -2 V avec les paramètres donnés en figure 1.35.

les photodiodes organiques n'est pas pris en compte dans le modèle numérique. Pourtant, le modèle d'Onsager Braun et les recombinaisons de Langevin ont été implémentées dans le modèle. Dernier mécanisme à n'avoir pas été pris en compte dans le modèle, les pertes par recombinaisons assistées par les états de gap, ignorées le plus souvent dans les travaux antérieurs, de modélisation de la photodiode organique. Ce mécanisme décrit par Street *et al* [Street 2012b] comme le mécanisme dominant dans les photodiodes organiques est étudié dans la suite de ce manuscrit. La fin de ce chapitre introduit le concept de piège dans les photodiodes organiques.

5 Introduction de la problématique des pièges

5.1 Les différents types de pièges

Dans un semiconducteur organique, des états d'énergie dans le gap peuvent être présents. Ces états ont pour origine des défauts, des impuretés ou encore du désordre dans l'organisation des chaînes de polymères. Ces états capturent et ré-émettent des charges avec une certaine probabilité.

Suivant la position en énergie du piège dans le gap, l'impact sur les porteurs libres est différent :

5. Introduction de la problématique des pièges

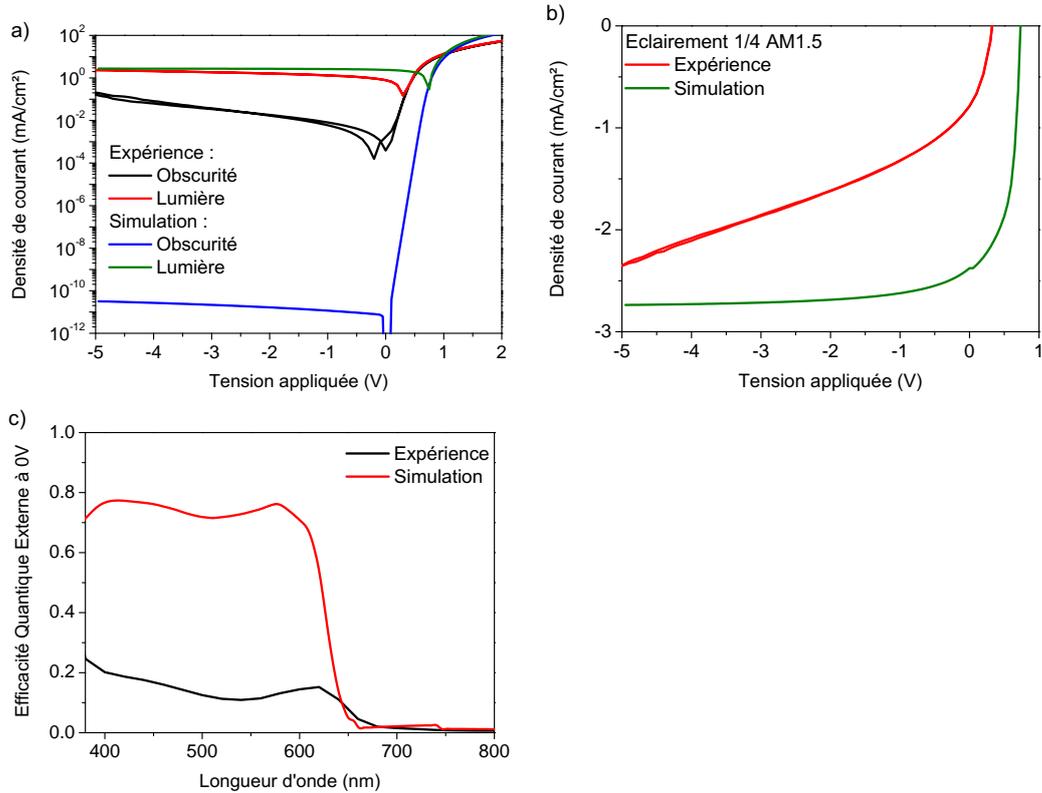


FIGURE 1.42 – Comparaison des caractéristiques courant-tension d’une cellule fabriquée au laboratoire à base de P3HT:PC₆₀BM et la simulation numérique correspondante en l’absence de pièges : a) densité de courant sous lumière et dans l’obscurité en échelle semi-log b) densité de courant sous lumière en échelle linéaire ainsi que de l’EQE à 0V c).

1. Pièges profonds : une fois qu’une charge libre est capturée par l’état de gap, elle est immobile et ne contribue plus au courant de la photodiode. Étant immobile, la charge a également une probabilité importante de recombiner avec un porteur de charge opposée.
2. Queues de bande ou états peu profonds : la charge capturée a une probabilité plus grande de sortir du piège que de recombiner avec une charge opposée. Ces états entravent le transport, d’une part en capturant des charges, d’autre part en rayonnant un champ électrique. Ils peuvent affecter ainsi la mobilité effective des charges.

Ces différents états sont illustrés dans le schéma de la figure 1.43. Nous verrons qu’un troisième type d’état de gap existe qui est le dopage.

Dans le silicium amorphe, on considère généralement qu’il existe deux types de pièges [Willemen 1998] : les pièges accepteurs et les pièges donneurs. Un piège accepteur est un piège chargé par capture d’un électron. Un piège donneur est un piège chargé par émission d’un électron. On dit d’un piège qu’il est chargé lorsqu’il rayonne un champ électrique. Ainsi, un nombre suffisamment important de pièges chargés peut modifier le profil en

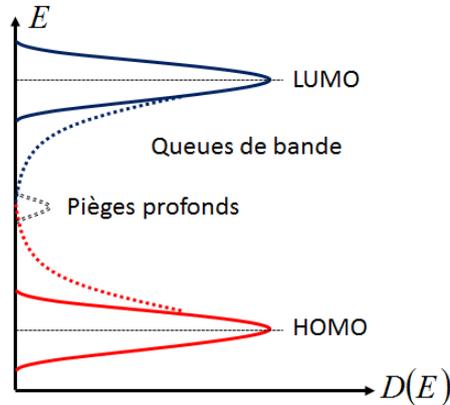


FIGURE 1.43 – Modèle simplifié illustrant les queues de bande et les pièges profonds dans un semiconducteur organique.

champ électrique dans la couche active. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre.

5.1.1 Pièges profonds

Lorsque ces états sont localisés au milieu du gap, le temps de relaxation de la charge capturée dans le piège est très lent (\sim ms) comparativement au temps de collection moyen d'une charge (μ s). En milieu de gap, les probabilités de captures entre électrons et trous sont similaires. La probabilité que les paires électron-trou s'y recombinent est alors très importante. Les états de milieu de gap peuvent donc impacter fortement les performances des photodiodes organiques.

Ces états ont comme possible origine des ruptures de chaînes par exposition sous lumière, par photo-oxydation [Pacios 2006], ou induites par radiation X [Street 2012a] voire par recuit thermique [Street 2012b]. Ils sont souvent considérés comme irréversibles du fait de la modification chimique de la chaîne de polymère.

Les impuretés dont les niveaux d'énergie sont favorables à la capture de charges libres peuvent également jouer le rôle de centre recombinant pour les paires électron-trou. On notera l'étude du PC₈₄BM ayant une LUMO 0,35 eV plus basse que le PC₆₀BM qui recombine fortement les charges quand ce fullerène est introduit dans un mélange polymère:PC₆₀BM [Cowan 2011a].

Les résidus métalliques utilisés dans la synthèse des polymères peuvent également jouer le rôle de pièges profonds comme nous l'étudierons dans le cadre du chapitre 3 sur les pièges profonds.

5.1.2 Queues de bande

Le caractère amorphe ou partiellement cristallin des polymères résulte en un transport de charges moins efficace que dans les semiconducteurs inorganiques. Le désordre des chaînes est à l'origine de queues de bande qui s'étendent dans le gap du polymère.

5. Introduction de la problématique des pièges

Leur principal effet est une diminution de la mobilité effective des charges à cause d'un mécanisme de capture et de ré-émission qui ralentit le temps moyen de collection des charges libres [Street 2005a]. Cette dispersion du transport peut être caractérisée par des mesures transitoires de photocourant [Street 2011a].

On notera par ailleurs que les queues de bande peuvent également être présentes dans les polymères cristallins tels que le P3HT. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'un désordre dans l'empilement des chaînes par interaction π en est l'origine.

5.1.3 Dopage

Le dopage est un cas particulier d'état de gap. Son niveau d'énergie peut se situer à proximité des bandes de transport comme dans les semiconducteurs inorganiques, mais aussi au milieu du gap quand ce dernier est assisté par lumière. On considère que le dopage a un niveau d'énergie discret provenant d'une espèce chimique et qu'il ne se présente donc pas sous la forme de distribution en queues de bande. Le dopage des semiconducteurs organiques a été introduit pour améliorer les performances des photodiodes organiques en adressant différents problèmes :

- Augmenter la conductivité des semiconducteurs organiques [Zhang 2013].
- Améliorer le transport des charges par passivation des queues de bande [Deschler 2011, Olthof 2012].
- Passiver les pièges profonds pour réduire les recombinaisons assistées par pièges [Zhang 2010].
- Adapter le travail de sortie du contact métal-semiconducteur par dopage local du semiconducteur à l'interface du contact [Dai 2013].

Il existe deux types de dopage dans les semiconducteurs organiques qui sont résumés en figure 1.44 :

1. Dopage par transfert de charge entre un polymère et le dopant. Ce transfert de charge est direct, on parle de dopage moléculaire. Le dopant a un niveau d'énergie à proximité de la bande de transport à doper ou de l'état de gap à passiver (figure 1.44.a et .b).
2. Dopage assisté par lumière. Le principe repose sur deux transferts de charges, le premier de la HOMO à la LUMO du polymère par absorption d'un photon puis le deuxième transfert entre une des deux charges libres et le dopant (figure 1.44.c). C'est un dopage assisté par lumière qui est propre au polymère absorbant.

Pour un dopage de type P, le niveau accepteur du dopant doit être situé en dessous de la HOMO du polymère alors que pour un dopage de type N, le niveau donneur du dopant doit être situé au dessus de la LUMO du polymère. Le dopage est effectif par ionisation du dopant.

Un des dopants de type P le plus utilisé est le 2,3,5,6-tétrafluoro-7,7,8,8-tétra cyano quinodiméthane (F4TCNQ) [Deschler 2011, Zhang 2013] dont la LUMO est à 5,2 eV. Le transfert d'électrons de la HOMO du polymère à la LUMO du dopant sera effectif pour tout polymère ayant une HOMO au dessus de 5,2 eV comme illustré sur la figure 1.45. La concentration en trous est ainsi augmentée. Les électrons présents dans la queue de

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

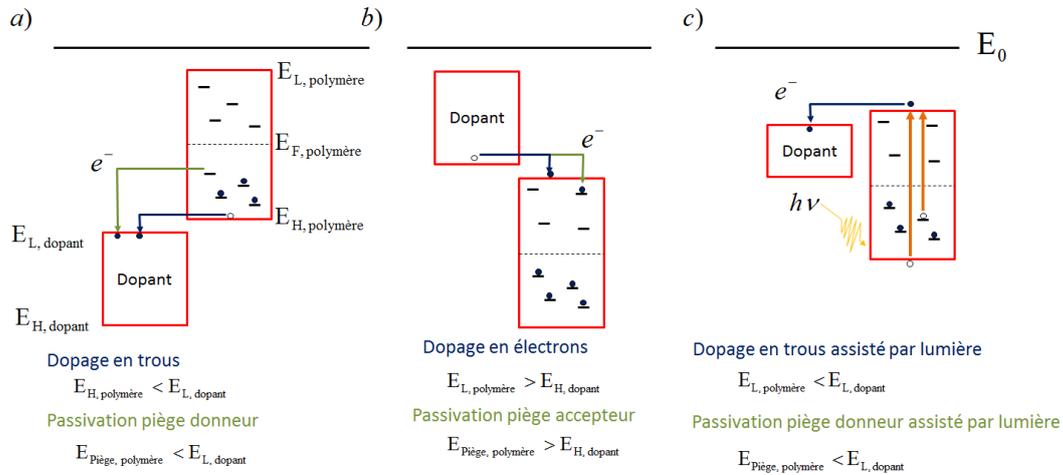


FIGURE 1.44 – Illustration des différents type de dopage dans les semiconducteurs organiques : a) dopage en trous de la HOMO et passivation des pièges donneur, b) dopage en électrons de la LUMO et passivation des pièges accepteur et c) dopage en trous assisté par lumière.

bande de type donneur du polymère seront également transférés à la LUMO du dopant : les états de gap sont passivés. La compétition entre amélioration de la conductivité et passivation des états de gap sera étudiée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

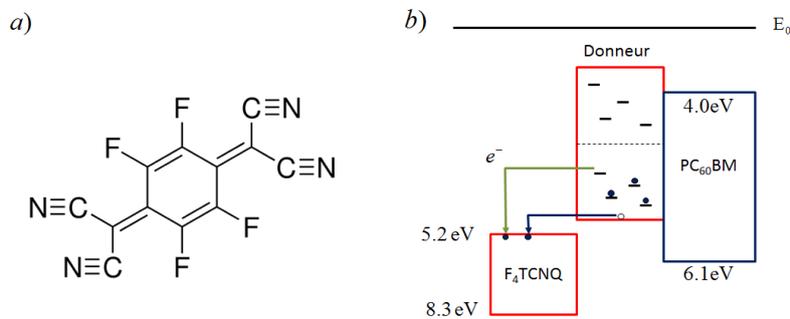


FIGURE 1.45 – a) Schéma du dopant F4TCNQ b) Principe du fonctionnement du dopage de type P avec le F4TCNQ

L'oxygène est souvent décrit dans la littérature comme un dopant de type P assisté par lumière. Récemment il a été montré que l'oxygène est un piège accepteur non recombinant dont le potentiel d'oxydation est de 3,75 eV [Nicolai 2012]. Son niveau d'énergie est trop haut pour doper en trous la plus part des polymères. Ceci étant, dans le cas de l'absorption d'un photon, une transition d'un électron de la HOMO vers la LUMO du polymère étant effective, si la LUMO du polymère se situe au dessus de 3,75 eV, la molécule d'oxygène peut alors capturer l'électron de la paire électron-trou. Le trou restant augmente la concentration en trous du polymère : ainsi l'oxygène peut être considéré comme un dopant de type P. Nous reviendrons sur ce point dans le dernier chapitre. En

5. Introduction de la problématique des pièges

effet, la notion de dopage pour décrire la capture d'électrons par un état de gap (oxygène dans ce cas) comme il est couramment reporté dans la littérature semble de notre point de vue abusive.

5.2 Pertes par recombinaison dans les semiconducteurs organiques

La compréhension des mécanismes de pertes limitant les performances des photodiodes organiques a été permise par l'élaboration de modèles physiques très souvent inspirés des travaux sur le silicium amorphe menés dans les années 70-80 [Mott 1975, Street 2005b].

Les mécanismes de recombinaisons qui sont pris en compte dans le modèle sont les recombinaisons de Langevin et les recombinaisons assistées par pièges. Dans le modèle, on distingue les recombinaisons dites géminées (électron et trou provenant de la même paire polaronique) des recombinaisons non géminées (électron et trou provenant de paires polaroniques différentes). Dans le cas des recombinaisons de Langevin, cela reviendra à compter deux fois le terme de recombinaisons de Langevin.

* **Le modèle de Langevin** a été introduit en 2005 par Koster *et al* [Koster 2005b], historiquement afin de modéliser la dépendance en champ du photocourant. Ce mécanisme de perte par **recombinaison bande à bande** (figure 1.47.b) est décrit par le formalisme suivant :

$$R_L = \gamma_L (n \cdot p - n_i^2) \quad (1.24)$$

Avec γ_L le pré-facteur de Langevin donné par

$$\gamma_L = \frac{q(\mu_e + \mu_h)}{\varepsilon} \quad (1.25)$$

Dans cette équation, n et p sont les concentrations en électrons et en trous dans le semiconducteur, n_i la concentration intrinsèque de charge, μ_e et μ_h la mobilité des porteurs libres, q la charge élémentaire et ε la constante diélectrique. La concentration intrinsèque de charge est définie par :

$$n_i = \sqrt{N_H N_L} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1.26)$$

Avec $N_{H,L}$ la densité d'états des bandes HOMO et LUMO, E_g le gap du semiconducteur virtuel, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Par la suite Koster *et al* ont publié deux études supplémentaires dans lesquelles le modèle du pré-facteur de Langevin est modifié pour modéliser au mieux les mesures expérimentales [Koster 2006a, Koster 2011].

* Le terme de Langevin est compté deux fois dans le modèle, le premier pour les recombinaisons géminées et le deuxième pour les recombinaisons non géminées. Pour cela, l'équation de continuité a été modifiée [Koster 2005b] en tenant compte de la probabilité de dissociation des paires polaroniques introduit par Mihailetschi *et al* [Mihailetschi 2004]. Ce modèle est le **modèle d'Onsager Braun**. La probabilité P de dissociation de la paire polaronique en charges libres est décrite par la constante de temps de dissociation k_{diss}

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

et la constante de temps k_f de décroissance de la paire polaronique en état fondamental :

$$P = \frac{k_{diss}}{k_f + k_{diss}} \quad (1.27)$$

Avec,

$$k_{diss} = \frac{3q \frac{\mu_p + \mu_e}{2}}{4\pi\epsilon a^3} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \left(1 + b + \frac{b^2}{3}\right) \quad (1.28)$$

et,

$$b = \frac{q^3 E}{8\pi\epsilon k_B^2 T^2} \quad (1.29)$$

Dans cette équation, q représente la charge élémentaire, $\mu_{e,p}$ la mobilité des charges, ϵ la constante diélectrique, a la distance électron-trou de la paire polaronique, E_B l'énergie de liaison de la paire, k_B la constante de Boltzmann, T la température et E le champ électrique dans l'hétérojonction.

L'équation de continuité est alors modifiée par la relation suivante :

$$-\frac{1}{q} \operatorname{div}(\vec{J}_n) = P \cdot G + P \cdot R_L - R_L - R_{SRH} \quad (1.30)$$

Avec q la charge élémentaire, \vec{J}_n le flux surfacique d'électron, P la probabilité de dissociation de la paire polaronique, G le taux de génération de paires électron-trou, R_L le taux de recombinaisons de Langevin et R_{SRH} le taux de recombinaisons assistées par pièges.

Ce modèle introduit par Koster *et al* [Koster 2005b] suppose que les recombinaisons de Langevin ne conduisent pas systématiquement à la perte d'une paire électron-trou. En effet, lors des recombinaisons bande à bande, une paire polaronique se forme dans un premier temps qui traduit l'interaction coulombienne entre un électron et un trou, libres dans le semiconducteur. Cette paire a alors une certaine probabilité de se dissocier d'après le modèle d'Onsager Braun. Ainsi le terme R_L représente les recombinaisons de Langevin des paires non géminées et le terme $P \cdot R_L$ représente les paires géminées formées lors du processus de recombinaison bande à bande mais qui ont pu se dissocier avant recombinaison effective de la paire.

* Le terme de génération G est modifié par $P \cdot G$ tenant compte de **la probabilité de dissociation des paires polaroniques** [Koster 2005b]. Ce modèle de perte est le mécanisme de pertes dominant pour les photodiodes organiques optimisées, ayant peu de pertes électriques (figure 1.47.a). Les deux principales variables du modèle de dissociation des paires polaroniques sont la distance électron-trou de la paire a déterminée à 1,3 nm, et l'énergie de liaison de la paire E_B . La probabilité de dissociation augmente lorsque la distance a augmente et l'énergie de liaison E_B diminue. Ce mécanisme introduit une dégradation du facteur de forme du courant d'illumination en régime direct.

* **Le modèle de recombinaisons assistées par pièges** (figure 1.47.c) est introduit en 2010 par les travaux théoriques de Giebink *et al* [Giebink 2010b, Giebink 2010a] et la confirmation expérimentale de Street *et al* [Street 2010b]. Ces recombinaisons ont lieu à

5. Introduction de la problématique des pièges

l'interface de l'hétérojonction volumique et sont un mécanisme de pertes dominant dans les photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM et PBDTTT-C:PC₇₀BM.

Ce mécanisme de pertes n'est pas nouveau : en silicium cristallin, ce sont les états de surface ; en silicium amorphe, les liaisons pendantes ; et en polycristallin, les joints de grains. Ceci étant, l'introduction de ce mécanisme a été source de débats [Deibel 2010, Street 2010a] mais de nombreuses caractérisations ont confirmé la présence de ces états de gap dans les semiconducteurs organiques [Kawano 2009, Street 2011b, MacKenzie 2013].

Le formalisme de recombinaisons assistées par pièges est décrit par le modèle Shockley Read Hall (SRH) [Shockley 1952, Hall 1952]. Il a été utilisé dans la modélisation des photodiodes organiques dès 2007 [Mandoc 2007b]. Il décrit le processus de capture de charges dans un piège conduisant à la recombinaison d'une paire électron-trou. Quatre processus sont possibles dans un piège comme illustré sur la figure 1.46 :

1. La capture d'un électron de la bande LUMO dans un piège non occupé. Le piège devient occupé par un électron.
2. La capture d'un trou de la bande HOMO par un piège occupé par un électron. Le piège devient libre.
3. L'émission d'un trou vers la bande HOMO. Le piège devient occupé par un électron.
4. L'émission d'un électron vers la bande LUMO. Le piège devient libre.

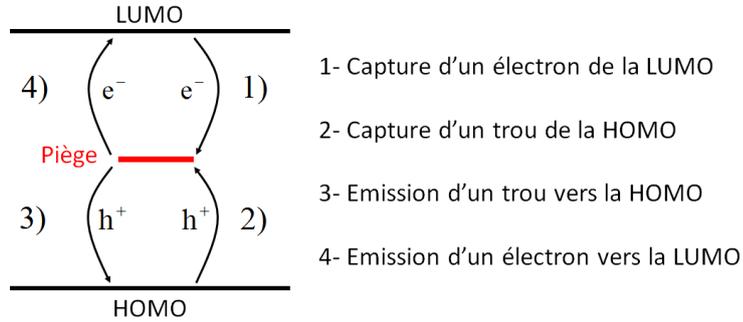


FIGURE 1.46 – Illustration des processus de capture et d'émission de charges par un état de gap, décrits par le formalisme de Shockley Read Hall.

La dynamique de ces processus est décrite par le taux de capture C_c et le taux d'émission C_e en électrons et en trous ainsi que la probabilité qu'un piège soit occupé f_t . A l'équilibre, les taux de capture et d'émission seront considérés comme égaux. Le taux de recombinaison assisté par piège est donné alors par :

$$R_{SRH} = N_t \frac{n \cdot p - n_i^2}{\frac{1}{C_{c,p}} \cdot (n + n_f) + \frac{1}{C_{c,n}} \cdot (p + p_f)} \quad (1.31)$$

Avec N_t la concentration en pièges, n et p les concentrations en porteurs libres à l'équilibre, $C_{c,n}$ et $C_{c,p}$ le taux de capture en électrons et en trous des pièges respectivement, n_f et

Chapitre 1. Principes de base de la fabrication et du fonctionnement des photodiodes organiques imprimées

p_f la concentration en électrons et trous définis par :

$$n_f = N_L \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_{LUMO}}{k_B T}\right) \quad (1.32)$$

$$p_f = N_H \cdot \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E_t}{k_B T}\right) \quad (1.33)$$

Avec N_L la densité d'états de la bande LUMO, N_H la densité d'états de la bande HOMO, E_{LUMO} le niveau d'énergie de la LUMO, E_{HOMO} le niveau d'énergie de la HOMO, E_t le niveau d'énergie du piège, k_B la constante de Boltzmann et T la température. n_f et p_f sont deux quantités définies pour alléger les relations définies au dessus.

La probabilité f_t qu'un électron occupe un piège d'une profondeur en énergie E_t est donnée par la relation suivante :

$$f_t = \frac{C_{c,n}n + C_{c,p}p_f}{C_{c,n}(n + n_f) + C_{c,p}(p + p_f)} \quad (1.34)$$

Les différents mécanismes de recombinaisons sont résumés dans la figure 1.47.

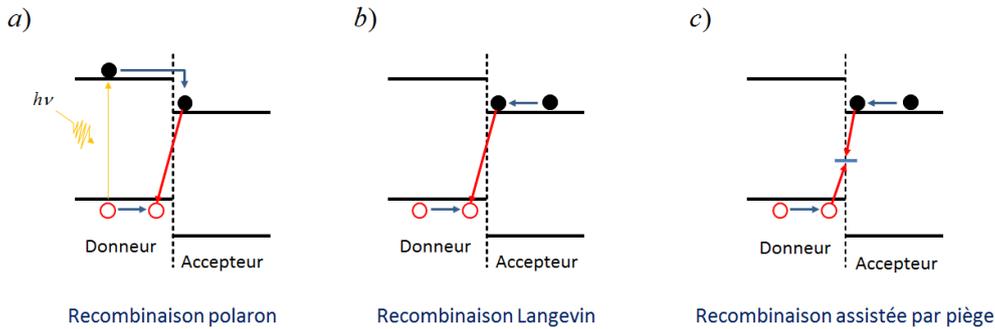


FIGURE 1.47 – Schéma des trois mécanismes de recombinaisons importants dans les photodiodes organiques : a) recombinaisons géminées des paires polaroniques, b) recombinaisons de Langevin, c) recombinaisons assistées par pièges.

Queues de bande, pièges profonds et dopage seront étudiés dans ce manuscrit de thèse afin d'identifier et quantifier leur impact sur les performances des photodiodes organiques. Ce premier chapitre a constitué une base solide pour comprendre en détails le fonctionnement de la photodiode organique. Les états de gaps ont été introduits en fin de chapitre et les notions élémentaires à leur compréhension ont été énoncées. La suite de ce manuscrit porte sur la mise en évidence des queues de bande dans un polymère modèle et leur impact sur les performances des photodiodes organiques. Le polymère modèle choisi est le P3HT. Cette première étude montrera que ces queues de bande sont étroitement liées à l'organisation des chaînes de polymère dans l'hétérojonction volumique.

Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Sommaire

1	Identification et caractérisation des queues de bande	57
1.1	Queues de bande d'états accepteurs et d'états donneurs	60
1.2	Caractérisation des queues de bande	61
1.3	Modélisation numérique des queues de bande	71
2	Étude du recuit sur des mélanges P3HT :PC₆₀BM	76
2.1	Lien entre morphologie et pièges	76
2.2	Échantillons et protocole expérimental	77
2.3	Caractérisation physique de la morphologie et du transport de charges	79
2.4	Caractérisations électriques et optiques des échantillons	88
2.5	Origine physique de la diminution des pièges au cours du recuit thermique	97
2.6	Modélisation du transport et simulations des caractéristiques des photodiodes organiques	105
3	Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande	117
3.1	Étude morphologique de la couche active	118
3.2	Caractérisation des états de gap en fonction des additifs	120
4	Conclusion et ouverture critique	126

1 Identification et caractérisation des queues de bande

Historiquement, les états de gap souvent distribués sous la forme de queues de bande ont été très étudiés dans le silicium amorphe. Il a été montré qu'une différence fondamentale entre un réseau de silicium cristallin et un réseau de silicium amorphe réside à la frontière des bandes de transport et de la bande interdite. Le désordre des atomes dans le silicium amorphe conduit à l'apparition de queues de bande constituées d'états localisés qui s'étendent à l'intérieur du gap à partir du bord des bandes de transport [Tiedje 1981a]. Les queues de bande ont la particularité d'être distribuées exponentiellement avec l'énergie et de façon décroissantes dans la bande interdite. La largeur de cette

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

distribution d'états de gap dépend étroitement du degré de désordre dans le matériau [Willemen 1998] (illustré en figure 2.1).

Ces queues de bande ont deux conséquences importantes pour les propriétés électriques du matériau semiconducteur. Ces états de queues de bande sont à l'origine d'une part, d'une plus faible mobilité apparente des charges, et d'autre part, à l'origine de recombinaisons assistées par pièges dont le taux de recombinaisons est décrit par le formalisme de Shockley Read Hall (SRH) [Street 1981, Tiedje 1982]. Il a été établi par la modélisation de ces états, que les recombinaisons SRH sont en mesure d'impacter fortement les performances des photodiodes [Sakata 1985] ou des transistors [Gudem 1995] à base de silicium amorphe.

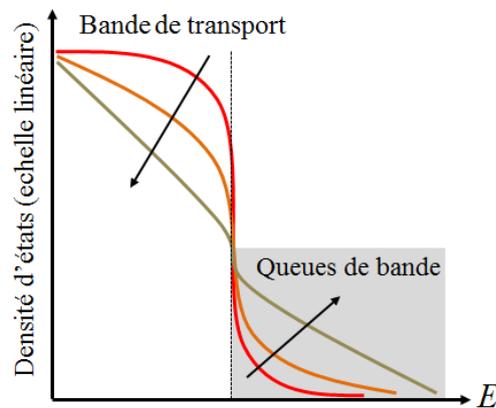


FIGURE 2.1 – Impact du désordre morphologique sur la distribution gaussienne de la bande de transport et la distribution exponentielle de la queue de bande (courbe rouge, faible désordre à mauve, désordre important) [Dou 2013].

Le caractère désordonné des chaînes de polymères dans une couche organique laisse supposer que ces queues de bandes sont également présentes dans la bande interdite des polymères π conjugués. Des mesures optiques sur les polymères et les fullerènes, constitutifs de la couche active, ont révélé la présence de transitions optiques pour des énergies de photons inférieures à leur gap optique respectif [Goris 2006, Vandewal 2010, Lee 2010]. La comparaison des spectres d'absorption entre les matériaux seuls (PPV, P3HT et PC₆₀BM) et les mélanges donneur:accepteur (P3HT:PC₆₀BM et PPV:PC₆₀BM) montrent que les queues de bande sont beaucoup plus étendues dans le cas des mélanges comparativement aux matériaux seuls [Goris 2006]. Cette observation suggère donc que le caractère désordonné de la morphologie des mélanges donneur:accepteur serait à l'origine de queues de bande étendues.

Ces travaux ont par ailleurs été confirmés par des mesures de DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) [Neugebauer 2012] et de TSC (Thermally Stimulated Current) [Schafferhans 2010]. De plus, des caractérisations de spectroscopie d'impédance sur des photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM ont également été étudiées [Khelifi 2011, Walter 1996]. Les mesures effectuées ont confirmé la présence de ces mêmes distributions de queues de bande dans le gap.

1. Identification et caractérisation des queues de bande

Alors que la présence d'états de gap dans les polymères semiconducteurs a été caractérisée dès 2006 par des mesures d'absorption [Goris 2006], leur caractère recombinant n'a en réalité été reporté, à notre connaissance, qu'à partir de 2010 avec les travaux de Street *et al* [Street 2010b]. **Dans cette étude, des recombinaisons au sein de l'hétérojonction volumique via ces états est analysée grâce à des mesures en réponses spectrales.** La dépendance en température des caractéristiques courant-tension et la linéarité du photocourant avec la puissance lumineuse incidente suggèrent d'après les auteurs qu'un mécanisme de recombinaisons de type monomoléculaire est le mécanisme de pertes électriques dominant dans les photodiodes organiques à base de PCDTBT:PC₇₀BM. La caractérisation en réponse spectrale confirmant la présence de queues de bande dans le gap, les recombinaisons assistées par pièges ont ainsi été déduites de ces trois caractérisations. **Cependant, aucune modélisation n'est venue confirmer le lien entre l'amplitude des queues de bande, présentent dans le gap, et les caractéristiques électro-optiques des photodiodes organiques.**

Auparavant, les recombinaisons bimoléculaires de type Langevin ont généralement été considérées comme le seul et unique mécanisme de recombinaisons présent dans les couches actives des photodiodes organiques [Pivrikas 2005, Koster 2005b, Koster 2006b, Koster 2006a, Koster 2011, Deibel 2008]. Dans ces études, les performances de cellules solaires optimisées, ayant peu de pertes électriques, ont ainsi pu être correctement modélisées en tenant compte uniquement des recombinaisons de type Langevin dans un modèle de transport unidimensionnel en dérive diffusion. A ce jour, l'étude la plus avancée a été reportée par le groupe de Alam *et al*. Leur travaux portent sur la modélisation de l'hétérojonction volumique et de son évolution au cours du recuit thermique [Ray 2012, Ray 2011b]. L'évolution des performances des photodiodes organiques au cours du recuit sont alors simulées en tenant compte des recombinaisons de Langevin. Une morphologie optimale est alors déduite de ces simulations.

Par la suite, le caractère recombinant des états de queues de bande a été clairement établi grâce à des mesures transitoires en photo-conductivité [Street 2011b]. Cette même technique avait été utilisée dans le silicium amorphe afin de caractériser électriquement les queues de bande [Tiedje 1981b]. Elle consiste à générer des charges en excès dans le semiconducteur à l'aide d'une courte impulsion lumineuse et de mesurer le courant transitoire correspondant à la collection de ces charges photogénérées. Les données en figure 2.2 indiquent que le courant décroît au cours du temps selon une loi en puissance. Ce résultat serait caractéristique du caractère dispersif du transport des charges à cause de la présence d'une queue de bande exponentielle dans le gap du matériau [Scher 1975]. Nous verrons par ailleurs dans la partie 1.2.2 que le paramètre α de la mesure transitoire est directement reliée à la largeur de la distribution des queues de bande.

Il apparaît que ces queues de bande caractérisent à la fois les polymères amorphes tel que le PCDTBT et les polymères semi-cristallins tel que le P3HT [Street 2012b, Beiley 2011]. Dans le cas de polymères amorphes, les queues de bande ont probablement pour origine le désordre moléculaire global des chaînes de polymère. Les états localisés défavorables au transport des charges correspondent alors à un état de gap au lieu de contribuer au transport des charges dans les bandes HOMO ou LUMO. Dans le cas des polymères cristallins, des simulations numériques ont en effet confirmé que le désordre

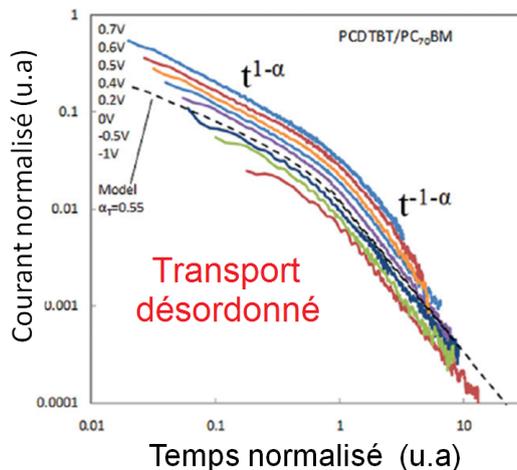


FIGURE 2.2 – Données de mesure transitoire en photo-conductivité d’une couche à base de PCDTBT:PC₇₀BM. Les données ont été extraites de la revue [Dou 2013] venant de l’étude [Street 2011b].

morphologique dans l’empilement des chaînes assuré par les interactions des orbitales π , pourrait être à l’origine de queues de bande [Rivnay 2011]. Cette étude a pu corrélérer le désordre dans l’empilement des orbitales π du PBTTT, caractérisé par diffraction de rayons X sous angle rasant, avec la distribution de queues de bande déterminée par mesure de mobilité en fonction de la température [Wang 2010]. Les queues de bande sont donc également une caractéristique des polymères semi-cristallins même si le caractère désordonné semble moins évident que dans les polymères amorphes.

Une étude sur la modélisation des queues de bande, prise en compte dans un modèle unidimensionnel basé sur un transport par dérive diffusion, a permis de reproduire de façon satisfaisante les caractéristiques courant-tension sous lumière et dans l’obscurité d’une photodiode organique à base de P3HT:PC₆₀BM [Kirchartz 2011]. Cette étude a montré qu’une différence fondamentale entre recombinaisons de type Langevin et les recombinaisons assistées par pièges dans les queues de bande réside au niveau du courant d’injection de la diode. Ce courant d’injection est fortement impacté dans le cas où les queues de bande sont présentes alors que dans le cas des recombinaisons bimoléculaires de type Langevin, le courant d’injection n’est pas impacté. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 1.2.4. **En revanche, le lien entre la morphologie de l’hétérojonction volumique où les recombinaisons seraient localisées à l’interface polymère:fullerène, les états de gap et les performances des OPD restent encore à élucider.**

1.1 Queues de bande d’états accepteurs et d’états donneurs

Deux queues de bande sont présentes dans les polymères : une côté HOMO et l’autre côté LUMO. Il a été montré que ces états de queue de bande ont une distribution qui

1. Identification et caractérisation des queues de bande

décroit exponentiellement depuis le bord des bandes de transport jusqu'au milieu du gap [Street 2011b] (figure 2.3).

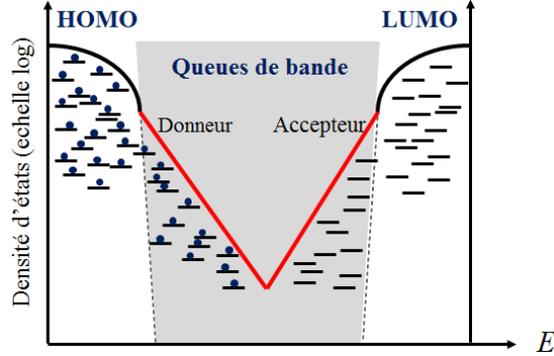


FIGURE 2.3 – Illustration du modèle de queues de bande dans le gap des polymères : queues de bande des états donneurs et accepteurs dans la bande interdite à l'équilibre.

L'équation de ces deux distributions est donnée par :

$$N_{T,HOMO}(E) = N_{0,H} \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E}{E_{0,H}}\right) \quad (2.1)$$

$$N_{T,LUMO}(E) = N_{0,L} \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E}{E_{0,L}}\right) \quad (2.2)$$

Dans cette équation, E est la position en énergie du piège dans la gap, E_{HOMO} et E_{LUMO} la position énergétique des bandes de transport, $N_{0,H}$ et $N_{0,L}$ les concentrations d'états des queues de bande à l'interface bande de transport - états de gap, $E_{0,H}$ et $E_{0,L}$ les énergies caractéristiques des distributions exponentielles des queues de bande au niveau de la HOMO et de la LUMO respectivement. **Par la suite, les queues de bande dont la distribution est exponentielle décroissante dans le gap du polymère, sera décrite par le coefficient E_0 . En échelle logarithmique, $1/E_0$ est le coefficient linéaire de la distribution.**

A l'équilibre thermodynamique, l'ensemble des états de gap sont neutres. Les pièges situés entre la HOMO et le niveau de Fermi sont occupés par un électron à l'équilibre : ce sont des états de gap de type donneurs car neutres quand ils sont occupés. Les pièges situés entre la LUMO et le niveau de Fermi sont vides à l'équilibre : ce sont des états de gap de type accepteurs car neutres quand ils sont vides. Ces hypothèses s'inspirent des travaux effectués sur le silicium amorphe [Willemen 1998].

1.2 Caractérisation des queues de bande

Différents moyens de caractérisations électriques ont été mis en place au cours de cette thèse, afin d'identifier et de quantifier les concentrations de pièges dans un mélange polymère:fullerène. De nombreuses caractérisations notamment en transitoire ou en température ont été utilisées dans l'identification des queues de bande comme décrit en

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

introduction de ce chapitre. Toutes ces techniques sont rigoureusement détaillées dans [Carr 2013]. Les techniques existantes mais non mises en oeuvre dans ce manuscrit sont : la DLTS, la TSC, le CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage), la spectroscopie d'impédance pour les techniques les plus citées dans la littérature. Par la suite, seules les caractérisations utilisées dans ce chapitre seront ici abordées.

1.2.1 Réponse spectrale dans l'absorption sous le gap

La réponse spectrale est une mesure d'efficacité quantique étendue au delà du gap optique du polymère afin d'y déterminer la présence d'états de gap et de les quantifier en mesurant le courant électrique aux contacts de la photodiode organique [Street 2010b]. La réponse spectrale est une mesure d'efficacité quantique externe avec une visualisation en échelle logarithmique. Sans états de gap dans la bande interdite, un photon d'énergie plus faible que le gap optique n'est pas absorbé. En revanche, en présence d'états de gap, ces transitions sont permises car la différence d'énergie entre les états des bandes de transport et le niveau du piège est plus faible que le gap optique. La présence de pièges peut être ainsi mesurée par excitation optique en créant des transitions entre ces états et la bande HOMO ou LUMO puis en mesurant le photocourant résultant de ces transitions optiques.

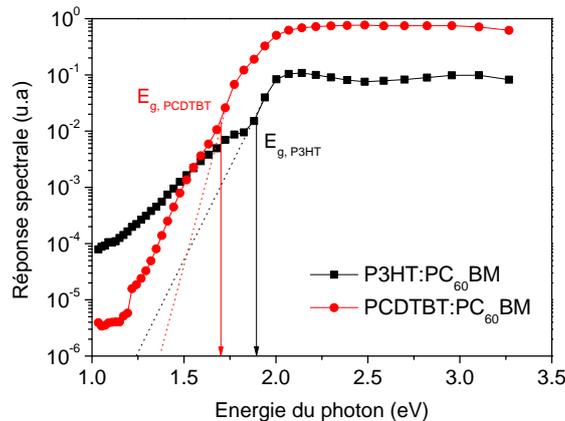


FIGURE 2.4 – Mesure de réponse spectrale de photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM et de PCDTBT:PC₆₀BM respectivement. En pointillé est indiquée une estimation des gap électriques de l'hétérojonction volumique et les flèches indiquent la position du gap optique des polymères.

Un exemple de mesure de réponse spectrale sur des photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM et de PCDTBT:PC₇₀BM respectivement est en figure 2.4. Ces deux polymères ont la particularité d'avoir des queues de bande dans leur bande interdite [Street 2011b]. On note que pour des énergies de photons supérieures à 1,7 eV pour la photodiode à base de PCDTBT et à 1,8 eV pour la cellule à base de P3HT, la contribution en photocourant du flux de photons incidents est due aux transitions dans le volume. L'absorption des photons est permise par leur énergie plus grande que le gap optique du polymère. En dessous des énergies citées, une contribution supplémentaire apparaît dans

1. Identification et caractérisation des queues de bande

la réponse spectrale. Cette contribution a pour origine les queues de bande dans le polymère dont la distribution exponentielle est mesurée et quantifiée par réponse spectrale.

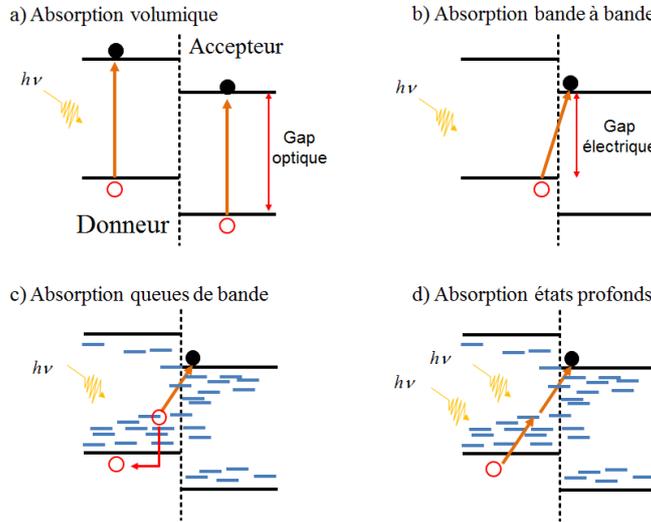


FIGURE 2.5 – Illustration des différentes transitions optiques dans les photodiodes organiques : a) absorption en volume, b) absorption bande à bande, c) absorption dues aux queues de bande d) absorption des états profonds par contribution de plusieurs photons.

Les différentes transitions de l'absorption d'un photon dans un mélange donneur:accepteur sont illustrées en figure 2.5. L'absorption dans le volume du polymère et dans le volume du fullerène est effective pour des énergies de photons supérieures à leur gap optique respectif. Pour des énergies de photons situées entre le gap optique du polymère et le gap électrique du mélange ($E_{gi} = E_{HOMO,polymre} - E_{LUMO,fullerne}$), des transitions entre la HOMO du polymère et la LUMO du fullerène sont permises grâce aux états de transfert localisés au niveau de la LUMO du polymère et aux queues de bande de la HOMO du polymère. En dessous du gap électrique, les charges sont collectées par transition optique directe dans les queues de bande respectives de la HOMO du polymère et de la LUMO du fullerène. Enfin, pour des énergies de photons inférieures à la moitié du gap électrique, les pièges profonds sont sollicités par contribution de plusieurs absorptions optiques.

1.2.2 Spectrométrie de photoémission ultraviolet (UPS) des queues de bande

La technique UPS est classiquement utilisée pour étudier les niveaux d'énergie de la bande HOMO [Guan 2010]. Elle consiste à mesurer le spectre électronique photoémis d'un semi-conducteur après son irradiation par des photons ultraviolets de haute énergie. L'énergie apportée par les photons est suffisante pour extraire les électrons des états occupés (figure 2.6). La chambre UPS est maintenue à température ambiante et sous vide secondaire de $5,0 \times 10^{-9} mbar$. Le rayonnement UV incident est émis par une lampe hélium. Les radiations He1 à 21,22 eV et He2 à 40,81 eV sont celles plus précisément utilisées. L'analyseur est constitué d'un miroir cylindrique double passe (cylindrical mirror analyzer ou CMA) dont la résolution est de 0,15 eV.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

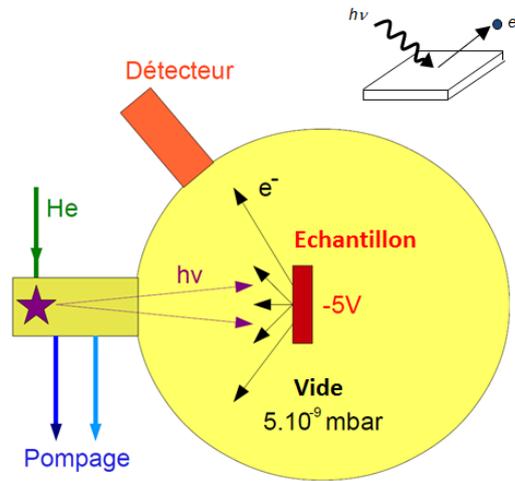


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de la technique de spectrométrie photoélectronique ultraviolette.

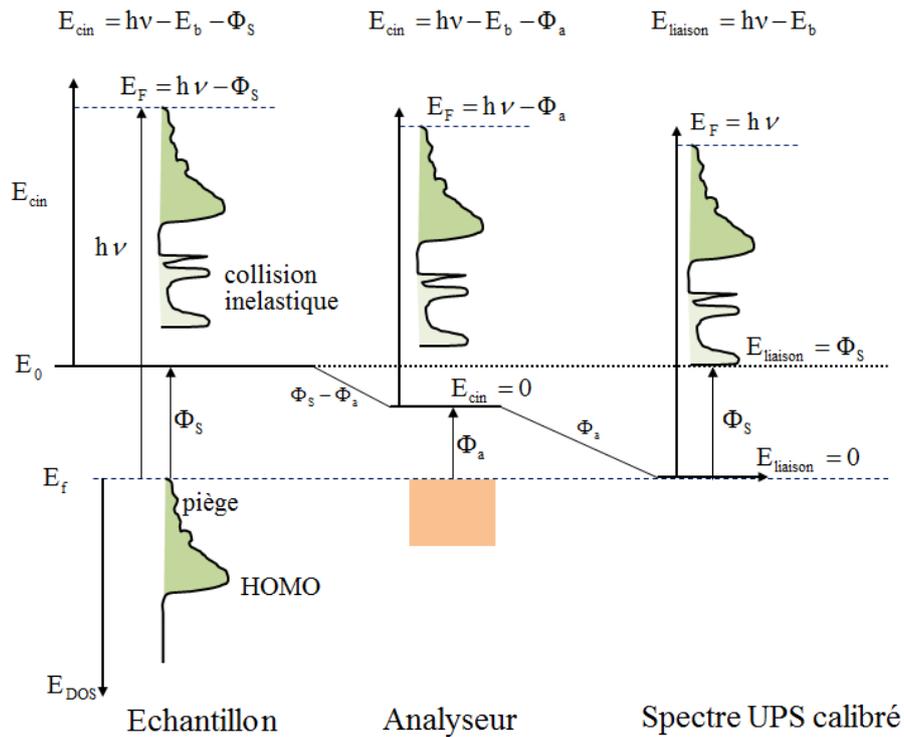


FIGURE 2.7 – Schéma de principe de l'analyse du spectre UPS. Dans le schéma, E_{DOS} l'énergie des états de la HOMO, $E_{liaison}$ l'énergie de liaison, E_f est le niveau de Fermi du semiconducteur analysé, Φ_s l'énergie de ionisation, Φ_a le travail de sortie de l'analyseur métallique, E_{cin} l'énergie cinétique des électrons, $h\nu$ l'énergie du photon UV.

La figure 2.7 représente le schéma de principe de l'analyse du spectre électronique

1. Identification et caractérisation des queues de bande

photoémis par UPS. Les états de la HOMO et les pièges donneurs étant occupés à l'équilibre, leur électrons sont arrachés grâce à l'énergie apportée par les photons incidents. L'électron arraché a une énergie cinétique E_{cin} définie par :

$$E_{cin} = h\nu - E_{DOS} - \Phi_S \quad (2.3)$$

avec $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_{DOS} l'énergie de liaison des électrons provenant de l'échantillon et Φ_S l'énergie de ionisation de l'échantillon.

Les électrons arrachés du semiconducteur sont collectés dans un canal à électrons qui mesure le spectre en fonction de la vitesse cinétique des charges. Le spectre présente un décalage en énergie par rapport au spectre d'émission. Ce décalage est dû à l'alignement des niveaux de Fermi entre le travail de sortie du métal de l'analyseur et le travail de sortie de l'échantillon, soit $\Phi_S - \Phi_a$. Ainsi, l'énergie cinétique des électrons devient $E_{cin} = h\nu - E_{DOS} - \Phi_a$. Le spectre est ensuite corrigé de Φ_a et des effets de distorsion provenant de l'analyseur à électrons par calibration du système avec des métaux nobles. Après correction, l'énergie corrigée des électrons photoémis est appelée énergie de liaison $E_{liaison}$. Sur cet axe, le niveau de Fermi est égal à $h\nu$ l'énergie du photon UV et le premier électron est émis à l'énergie de ionisation Φ_S . Ainsi niveau de Fermi et énergie de ionisation du semiconducteur sont mesurés.

Les queues de bande au voisinage de la HOMO du P3HT seront analysées directement par la technique UPS dans la suite de cette étude. Auparavant l'analyse des queues de bande au voisinage de la bande HOMO du polymère avait été présentée pour des petites molécules de type pentacène [Bussolotti 2013, Sueyoshi 2009].

1.2.3 Mesure transitoire du photocourant ou TOF

La mesure transitoire du photocourant est une technique utilisée pour extraire la mobilité des porteurs et caractériser la dispersion du transport dans une couche organique [Tiwari 2009]. Cette mesure est communément appelée mesure de temps de vol (Time of Flight ou TOF).

La technique TOF consiste à illuminer une photodiode organique, à l'aide d'un laser nano-pulsé, afin d'y générer des charges qui sont ensuite collectées. En illuminant du côté de l'anode, la mesure transitoire du photocourant caractérise le transport des électrons qui sont collectés par la cathode, les trous étant directement collectés par l'anode. Inversement la mobilité des trous est déterminée en éclairant du côté de la cathode. Ces deux configurations sont illustrées en figure 2.8.a).

L'épaisseur de la couche active doit être au moins dix fois plus épaisse que la longueur d'absorption de la couche active afin d'absorber l'impulsion lumineuse sur une faible profondeur et ainsi générer un feuillet de charges au voisinage d'un des deux contacts. En mesure TOF, les échantillons ont donc des épaisseurs de couche active plus épaisses que dans les photodiodes organiques usuelles. Pour exemple, avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, la longueur d'absorption du P3HT:PC₆₀BM est calculée à 90 nm puisqu'il présente un coefficient d'extinction k de 0,45. L'épaisseur de la couche active doit donc être de 900 nm au minimum pour les mesures TOF. Malgré cette différence d'épaisseur, la gamme de champ électrique qui est appliquée en mesure de temps de vol

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

est la même que celle utilisée dans les photodiodes organiques dont l'épaisseur de couche active est plus fine. Ce choix est nécessaire car le transport des charges est dépendant du champ électrique appliqué.

Le principe de la mesure temps de vol est résumé en figure 2.8.b). Les contacts sont polarisés tandis que le courant est mesuré au cours du temps. Ce dernier caractérise la propagation du feuillet de charges dans la couche active. Le caractère désordonné des états d'énergie dans les bandes de transport et les queues de bande a un impact sur la dispersion du feuillet de charges : plus le transport est désordonné, plus le feuillet de charges s'étale spatialement et donc temporellement au cours du transport. C'est cette dispersion qui est caractérisée dans la mesure transitoire. Le banc de mesure en temps de vol qui a été utilisé dans cette étude, est constitué d'un laser émettant des impulsions lumineuses de 4 ns à 532 nm, à une énergie surfacique de $35\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

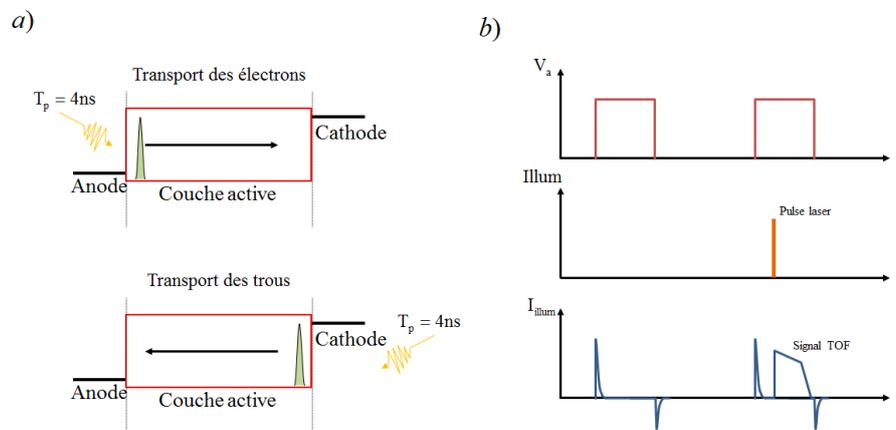


FIGURE 2.8 – Illustration du principe de la mesure de temps de vol dans une photodiode organique. a) les deux configurations utilisées pour extraire la mobilité des trous ou des électrons. b) Les chronogrammes de la tension appliquée V_a , du signal du laser et du photocourant collecté. Le signal est mesuré après émission d'un pulse lumineux du laser, en appliquant une polarisation.

Le désordre des états d'énergie dans les bandes de transport a pour origine le caractère désordonné des chaînes de polymère qui est quantifié par le paramètre α introduit dans [Scher 1975]. Comme illustré sur la figure 2.9.a), le photocourant du signal TOF est proportionnel à $t^{\alpha-1}$ avant le temps d'inflexion τ_{tr} et à $t^{-\alpha-1}$ après τ_{tr} . Le paramètre α tend vers 1 en l'absence de désordre. Il a été montré que le paramètre α est lié à l'énergie caractéristique E_0 de la distribution exponentielle des queues de bande [Street 2011b] par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{k_B T}{E_0} \quad (2.4)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et E_0 l'énergie caractéristique de la queue de bande du polymère.

La mesure transitoire du photocourant caractérise la dispersion du transport dans la couche organique. D'après le modèle de Scher et Montroll [Scher 1975, Tiwari 2009], dans le cas d'un transport non dispersif (c'est à dire, sans queues de bande), le signal TOF serait

1. Identification et caractérisation des queues de bande

constant avant le point d'inflexion τ_{tr} et nul après τ_{tr} . Le point d'inflexion τ_{tr} est le temps caractéristique nécessaire pour collecter le feuillet de charges aux contacts. En présence d'états de gap sous la forme de queues de bande, la distribution du feuillet de charges initialement créé après absorption de l'impulsion lumineuse voit sa largeur augmenter au cours du transport dans la couche active (figure 2.9.b), du fait des multiples captures et réémissions des charges dans les pièges. Dans ce cas, le signal TOF est caractérisé par le paramètre de dispersion du transport α (figure 2.9.a).

La mesure transitoire du photocourant a également été introduite pour identifier le mécanisme de recombinaisons dominant entre Langevin et SRH [Cowan 2011b]. Dans cette étude, la dépendance temporelle du photocourant est analysée : une dépendance exponentielle décroissante est la signature de recombinaisons assistées par pièges alors qu'une dépendance inversement proportionnelle au temps est la signature de recombinaisons de type Langevin.

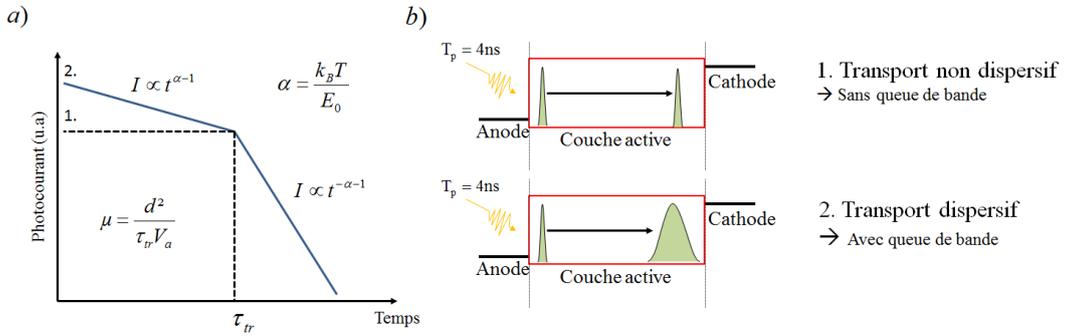


FIGURE 2.9 – Illustration du signal de temps de vol duquel est extrait le temps caractéristique τ_{tr} qui représente le temps d'inflexion du courant transitoire a). Le caractère dispersif du transport au cours de la collection des charges photogénérées est illustré en b).

A partir du signal TOF, le temps d'inflexion du photocourant τ_{tr} détermine la mobilité du porteur [Scher 1975] par la relation suivante :

$$\mu = \frac{d^2}{\tau_{tr} V_a} \quad (2.5)$$

Avec d l'épaisseur de la couche active, τ_{tr} le temps d'inflexion du signal TOF et V_a la polarisation appliquée aux contacts de la photodiode.

En 1993, Bassler *et al* décrivent un modèle de mobilité obtenu par simulation Monte Carlo pour le transport de charges dans une distribution gaussienne d'états d'énergie que l'on retrouve notamment dans les semiconducteurs organiques. Ce modèle est appelé Modèle de Désordre Gaussien (Gaussian Disorder Model ou GDM) [Bässler 1993]. La mobilité est alors définie par :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp \left\{ - \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C \sqrt{E} \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \right\} \quad (2.6)$$

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Avec μ_0 la mobilité d'ajustement du matériaux (mobilité théorique sans désordre spatial et énergétique), σ la largeur de la distribution gaussienne, C une constante d'ajustement, E le champ électrique, Σ le désordre spatial. En faisant varier le champ électrique dans le semiconducteur, on peut ainsi déterminer la dépendance en champ de la mobilité des charges. Cette dépendance en champ existe même sans queues de bande à cause de l'absence de continuum d'états d'énergie dans les bandes de transport.

Un exemple de caractérisation est donné en figure 2.10 pour une photodiode présentant une structure directe (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al). La mobilité des trous en fonction de la racine carrée du champ électrique est extraite par mesure TOF (figure 2.10.b). La mobilité des électrons n'a pas été mesurée à cause du signal trop faible du courant d'électrons.

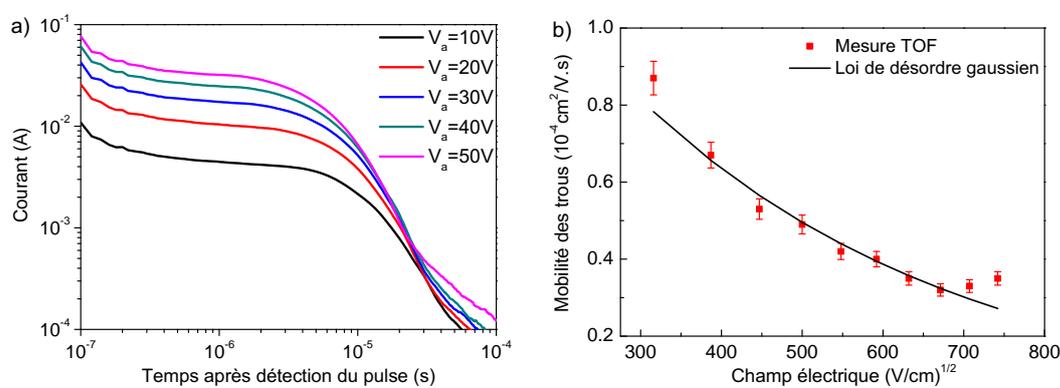


FIGURE 2.10 – Mesure d'un signal de temps de vol sur une photodiode à base de P3HT pour différentes polarisations a). La mobilité des trous est extraite en b). La loi de désordre gaussien est ajustée aux mesures expérimentales.

Le modèle de désordre gaussien est appliqué à la mesure de mobilités. Les paramètres extraits de la procédure sont les suivants : $\mu_0 = 1,70 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $C = 1,4 \times 10^{-4} \text{cm}^{1/2} \text{V}^{-1}$, $\sigma = 84 \text{meV}$, $\Sigma = 5,04$. Ces valeurs sont proches des valeurs reportées dans la littérature pour des couches de P3HT cristallin [Ballantyne 2008]. Les deux paramètres importants qui caractérisent le transport sont le désordre en énergie σ et le désordre spatial Σ des états d'énergie. On note que la mobilité des trous diminue avec le champ électrique. Ce résultat traduit l'impact du désordre spatial Σ des états d'énergie dans les molécules de P3HT sur le transport des charges. De cette caractérisation, on en déduit que des états d'énergie peu favorables au transport des charges, ne sont pas sollicités à faible champ électrique alors qu'à plus fort champ, les charges sont contraintes de transiter par ces états d'énergie ce qui réduit leur mobilité.

1.2.4 Facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité η est une caractérisation qualitative de l'existence de recombinaisons dans l'hétérojonction volumique. Il peut être déterminé en obscurité ou sous illumination de la photodiode organique.

1. Identification et caractérisation des queues de bande

Dans l'obscurité, le facteur d'idéalité est déterminé en dérivant le courant d'injection en régime direct en fonction de la tension de polarisation :

$$\eta_{obs} = \frac{q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial \ln(I_{obs}/I_0)} \quad (2.7)$$

Avec q la charge élémentaire, I_0 est le courant caractéristique de la diode, k_B la constante de Boltzmann, T la température, V la polarisation de la photodiode et I_{obs} le courant d'obscurité .

En l'absence d'états de gap, le facteur d'idéalité dans l'obscurité η_{obs} devrait être égal à 1. Si des états de gap sont présents, une partie des charges injectées sont piégées dans les états non occupés et ne contribuent plus au courant externe de la photodiode. L'injection en porteurs libres est donc moins efficace. Dans ce cas le facteur d'idéalité est extrait entre 1 et 2 suivant la concentration en états de gap. Les fuites par court-circuit autour de 0 V et la résistance série sont deux contributions qui limitent la plage d'extraction en tension du courant d'injection de la diode en direct. Dans le principe, la méthode n'est pas correcte au voisinage de 0 V et de V_{BI} , ce qui rend parfois sa mise en oeuvre délicate si V_{BI} est faible.

Sous illumination, le facteur d'idéalité η_{illum} est calculé en dérivant la dépendance de la tension de circuit ouvert V_{CO} en fonction du photocourant I_{ph} [Koster 2005a]. A la différence de son extraction dans l'obscurité, le facteur d'idéalité sous lumière quantifie les recombinaisons assistées par pièges en volume uniquement [Kirchartz 2013b]. C'est à dire que les états de gap non recombinants ainsi que les états aux interfaces métal-semiconducteur n'impactent pas le facteur d'idéalité [Wetzelaer 2011b] ce qui n'est pas le cas dans l'obscurité car le courant d'injection y est impacté. La mesure du V_{CO} correspondant par définition à un courant d'illumination nul dans la photodiode, le facteur d'idéalité s'affranchit donc de la résistance série. La relation est dérivée de l'équation de Shockley :

$$\eta_{illum} = \frac{q}{k_B T} \frac{\partial V_{CO}}{\partial \ln(I_{ph}/I_0)} \quad (2.8)$$

Avec V_{CO} la tension de circuit ouvert, I_0 est le courant caractéristique de la diode et I_{ph} le photocourant de la photodiode. Dans le cas où les recombinaisons de Langevin (non linéarité du photocourant avec l'intensité lumineuse incidente) sont négligeables, on peut remplacer I_{ph} par P_{opt} la puissance lumineuse incidente. Un facteur d'idéalité mesuré à 1 indique l'absence de recombinaisons assistées par pièges en volume. Entre 1 et 2, le facteur d'idéalité renseigne sur le degré plus ou moins important des recombinaisons via les pièges en volume dans la photodiode organique.

En comparant les facteurs d'idéalité respectivement en obscurité et sous lumière, la présence d'états de gap en volume et leur caractère recombinant peut être déterminé. De même un facteur d'idéalité égal à 1 sous lumière et supérieur à 1 dans l'obscurité est la signature de recombinaisons assistées par pièges à l'interface métal-semiconducteur ou d'états de gap en volume qui sont non recombinants car peu profonds (shallow trap). Cependant, il est toutefois difficile de quantifier la concentration en pièges à partir de

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

la mesure de facteur d'idéalité. Ce paramètre est une mesure qualitative qui permet d'identifier la possible évolution du taux de recombinaisons assistées par pièges.

Une simulation numérique du facteur d'idéalité en obscurité et sous éclairage sans états de gap est donnée en figure 2.11. La structure considérée correspond à celle d'une photodiode organique en structure directe à base de P3HT:PC₆₀BM avec une couche active de 300 nm d'épaisseur et une tension de bande plate V_{BI} de 0,5 V. La caractéristique courant-tension dans l'obscurité (figure 2.11.a) et la tension de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse incidente (figure 2.11.b) sont déterminées. Les facteurs d'idéalité respectifs sont ensuite calculés en fonction de la tension de polarisation (figure 2.11.c). Le facteur d'idéalité décrit un plateau égal à 1 entre 0,1 V et 0,4 V. Au delà, le régime d'injection est limité par le V_{BI} ($\eta_{obs}=2$) et la tension de circuit ouvert sature au V_{BI} ($\eta_{illum}=0$), dans ce cas le facteur d'idéalité s'écarte de sa valeur d'extraction (plateau).

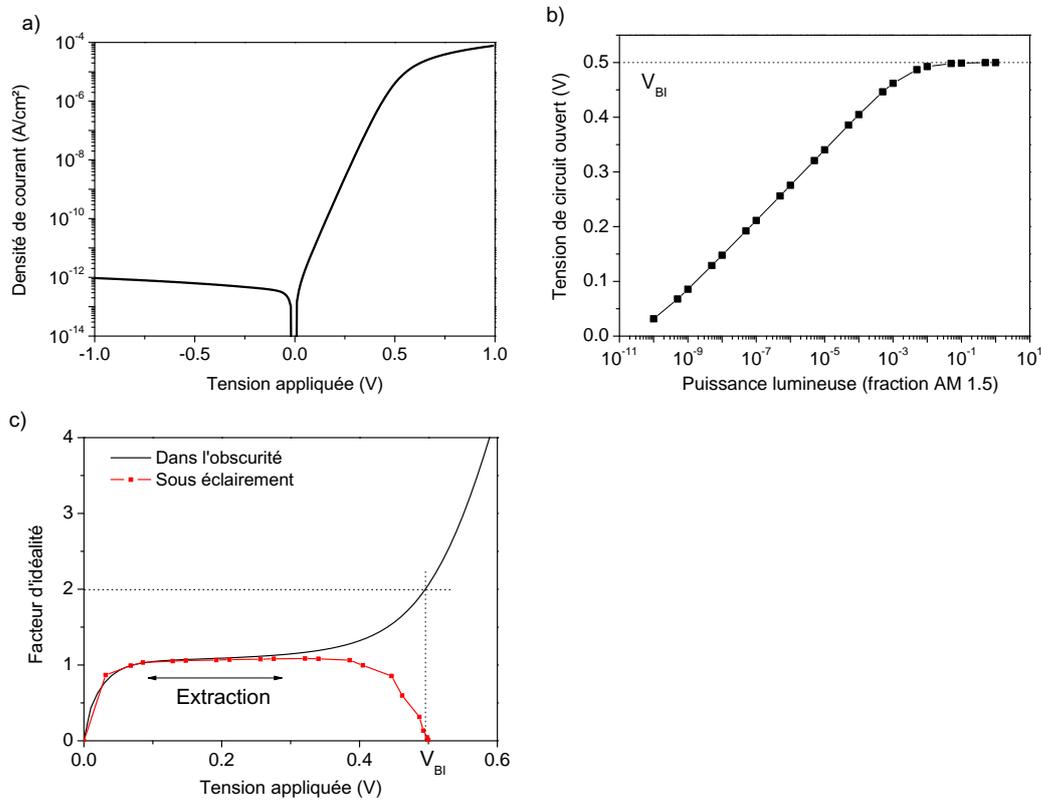


FIGURE 2.11 – Simulation numérique sans états de gap du facteur d'idéalité dans l'obscurité extrait à partir du courant d'injection a) et sous lumière extrait à partir de la mesure de la tension de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse b). L'extraction des facteurs d'idéalités en fonction de la tension de polarisation sont donnés en c).

Dans la littérature, il a été montré que le facteur d'idéalité dans l'obscurité est un paramètre permettant de distinguer les recombinaisons de type Langevin des recombinaisons assistées par pièges alors que le facteur d'idéalité sous lumière est impacté par les deux mécanismes de recombinaison [Kirchartz 2011, Soldera 2012]. Dans le cadre de

1. Identification et caractérisation des queues de bande

l'étude des queues de bande, seul le paramètre η_{obs} sera donc étudié par la suite afin de s'assurer de la validité des caractérisations.

Par la suite, des résultats de simulation des facteurs d'idéalité en fonction du paramètre des queues de bande seront détaillés.

1.3 Modélisation numérique des queues de bande

Dans le modèle numérique, les queues de bande ont été implémentées avec des distributions exponentielles, discrétisées dans le gap électrique en un nombre fini de points (fixé à 200). L'algorithme est résolu en sommant la contribution de chacun de ces états par résolution des équations de continuité et de Poisson en utilisant le formalisme Shockley Read Hall des recombinaisons assistées par pièges.

Le taux de recombinaisons assistées par pièges R_{SRH} est donné par la relation suivante :

$$R_{SRH,H} = \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} N_{0,H} \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E_t}{E_{0,H}}\right) \frac{n \cdot p - n_i^2}{\frac{1}{C_{cp}} \cdot (n + n_f) + \frac{1}{C_{cn}} \cdot (p + p_f)} dE_t \quad (2.9)$$

$$R_{SRH,L} = \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} N_{0,L} \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E_t}{E_{0,L}}\right) \frac{n \cdot p - n_i^2}{\frac{1}{C_{cp}} \cdot (n + n_f) + \frac{1}{C_{cn}} \cdot (p + p_f)} dE_t \quad (2.10)$$

Dans Poisson la concentration de charges piégées est donnée par :

$$N_t = \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} N_{0,L} \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E_t}{E_{0,L}}\right) \left(\frac{n + p_f}{n + n_f + p + p_f}\right) dE_t \quad (2.11)$$

$$P_t = \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} N_{0,L} \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E_t}{E_{0,L}}\right) \left(1 - \frac{n + p_f}{n + n_f + p + p_f}\right) dE_t \quad (2.12)$$

Avec les deux quantités n_f et p_f définies par :

$$n_f = N_L \exp\left(\frac{E_t - E_{LUMO}}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

$$p_f = N_H \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E_t}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dans l'équation, E_t est l'énergie du piège, E_{HOMO} et E_{LUMO} les niveaux d'énergie des bandes de transport, $E_{0,H}$ et $E_{0,L}$ les énergies caractéristiques des distributions exponentielles des queues de bande au niveau de la HOMO et de la LUMO respectivement, $N_{0,H}$ et $N_{0,L}$ la concentration d'états au bord des bandes de transport par unité d'énergie, N_L et N_H la concentration d'états des bandes de transport, n et p la concentration en porteurs libres dans le semiconducteur, n_f et p_f deux quantités définies pour alléger les notations, $C_{c,n}$ et $C_{c,p}$ le taux de capture du piège en électrons et en trous.

La probabilité f_t qu'un électron occupe un piège d'une profondeur en énergie E_t est donnée par la relation suivante :

$$f_t = \frac{C_{c,n}n + C_{c,p}p_f}{C_{c,n}(n + n_f) + C_{c,p}(p + p_f)} \quad (2.15)$$

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Le taux de capture des pièges est défini par la relation :

$$C_{c,n,p} = \Gamma_{n,p} v_{th} \quad (2.16)$$

Avec Γ la section efficace de capture du piège et v_{th} la vitesse thermique des charges libres.

1.3.1 Dépendance en champ électrique et en profondeur du piège des recombinaisons SRH

Dans l'approximation de Taylor and Simmons [Simmons 1971], la section efficace de capture du piège est la même pour les électrons et pour les trous quelque soit la nature du piège (queue de bande ou piège profond, donneur ou accepteur). De ce fait $C_{cp} = C_{cn}$.

Dans le modèle implémenté, seules les recombinaisons entre une charge piégée et une charge libre sont considérées. Le transport entre pièges étant négligé, les recombinaisons entre deux charges piégées ne sont pas possibles.

En prenant en compte l'approximation de Taylor et Simmons, les queues de bande sont simulées avec une même énergie caractéristique E_0 de 50 meV (équations 2.1 et 2.2). La tension de bande plate V_{BI} est de 0,5 V et on considère une continuité de la densité d'états à l'interface bande de transport et queues de bande [Kirchartz 2011] : $N_L = N_H = N_{0,L} = N_{0,H} = 10^{19} \text{cm}^{-3}$. La photodiode organique est une structure directe à base de P3HT:PC₆₀BM dont l'épaisseur de la couche active est de 300 nm. En figure 2.12.a est simulé le courant sous illumination dont la dépendance en champ est importante. Cette dépendance a pour origine la modulation du taux de recombinaisons assistées par pièges en fonction de la tension appliquée (présenté en figure 2.12.b). Ce taux est maximal autour de la tension de bande plate lorsque le champ électrique dans la couche active est le plus faible. En régime inverse, le taux de recombinaisons assistées par pièges diminue lorsque le champ électrique augmente à plus forte polarisation : la collection des porteurs est plus efficace ce qui améliore le photocourant.

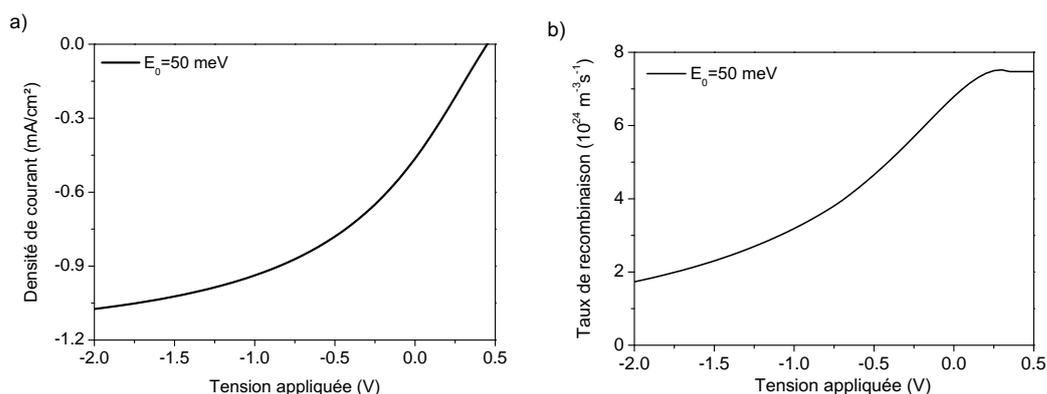


FIGURE 2.12 – Simulation numérique du courant sous illumination a) et du taux de recombinaisons assistées par pièges b) en fonction de la tension appliquée pour une photodiode organique.

Dans le gap du semiconducteur virtuel, le taux d'occupation des états de gap f_t est modulé par la concentration en pièges, la profondeur du piège, le taux de captures et

1. Identification et caractérisation des queues de bande

d'émissions en charges libres et la densité en porteurs libres. Suivant les valeurs de ces paramètres, le taux d'occupation f_t est maximal en deux points du gap : un pour les pièges accepteurs et le second pour les pièges donateurs des queues de bande. Ces deux niveaux sont appelés, dans la littérature, les quasi niveaux de Fermi en électrons et en trous des états de gap (figure 2.13.b). En figure 2.13.a est représenté le taux de recombinaisons assistées par pièges pour différentes valeurs d'énergies caractéristiques en fonction de la profondeur en énergie dans le gap. Ce taux de recombinaisons est maximal lorsque le produit du taux d'occupation par la concentration de pièges est le plus fort. Dans le cas des queues de bande, les taux de recombinaisons ont un maximum correspondant aux quasi niveaux de Fermi. Lorsque le désordre des queues de bande augmente, les recombinaisons ont une probabilité plus grande d'avoir lieu au milieu du gap.

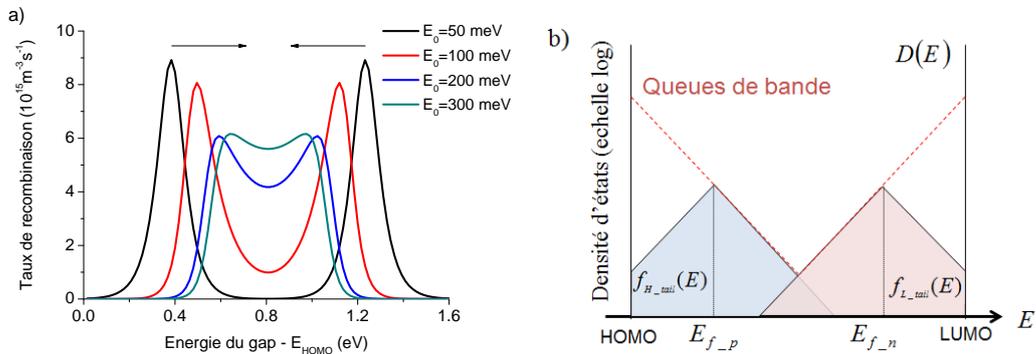


FIGURE 2.13 – Simulation numérique du taux de recombinaisons assistées par pièges en fonction de la profondeur en énergie du piège pour une queue de bande d'énergie caractéristique $E_0=50$ meV a). La fonction d'occupation f_t des queues de bande est illustrée dans b).

1.3.2 Lien entre facteur d'idéalité et queues de bande

L'impact des queues de bande sur le facteur d'idéalité est simulé dans cette partie. On rappelle que le facteur d'idéalité est un paramètre qualitatif de la présence de pièges dans le gap du semiconducteur (voir partie 1.2.3). Sans recombinaisons, le facteur d'idéalité est à 1 tandis qu'il tend vers 2 lorsque les recombinaisons sont importantes comparativement au taux de générations de paires électron-trou.

Une simulation numérique de l'impact de l'énergie caractéristique des queues de bande sur la caractéristique courant-tension de la photodiode dans l'obscurité est présentée en figure 2.14.a. Deux queues de bande symétriques par rapport au milieu du gap sont prises en compte dans la simulation avec des caractéristiques identiques : pièges accepteurs côté LUMO et pièges donateurs côté HOMO. Lorsque l'énergie caractéristique E_0 augmente, les pièges, plus nombreux dans le gap, entraînent une augmentation du courant de génération thermique d'où une augmentation du courant en régime inverse dans l'obscurité. Par ailleurs, le courant d'injection et le courant ohmique sont fortement impactés en régime direct comme illustré avec l'extraction du facteur d'idéalité η_{obs} en figure 2.14.b. Ce dernier augmente fortement avant V_{BI} quand les queues de bande sont plus étendues dans le gap

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

(augmentation de E_0). Ceci étant, lorsque E_0 dépasse 50 meV, l'absence de plateau du facteur d'idéalité en fonction de la tension appliquée pour des potentiels inférieurs à la tension de bande plate, rend difficile l'extraction du facteur d'idéalité. L'absence de plateau est due à une baisse du courant en régime direct pour des tensions supérieures à la tension de bande plate V_{BI} (insert de la figure 2.14.a). Cette baisse du courant direct a pour origine l'apparition d'un courant de diffusion qui s'oppose au courant de dérive du fait des états de gap chargés en volume [Kirchartz 2013a]. On note cependant que le facteur d'idéalité η_{obs} augmente linéairement avec l'énergie caractéristique E_0 , ce qui en fait un paramètre d'étude pertinent pour l'analyse qualitative de l'évolution des queues de bande.

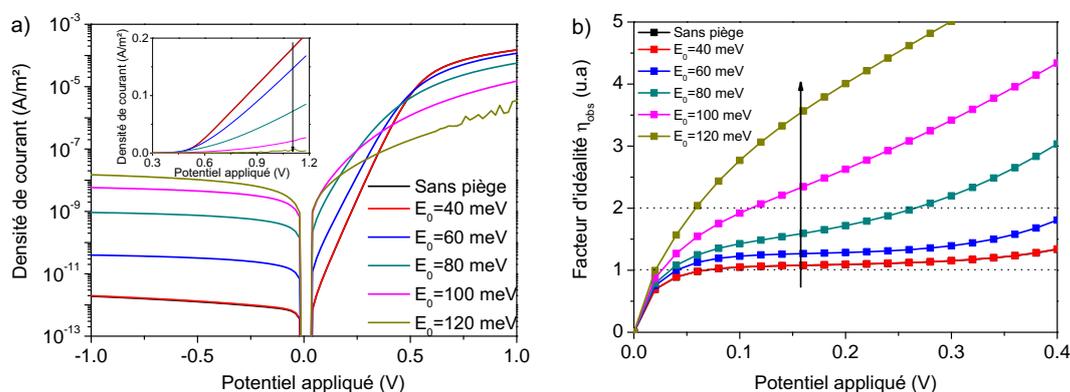


FIGURE 2.14 – Impact de l'énergie caractéristique des queues de bande E_0 sur la caractéristique courant-tension dans l'obscurité de la photodiode (échelle linéaire en insert) a) et sur le facteur d'idéalité extrait dans le régime du courant d'injection de la photodiode. La photodiode a pour caractéristique une tension de bande plate de 0,5V et une épaisseur de couche active de 300 nm.

Le facteur d'idéalité sous lumière est ensuite étudié en fonction de l'énergie caractéristique des queues de bande E_0 . La tension de circuit ouvert est déterminée en faisant varier la puissance lumineuse incidente. A partir de cette caractéristique, le facteur d'idéalité η_{illum} est dérivé et tracé en fonction de la tension de circuit ouvert (présenté en figure 2.15.a). Sous lumière, la plage de tension pour extraire le facteur d'idéalité est identifiable même pour des énergies caractéristiques de queues de bande de 120 meV, ce qui n'était pas le cas dans l'obscurité.

La simulation numérique du facteur d'idéalité extrait à partir de la tension de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse incidente est présentée en figure 2.15.b. Dans ce cas, le facteur d'idéalité varie entre 1 et 2 pour les mêmes énergies caractéristiques que la simulation en obscurité. Dans ce cas, la résistance série n'impacte pas le paramètre η_{illum} contrairement au cas dans l'obscurité. Comme attendu le facteur d'idéalité η_{illum} augmente avec le paramètre E_0 à cause du taux de recombinaisons SRH plus important qui impacte le V_{CO} , ceci étant, η_{illum} sature à partir d'une énergie caractéristique E_0 de 100 meV. Ainsi, le facteur d'idéalité est très sensible à l'évolution des énergies caractéristiques E_0 entre 40 meV et 100 meV lorsque les queues de bande commencent à être suffisamment étendues dans le gap pour recombiner des paires électron-trou. Par contre, dans des

1. Identification et caractérisation des queues de bande

systèmes très désordonnés ($E_0 > 100$ meV), un changement dans les queues de bande sera plus difficile à identifier par la mesure du facteur d'idéalité en lumière à cause de l'impact trop important sur la tension de circuit ouvert. En conclusion, le facteur d'idéalité sous lumière n'est pas un paramètre adapté pour analyser l'évolution des queues de bande si l'énergie caractéristique E_0 est supérieure à 100 meV. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit, que les énergies E_0 extraites sur les photodiodes organiques seront bien supérieures à cette valeur seuil à cause du désordre important des chaînes de polymères. Le calcul du facteur d'idéalité sous lumière n'est donc pas adapté pour l'analyse des queues de bande.

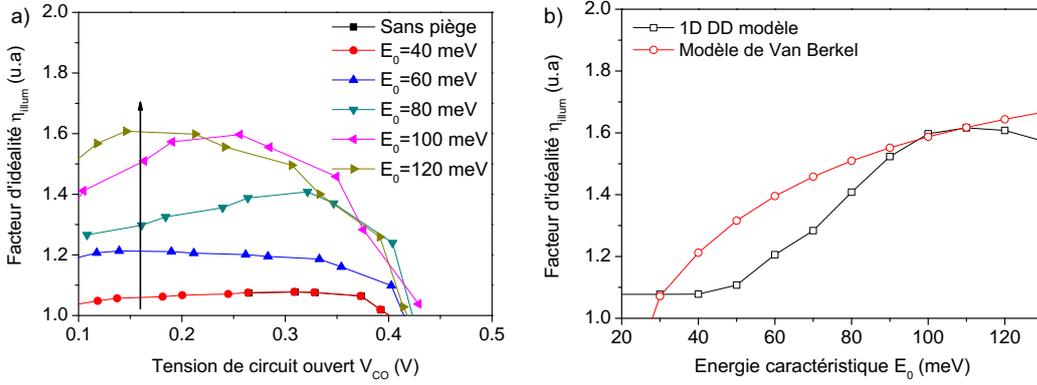


FIGURE 2.15 – Impact de l'énergie caractéristique des queues de bande E_0 sur le facteur d'idéalité sous lumière extrait à partir de la tension de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse incidente a). Le facteur d'idéalité sous lumière est comparé au modèle analytique de Van Berkel en fonction de l'énergie caractéristique E_0 . La photodiode a pour caractéristique une tension de bande plate de 0,5 V et une épaisseur de couche active de 300 nm.

Cette simulation est comparée avec un modèle analytique développé par Van Berkel *et al* [Van Berkel 1993] pour des photodiodes en silicium amorphe et adapté par Kirchartz *et al* [Kirchartz 2012b] pour les photodiodes organiques (figure 2.15.b). Dans ce modèle, le facteur d'idéalité sous illumination est donné par :

$$\eta_{VanBerkel} = \frac{1}{2 \left(1 + \frac{k_B T}{\max(E_0, HOMO, E_0, LUMO)} \right)} \quad (2.17)$$

Dans cette relation, k_B est la constante de Boltzmann, T la température et E_0 l'énergie caractéristique de la queue de bande. Cette relation analytique est valide uniquement lorsque le champ électrique dans la structure est uniforme et que les queues de bande ont une énergie caractéristique au dessus de 30 meV ($\eta_{VanBerkel} > 1$). Une déviation importante entre cette loi et le facteur d'idéalité déterminé numériquement est observée. Cette différence a pour origine la distribution spatialement inhomogène de la concentration en électrons et en trous dans la couche active. Ce point est abordé dans l'étude de Kirchartz *et al* [Kirchartz 2012b] et a été confirmé par simulations numériques dans cette étude.

En conclusion, nous avons vu dans cette partie que le facteur d'idéalité dans l'obscurité est un bon outil pour qualitativement décrire l'évolution de l'étendue des queues de

bande dans le gap du polymère. Cependant, il n'est pas possible de déterminer le taux de recombinaisons assistées par pièges à partir de cette caractérisation. Le facteur d'idéalité sous lumière n'est par contre pas adapté pour un désordre énergétique important des queues de bande ($E_0 > 100meV$). Dans l'étude du facteur d'idéalité dans l'obscurité, nous avons vu l'intérêt de mesurer le courant d'obscurité en régime inverse dont la composante dominante est le courant de génération thermique assisté par les queues de bande.

2 Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

2.1 Lien entre morphologie et pièges

Il a été montré expérimentalement que l'organisation intime du réseau interpénétré entre donneur et accepteur est critique pour les performances électro-optiques des photodiodes organiques [van Duren 2004, Yang 2005, Campoy-Quiles 2008]. En effet, l'absorption des photons, la dissociation des excitons et le transport des charges photogénérées dépendent des paramètres morphologiques de l'hétérojonction volumique qui a été finement étudiée [Hoppe 2004, Heiber 2012, Lunt 2010]. Les paramètres physiques de la morphologie sont généralement caractérisés par mesures AFM, TEM ou bien par diffraction de rayons X dans le but de déterminer les tailles moyennes de domaines. C'est ainsi que l'importance d'une morphologie homogène dont les tailles de domaines n'excèdent pas la longueur de diffusion des excitons a été mise en évidence.

L'un des paramètres les plus étudiés, pouvant modifier cette morphologie, est le nécessaire recuit en température de la couche active [Hoppe 2006, Ma 2005], qui est introduit après fabrication pour améliorer les performances des photodiodes organiques. Cette étape a toujours été sujette à discussion. En effet du point de vue de la morphologie, le critère de la taille des domaines étant respecté, il était mal compris pourquoi les performances augmentaient au cours du recuit (photodiodes à base de P3HT:PC₆₀BM notamment). Une étude qui fait figure de référence [Mihailetchi 2006] a montré que les faibles performances initiales sont en réalité en partie liées à la cristallisation partielle du polymère. Le recuit finalise alors la cristallisation du polymère, laquelle améliore la mobilité des porteurs. Toutes ces études de recuit ont porté sur le P3HT qui était durant ces années, le polymère modèle dans les cellules solaires organiques. Dans le cas des polymères amorphes, cette étape de recuit sera utile uniquement dans le but de retirer les éventuelles traces de solvant dans la couche active.

Dans cette étude nous montrons que des cellules de P3HT préparées à l'aide d'un additif, qui permet pourtant une cristallisation complète des domaines dès le dépôt, ont une efficacité qui augmente au cours du recuit. Ainsi, la mobilité des porteurs n'est pas le seul paramètre qui améliore les performances des cellules lors du recuit thermique. L'explication proposée par Mihailetchi *et al* n'est donc pas satisfaisante.

La compréhension physique du lien entre efficacité quantique et morphologie a récemment progressé. Plusieurs groupes ont simulé les performances des photodiodes organiques

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

en prenant en compte la morphologie de l'hétérojonction volumique en y incorporant les équations de transport, soit par méthode de Monte Carlo cinétique [Watkins 2005, Yang 2008, Marsh 2007, Meng 2011], soit par approche dérive diffusion [Ray 2012, Koster 2013]. Ces travaux ont démontré qu'il existe une morphologie optimale venant du compromis entre la dissociation des excitons (pénalisée par des tailles de domaines excédant la longueur de diffusion des excitons) et les recombinaisons de Langevin favorisées dans le cas de petits domaines où les interfaces permettant les recombinaisons sont nombreuses. Ceci étant, à l'aide de simulations numériques, il peut être mis en évidence que le mécanisme de Langevin n'est pas suffisant pour expliquer les performances des photodiodes organiques (avant et après recuit) comme nous avons pu le voir à la fin du chapitre précédent, partie 4.6. L'étude des recombinaisons de Langevin sur les performances des photodiodes sera détaillée à la fin du chapitre. Cette deuxième hypothèse n'est donc pas suffisante pour expliquer l'amélioration des performances avec le recuit de la couche active.

Or, d'après les conclusions de Street *et al* [Street 2010b, Street 2012b], les recombinaisons assistées par pièges sont le mécanisme dominant des pertes dans les photodiodes à base de P3HT notamment. On se propose donc de vérifier si l'amélioration des performances électriques après recuit thermique de la couche active ont un lien avec les recombinaisons assistées par pièges.

Le but de cette étude est donc d'étudier l'impact du recuit thermique de la couche active après son dépôt et donc du changement de la morphologie de l'hétérojonction volumique sur les états de gap.

2.2 Échantillons et protocole expérimental

Les photodiodes organiques fabriquées dans cette étude utilisent une architecture directe avec l'empilement suivant : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al. Le PEDOT:PSS utilisé a été fourni par Heraeus : Clevious PVP Al 4083 dont le travail de sortie est annoncé par le fournisseur à 5,2 eV. Le polymère et le fullerène ont été fournis par Merck.

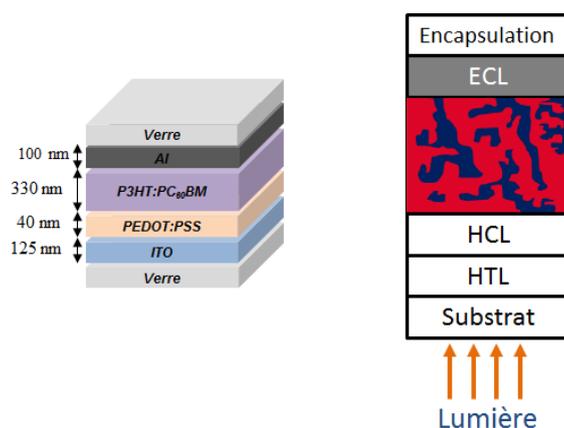


FIGURE 2.16 – Illustration de l'architecture de la photodiode organique fabriquée dans cette étude.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Le schéma de l'empilement des différentes couches constitutives de la photodiode ainsi que de leur épaisseur est résumé en figure 2.16. Un substrat de verre recouvert de 125 nm d'ITO déposé par pulvérisation est nettoyé par bain à ultrasons, successivement, dans l'EDI, l'acétone et l'isopropanol durant 10 minutes pour chacun des bains. Le substrat est ensuite séché sous flux d'azote. Une étape de photo lithographie est réalisée pour définir le motif de l'anode. Durant cette étape, de la résine photosensible est déposée à la tournette sur la couche d'ITO. Un masque comportant les motifs de l'anode est déposé sur la résine qui est ensuite insolée sous une lampe UV. La résine non insolée est retirée dans un bain chimique et la couche d'ITO mise à nue est gravée pendant 5 minutes dans un bain d'acide chlorhydrique. La résine insolée est ensuite retirée dans un bain chimique spécifique. Puis le substrat est à nouveau nettoyé avec les mêmes bains à ultrasons.

Une couche de PEDOT:PSS est déposée par dépôt en tournette sur le substrat à 2000 tours/minute durant 50 secondes. Une épaisseur de 40 nm est obtenue. Une fois la couche détournée autour de l'électrode d'ITO, le substrat est recuit à 115°C durant 20 minutes sous flux d'azote.

Une solution de P3HT:PC₆₀BM est préparée à une concentration totale de 50 mg/ml et un ratio polymère:fullerène de 1:1 dans une solution de chlorobenzène. Un additif, le diiodooctane, est rajouté dans un volume de 5 % à cette solution. La solution est mise sous agitation durant 3 heures sur une plaque chauffante à 60°C. Une épaisseur de 330 nm est obtenue par dépôt en tournette à 800 tours/minute durant 3 minutes. Aucun recuit n'est réalisé suite au dépôt de la couche active. On rappelle que l'additif est ici utilisé pour cristalliser complètement les domaines de P3HT. La cathode est une couche d'aluminium de 100 nm déposée dans un bâti sous vide secondaire à 10⁻⁶ mBar. Un pochoir est utilisé pour définir l'électrode d'aluminium sur la couche active. La reprise des contacts (anode et cathode) est faite par un dépôt sous vide de 15 nm de titane et 50 nm d'or.

Tous les échantillons réalisés sont stockés en boîte à gant sous argon durant 1 jour afin de les dégazer en oxygène et les assécher en humidité puis encapsulés avec un capot de verre et une colle epoxy. La colle epoxy est réticulée sous radiation UV. La surface de la couche active définie par la cathode est de 3,14mm². Le protocole expérimental est résumé en figure 2.17.

Dans cette étude, la morphologie de la couche active est modifiée par recuits successifs à 85°C. Pour chaque étape de recuit, la morphologie de l'hétérojonction volumique et les performances électriques de la photodiode organique sont finement caractérisées. De plus, différentes caractérisations directes et indirectes sont réalisées pour quantifier les états de gap dans la couche active. C'est ainsi que l'évolution de la distribution des états de gap est mesurée et comparée avec les performances macroscopiques des photodiodes dans le but de comprendre si les recombinaisons assistées par pièges ont un lien avec l'amélioration des performances des photodiodes organiques au cours du recuit thermique.

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

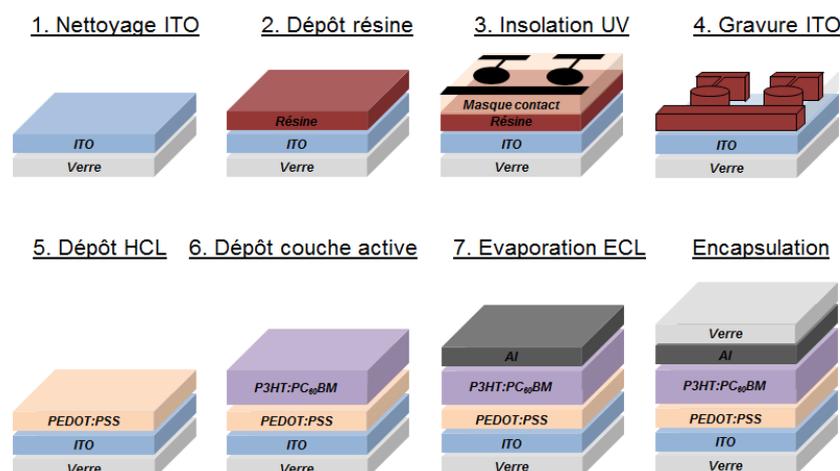


FIGURE 2.17 – Illustration du protocole expérimental de la fabrication des photodiodes organiques.

2.3 Caractérisation physique de la morphologie et du transport de charges

2.3.1 Extraction des tailles de domaine

La morphologie de l'hétérojonction est caractérisée par des mesures de microscopie à force atomique (AFM) et par diffraction de rayons X afin de déterminer la variation des domaines de polymère et de fullerène au cours du recuit thermique de la couche active.

Caractérisation de surface par mesures AFM

Des mesures d'AFM en mode contact intermittent (ou tapping mode en anglais) ont été réalisées à la surface de la couche active de P3HT:PC₆₀BM entre chaque étapes de recuit. La topographie ainsi que le déphasage du signal sont mesurés au cours du balayage de la pointe AFM sur l'échantillon. Les mesures ont été réalisées à l'air sur des échantillons témoins différents des photodiodes organiques (avec une couche active similaire déposée sur verre/ITO directement). L'AFM utilisé est un Veeco Multimode. La pointe AFM est une pointe de rayon de courbure de moins de 2 nm en silicium. La fréquence d'oscillation est de 300 kHz. La pointe a été achetée chez NanoSensors avec la référence 'SuperSharp silicon tip'. Le très faible rayon de courbure de la pointe a été privilégié pour avoir une résolution nanométrique des domaines qui constituent l'hétérojonction volumique du mélange. La poutre oscillante de la pointe est dotée d'un réflecteur en aluminium afin d'améliorer la détection du signal.

Dans la littérature, la spectroscopie AFM est très utilisée pour identifier les domaines cristallins à la surface d'une couche organique [Dante 2008, Spadafora 2010]. Dans le cas du P3HT, ce dernier s'organise par interaction π formant de longues fibres qui sont très facilement identifiables par mesure de phase comme indiqué sur la figure 2.18 c). On note que la rugosité de la couche est décorrélée de la mesure de phase (figure 2.18). Une aire

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

de 500 nm par 500 nm de côté est balayée par la pointe AFM sur les échantillons.

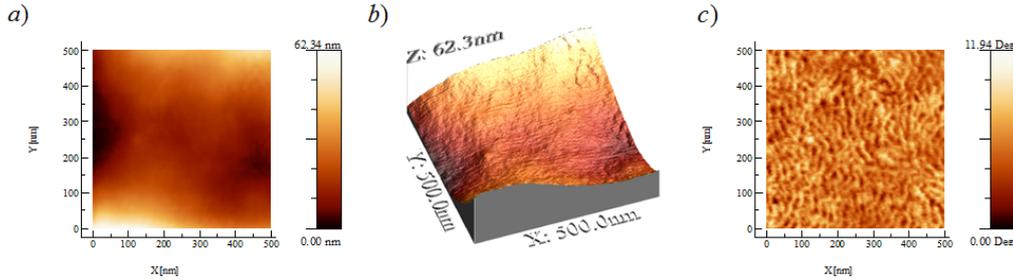


FIGURE 2.18 – Spectroscopie AFM en mode contact intermittent d’une couche de P3HT:PC₆₀BM après deux minutes de recuit à 85°C : a) mesure de topographie, b) représentation 3d de la topographie, c) mesure de phase.

Les différentes mesures de phase AFM en fonction du temps de recuit T_a sont données en figure 2.19. Une mesure d’auto corrélation est ensuite réalisée numériquement avec le logiciel de traitement WSxM [Horcas 2007] sur les images de phases afin de déterminer la largeur moyenne des fibrilles de P3HT (figure 2.20) et leur évolution en fonction du temps de recuit T_a .

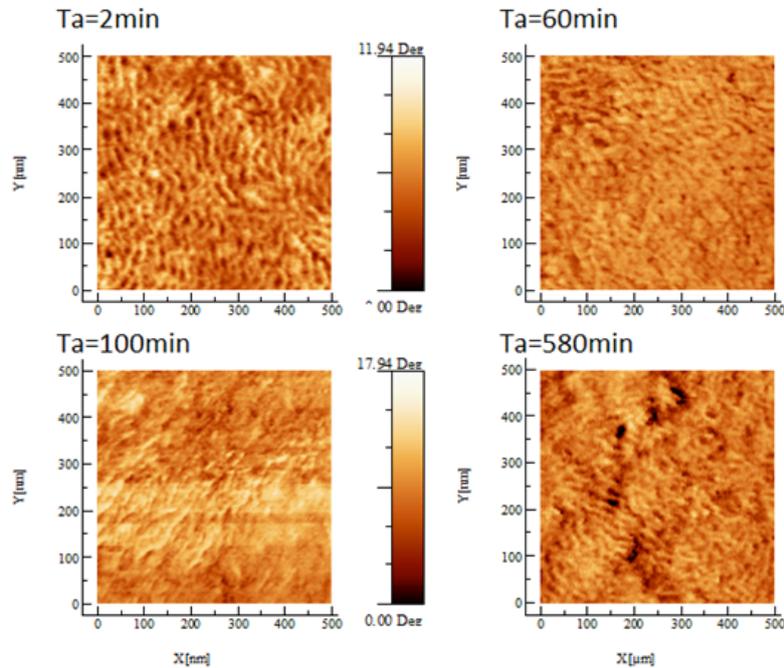


FIGURE 2.19 – Mesures de phase d’une couche de P3HT:PC₆₀BM pour 4 temps de recuit différents.

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

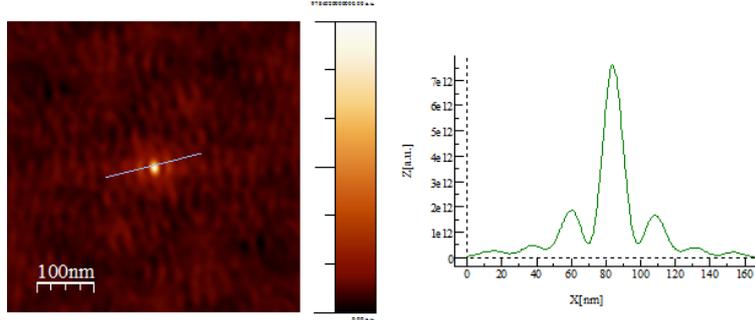


FIGURE 2.20 – Analyse par auto corrélation d’une image de phase (recuit 2 minutes) par technique AFM et extraction de la largeur moyenne d’un fibrille de P3HT.

La largeur moyenne des fibrilles de P3HT en fonction du temps de recuit thermique T_a est donnée en figure 2.21. En accord avec Dante *et al* [Dante 2008], le recuit conduit à une augmentation de la largeur des fibrilles de P3HT. Cette augmentation suit une loi analytique introduite par Alam *et al* [Ray 2011a], donnée par :

$$\langle W(t) \rangle = \langle W_0 \rangle + (D_{eff} T_a)^n \quad (2.18)$$

Avec $\langle W_0 \rangle$ la largeur moyenne initiale des fibrilles de P3HT, D_{eff} la diffusivité effective des chaînes de polymères, T_a le temps de recuit et n la puissance de *Lifshitz Slyozov* associée à la décomposition spinodale du mélange polymère:fullerène. Concrètement, D_{eff} est le coefficient d’élargissement des domaines au cours du temps et n en décrit la cinétique. Les valeurs des paramètres de la loi ont été extraites à partir des données expérimentales : $\langle W_0 \rangle = 9,96nm$, $D_{eff} = 6,41 \times 10^{-4} nm \cdot s^{-1}$, $n = 1$.

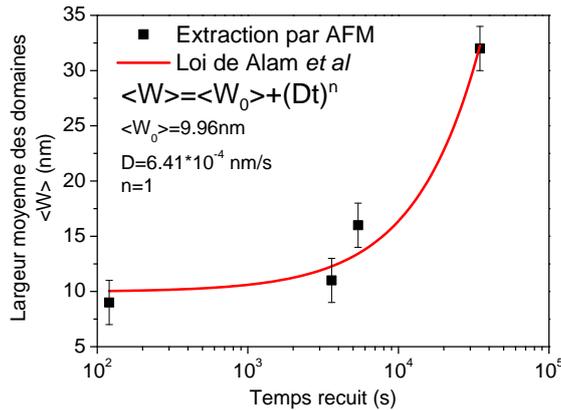


FIGURE 2.21 – Largeur expérimentale moyenne des domaines de P3HT en fonction du temps de recuit T_a . La largeur des domaines est extraite par AFM en mesure de phase. Une loi proposée par Alam et [Ray 2011a] est ajustée sur les points expérimentaux.

Ce résultat valide non seulement la loi suggérée par Alam *et al* mais permet aussi d’évaluer simplement l’évolution de la taille des domaines de polymères et de fullerènes

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

dans l'hétérojonction volumique au cours d'un recuit thermique. Il est à noter que la limitation de cette technique est qu'elle reste une mesure de surface et non de volume. L'accès à de l'imagerie TEM ou à des mesures synchrotrons seraient nécessaires pour obtenir une moyenne statistique dans le volume.

Caractérisation en profondeur par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (XRD) est une technique utilisée pour identifier le caractère cristallin d'un composé, pour caractériser l'orientation éventuelle des chaînes latérales ainsi que pour mesurer la taille des fibrilles (ou cristallites). Cette technique conduit à des caractérisations avancées des domaines de l'hétérojonction volumique. Le ratio composé cristallin sur composé amorphe en volume d'une couche peut être également déterminé de ces mesures. Le faisceau incident et le détecteur sont placés suivant une géométrie de Bragg Brentano ($\theta, 2\theta$). L'émission du faisceau de rayons X est réalisée par accélération d'électrons sur une cible en cobalt sous vide. La longueur d'onde émise est de 0,1789 nm. Par ailleurs, cette technique est une technique qui moyenne dans le volume de la couche analysée à l'opposée de la mesure AFM qui est une technique surfacique. Ceci étant, l'angle de mesure étant supérieur à 4° , seuls les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon sont mesurés. Des mesures en angle rasant (GISAX, GIWAX et synchrotron) auraient permis de remonter à toutes les orientations spatiales des domaines cristallins notamment celles perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Le caractère cristallin de la couche est donc sous-estimé dans la mesure.

Des échantillons de P3HT:PC₆₀BM déposés sur verre ITO ont été réalisés spécifiquement pour cette caractérisation en suivant le même protocole expérimental que les photodiodes organiques. On rappelle que l'analyse de la taille des domaines est justifiée par l'absence d'insertion de fullerène entre les chaînes de polymères dans les cristallites de P3HT (voir partie 1.5.2 du chapitre 1). La notion de domaines de polymères et de fullerènes est donc valide dans le cadre de cette étude sur le mélange P3HT:PC₆₀BM.

Les mesures ont été corrigées en leur soustrayant un diagramme de diffraction mesuré sur un échantillon de référence composé d'ITO uniquement. Les résultats sont donnés en figure 2.22 pour l'échantillon non recuit et le premier recuit, ainsi qu'en figure 2.23 pour les deux derniers recuits.

Les polymères π conjugués semi-cristallins tel que le P3HT possèdent deux orientations possibles des chaînes latérales : dans le plan ou perpendiculaire au plan du substrat [Sirringhaus 1999]. Si ces chaînes sont orientées dans le plan, le pic de diffraction (010) doit être identifiable sur le diagramme de diffraction à un angle de $23,4^\circ$ [Motaung 2010]. A l'inverse, si les chaînes latérales sont orientées perpendiculairement au plan du substrat, le pic de diffraction (100) doit être identifiable sur le diagramme de diffraction à un angle de $6,3^\circ$.

Tout d'abord, le pic de diffraction (100) dans la direction \mathbf{qz} qui correspond aux réflexions perpendiculaires au plan de l'échantillon est visible sur tous les diagrammes de diffraction mesurés. Les diagrammes de diffraction qui sont présentés sont scindés en deux car l'intensité du pic (100) est 10 fois plus élevé que le reste du diagramme de diffraction pour des angles supérieurs à 10° . Ainsi le premier diagramme de diffraction est centré sur

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

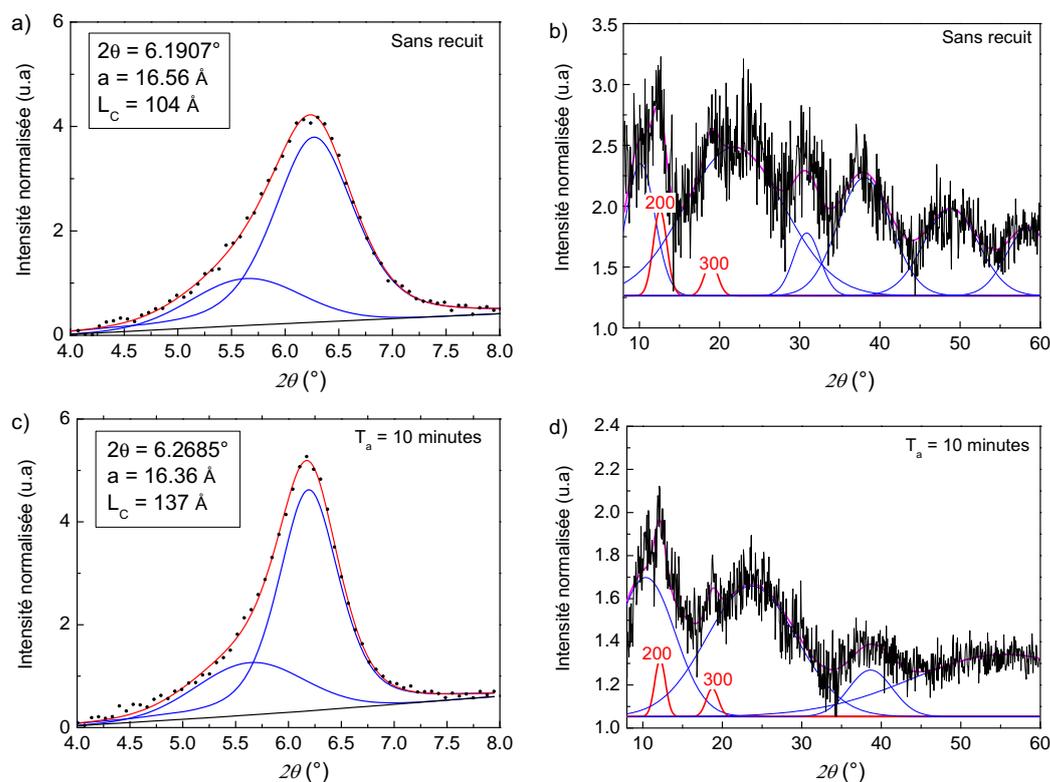


FIGURE 2.22 – Diagramme de diffraction par rayon X pour différents temps de recuit. Les pics (100), (200) et (300) sont identifiés sur chaque diagrammes de diffraction pour des angles 2θ de $6,3^\circ$, $12,6^\circ$ et $18,9^\circ$. L'absence du pic (010) renseigne sur l'orientation des chaînes latérales du P3HT. Temps de recuits : 0 minute et 10 minutes.

le pic (100) identifié à un angle de $6,3^\circ$, tandis que le reste du diagramme a une échelle adaptée afin de bien visualiser les autres pics de diffractions. La présence du pic (100) renseigne sur le caractère lamellaire du polymère comme illustré sur la figure 2.24. Par ailleurs, les pics (200) et (300) sont identifiés sur le second diagramme en décomposant le spectre en une somme de fonction de Pseudo-Voigt. Le pic (200) est identifié à un angle de $12,6^\circ$ tandis que le pic (300) est identifié à un angle de $18,9^\circ$. De plus, le pic (010) est absent du diagramme de diffraction, normalement identifiable à un angle de $23,4^\circ$. Cela signifie que les chaînes latérales du P3HT sont orientées perpendiculairement au substrat. L'empilement des thiophènes, par interactions π , se fait dans le plan du substrat comme illustré en figure 2.24. Une première analyse de ces diagrammes de diffraction définit donc l'orientation du P3HT dans la couche active. La distance inter chaînes a dans la direction \mathbf{qz} est mesurée à 1,65 nm qui est une valeur similaire à celle reportée dans la littérature pour le P3HT [Nguyen 2007].

En calculant le ratio entre les aires des pics (100), (200) et (300) et l'aire sous la courbe de l'ensemble du diagramme de diffractions, un taux de de 63 % est déterminé. Ce ratio correspond au taux de cristallisation du P3HT dans le volume de la couche active. Ce taux reste inchangé entre les différents temps de recuit, ce qui confirme que l'ajout

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

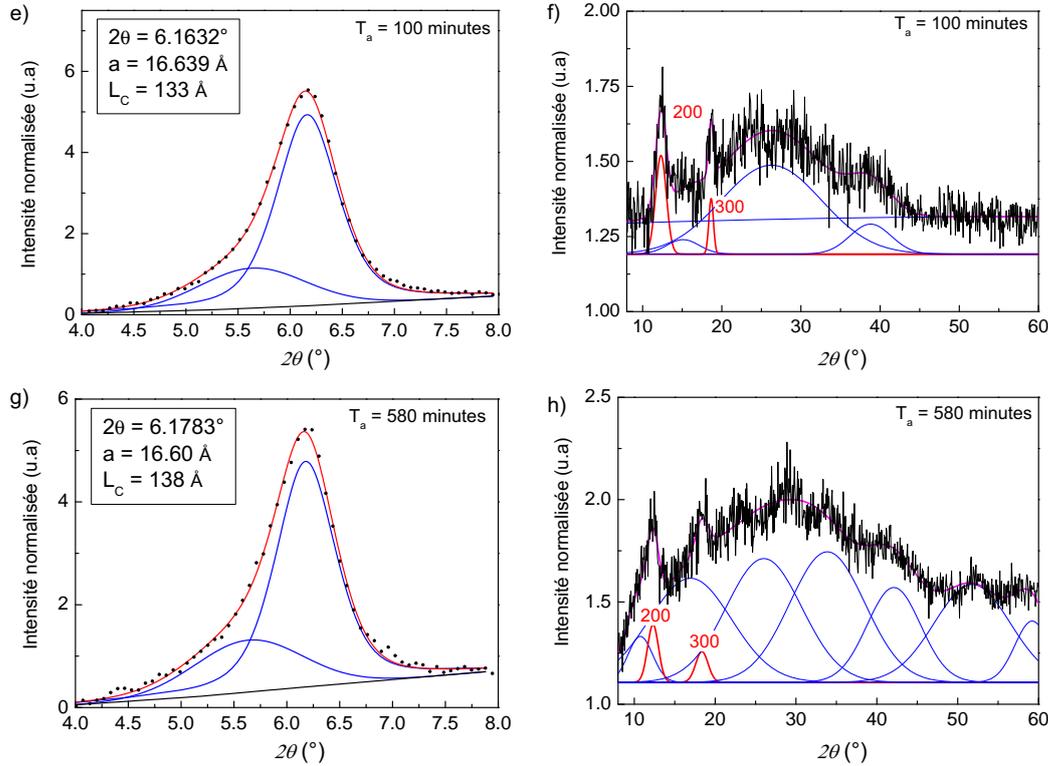


FIGURE 2.23 – Diagramme de diffraction de rayons X pour différents temps de recuit. Les pics (001), (002) et (003) sont identifiés sur chaque diagrammes de diffraction pour des angles 2θ de 6,3°, 12,6° et 18,9°. L'absence du pic (010) renseigne sur l'orientation des chaînes latérales du P3HT. Temps de recuits : 100 minute et 580 minutes.

d'additif cristallise de façon optimale le P3HT. On rappelle que l'absence de mesures en angle rasant sous estime le taux de cristallisation du P3HT, le point important restant que ce taux élevé reste inchangé au cours des différents recuit thermique.

L'épaisseur moyenne des cristallites de P3HT, dans la direction qz , est extraite du pic principal de diffraction (100). Pour cela, le pic est tout d'abord modélisé par une fonction de Pseudo-Voigt qui est rendue possible par décomposition du pic principal en deux sous pics. Le plus petit des deux reste inchangé pour les différents diagrammes de diffraction, ce qui laisse penser à un artefact instrumental ou au PCBM dont l'une des mailles correspond à la position de ce sous-pic (mesurée à 5,6°). La longueur de cohérence L_c est extraite sur le second sous-pic en utilisant la formule de Scherrer. L'épaisseur moyenne des cristaux de P3HT en fonction du temps de recuit est ainsi reportée en figure 2.25.b). On remarque que la longueur de cohérence L_c augmente que très légèrement de 10,4 nm à 13,8 nm au cours du recuit thermique. L'ordre cristallin reste donc inchangé dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

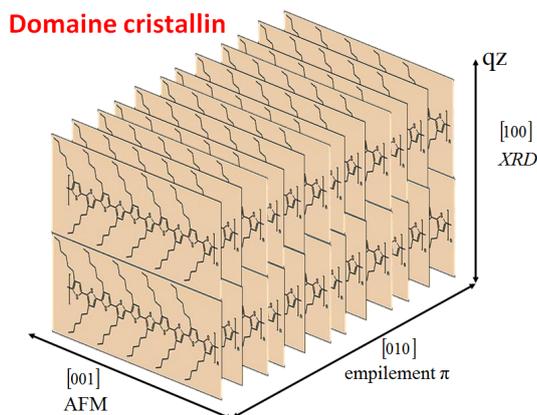


FIGURE 2.24 – Illustration de l'orientation du P3HT dont les chaînes latérales sont perpendiculaires au plan du substrat.

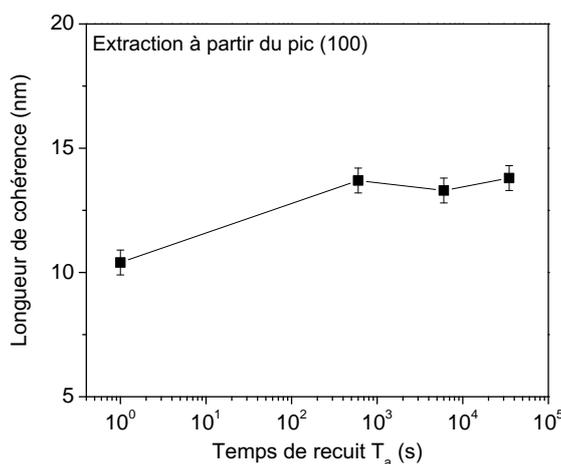


FIGURE 2.25 – Extraction de la longueur de cohérence L_c à partir du pic (100) du spectre de diffraction X en utilisant la formule de Scherrer. La longueur de cohérence correspond à l'épaisseur moyenne des domaines cristallins de P3HT dans la direction (100).

Conclusion sur les caractérisations morphologiques

Les caractérisations morphologiques du mélange P3HT:PC₆₀BM, ont montré que le P3HT se présente sous la forme de fibrilles comme observé par AFM. Ces fibrilles sont constitués d'un empilement de thiophènes par interaction π , organisés dans le plan du substrat, avec des chaînes latérales qui y sont perpendiculaires. Ces fibrilles sont arrangés de façon homogène dans la couche active et ont une certaine épaisseur qui caractérise les propriétés lamellaires de ces empilements. Leur épaisseur est mesurée par diffraction de rayons X grâce au pic de Bragg (100) et la longueur de cohérence L_C qui y est extraite.

Alors que la largeur des fibrilles augmente (mesures de phase AFM), l'épaisseur des

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

fibrilles (mesure XRD) reste quasiment inchangée au cours du recuit thermique. La morphologie du mélange P3HT:PC₆₀BM présente donc un caractère anisotrope qui s'accroît au cours du recuit thermique. Dans l'étude théorique de Alam *et al* [Ray 2012] sur l'évolution de l'hétérojonction volumique au cours du recuit thermique, le changement de la morphologie est assumé isotrope, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Cette différence entre étude théorique et mesures expérimentales peut conduire à une mauvaise estimation de l'ordre de grandeur du changement des tailles de domaine et donc de la densité d'interface de l'hétérojonction volumique où les recombinaisons assistées par pièges ont lieu. Ainsi, en combinant les deux techniques (AFM et XRD), on en déduit que le volume des cristaux de P3HT augmente approximativement d'un facteur 9 après 600 minutes de recuit alors que la densité d'interface polymère:fullerène est elle réduite d'un facteur 3 approximativement.

Cette étude a permis de déterminer l'ordre de grandeur du changement morphologique de l'hétérojonction volumique au cours du recuit. De plus, les caractérisations morphologiques ont montré que la différenciation de phase entre polymère et fullerène est anisotrope à cause de l'empilement des chaînes de P3HT par interaction des orbitales π .

2.3.2 Mesure de la mobilité en temps de vol

L'amélioration des performances des photodiodes organiques par l'introduction d'une étape de recuit thermique de la couche active a souvent été attribuée à une amélioration de la mobilité des porteurs [Mihailetchi 2006]. Afin de vérifier cette hypothèse, les mobilités des électrons et des trous respectivement ont été extraites par mesure de temps de vol sur des échantillons spécifiques (épaisseur de couche active de 1 μm au lieu de 330 nm) pour les différents temps de recuits. Le procédé de fabrication du dispositif reste similaire aux photodiodes mise à part une épaisseur de couche active plus épaisse (concentration du mélange P3HT:PC₆₀BM de 120 mg/ml au lieu de 50 mg/ml).

L'intensité du laser a été atténuée par insertion de densités neutres de telle sorte que la quantité de charges photogénérées ne dépassent jamais 2% de la charge géométrique du dispositif ($Q = C \times V$). Cette limitation est nécessaire pour éviter tout effet de zone de charge d'espace qui pourrait perturber la répartition du champ électrique interne (aussi appelé SCLC-TOF) [Juška 1995]. Les impulsions lumineuses du laser sont répétées à une fréquence de 1Hz. Le signal de temps de vol est moyenné sur 50 acquisitions. Les mobilités des trous et des électrons en fonction de la racine carrée du champs électrique sont données en figure 2.26.

Tout d'abord, il est intéressant de noter que la mobilité des charges n'évolue que très peu au cours du recuit. Ce résultat est cohérent avec les mesures de diffraction de rayons X qui ont montré l'absence de modification de l'ordre cristallin dans la direction normale au plan du substrat (c'est à dire dans la direction du transport des charges photogénérées dans la couche active). Ce résultat est similaire à celui publié par Mandoc *et al* [Mandoc 2007b] mais en contradiction avec l'étude de Mihailetchi *et al* qui ont montré [Mihailetchi 2006] que la mobilité des trous pouvait s'améliorer de 4 ordres de grandeur avec un protocole expérimental similaire. Cette forte amélioration s'explique, d'après les auteurs, par le passage d'un état amorphe à un état cristallin du polymère

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

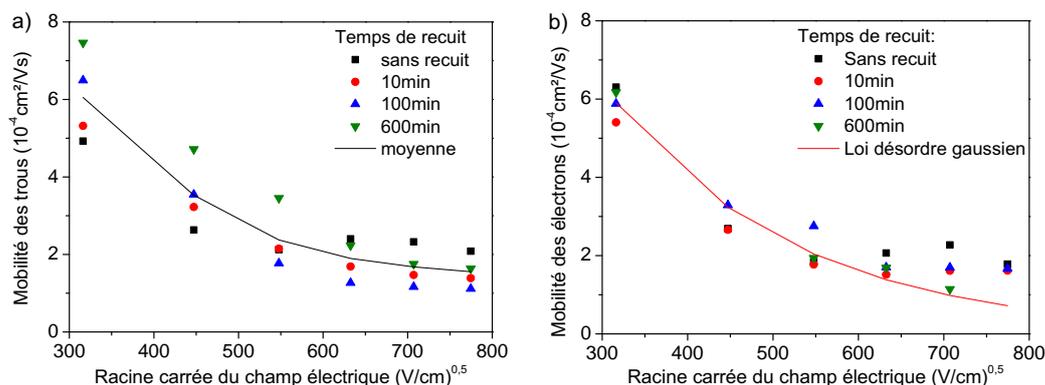


FIGURE 2.26 – Mobilité des porteurs (trous a. et électrons b.) en fonction de la racine carrée du champ électrique pour différents temps de recuit T_a . Une loi de désordre gaussien a été ajustée sur les points expérimentaux.

au cours du recuit. La différence avec notre étude pourrait venir de la masse molaire du P3HT, du solvant ou de l'additif qui diffèrent, le P3HT étant déjà cristallisé après le dépôt de la couche active. En effet, des mesures d'absorption de la couche active ont été réalisées par spectrométrie UV-visible (figure 2.27). On observe sur ces spectres que l'ordre cristallin du polymère est présent initialement avant même la première étape de recuit grâce à l'ajout d'additif et que cet ordre reste inchangé au cours des différents recuits. A partir des diagrammes de diffraction de rayons X, on rappelle qu'il a été calculé que 63 % du P3HT est cristallisé dans la couche ce qui explique la différence importante entre les résultats de ce manuscrit et l'étude de Mihailetchi.

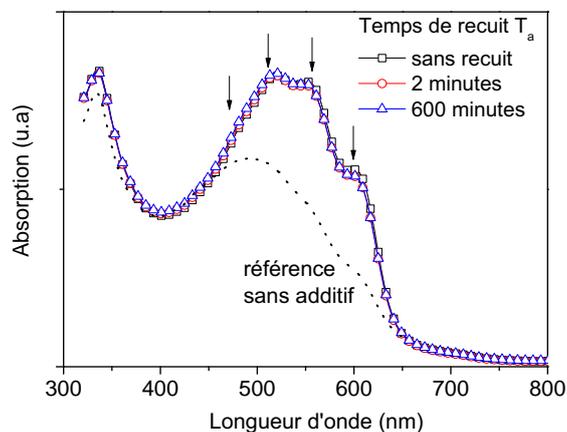


FIGURE 2.27 – Mesure de l'absorption de la couche active P3HT:PC₆₀BM par spectrométrie UV-visible. L'ordre cristallin mesuré par les pics d'absorption du P3HT (flèches) reste inchangé au cours des différents recuits. Un spectre d'absorption d'une même couche sans additif et sans recuit est donné (courbe en pointillés).

Par ailleurs, la mobilité est ici extraite par mesure de temps de vol alors que dans l'étude de Mihailetchi la mobilité est extraite en régime direct par le modèle du cou-

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

rant limité par la charge d'espace (SCLC, space charge limited current). On peut donc s'interroger sur la validité de cette comparaison. En effet, une étude comparative de ces deux techniques [De Boer 2004] a montré que la mobilité extraite par SCLC peut être fortement perturbée par la présence de pièges profonds alors que dans la mesure de temps de vol, le photocourant collecté ne l'est pas à cause des temps de réponse différents entre pièges et états des bandes de transport. Récemment, une étude théorique a montré qu'en présence de queues de bande dans l'hétérojonction volumique, l'hypothèse nécessaire pour appliquer le modèle de SCLC qui est l'absence de courant de diffusion n'est pas valide [Kirchartz 2013a]. En effet, en régime direct, les queues de bande chargées rayonnent un champ électrique qui crée un courant de diffusion de porteurs s'opposant au courant de dérive (SCLC). Le courant total diminue ainsi avec la présence de queues de bande, ce qui a pour conséquence une sous-estimation de plusieurs ordres de grandeurs de la mobilité extraite par SCLC.

En conclusion, nous avons montré dans cette partie que la mobilité des charges n'évoque que très peu au cours des recuits successifs. Par ailleurs, le polymère et le fullerène présentent une mobilité décroissante avec la racine carrée du champ électrique du fait du désordre spatial en énergie des composés organiques. Un modèle de désordre gaussien a été utilisé pour modéliser ces mobilités qui seront utilisées dans les simulations numériques de la prochaine section.

2.4 Caractérisations électriques et optiques des échantillons

Dans cette partie, les caractéristiques électriques et optiques des photodiodes organiques ont été mesurées entre chaque étapes de recuit afin de comprendre l'impact du recuit thermique. En effet, on rappelle que dans la littérature, l'amélioration des performances des photodiodes est attribuée à des changements morphologiques ou à une amélioration du transport des charges. Or, nous avons montré dans les deux études précédentes que la morphologie évolue sur un ordre de grandeur limité et que les mobilités des porteurs sont quasiment inchangées au cours du recuit malgré l'amélioration des performances des photodiodes.

On déduit donc de ces études qu'un mécanisme supplémentaire est à l'origine de l'amélioration des performances des photodiodes au cours du recuit. D'après les travaux de Street *et al* qui suggèrent que les recombinaisons assistées par piège sont le mécanisme de pertes électriques dominant dans les photodiodes organiques, on émet l'hypothèse suivant laquelle le recuit thermique a pour effet de les minimiser. La suite de ces travaux scientifiques a pour but de valider cette hypothèse.

Afin d'illustrer le concept de mécanisme de pertes électriques dans les photodiodes organiques, une caractéristique courant-tension est tracée en figure 2.28 pour différentes conditions : le courant dans l'obscurité, le courant sous illumination et le courant en obscurité sommé avec le courant sous illumination en saturation. Cette dernière courbe illustre la caractéristique d'une *photodiode idéale* dont le rendement de collection est à 1 quelle que soit la tension de polarisation. Le décalage entre la caractéristique idéale et la caractéristique expérimentale peut s'expliquer par des pertes électriques dans le dispositif. Il est par ailleurs intéressant de noter que ces pertes électriques ont une dépendance

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

en champ. Le rendement de collection est le plus faible lorsque la tension de polarisation est proche de la tension de bande plate V_{BI} , c'est à dire à faible champ électrique dans la couche active. Cette même dépendance en champ a été étudiée sur le taux de recombinaisons assistées par pièges dans la partie 1.3.1.

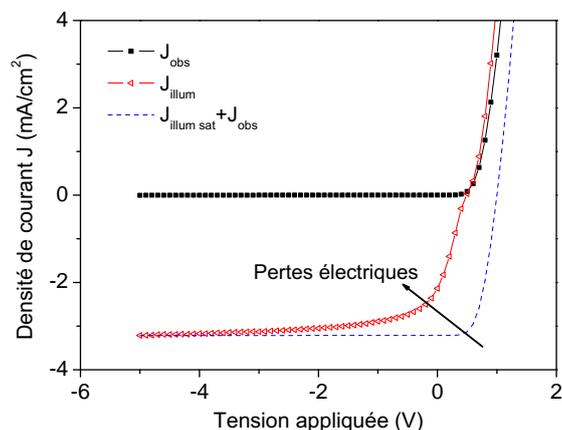


FIGURE 2.28 – Caractérisation courant-tension de la photodiode organique après fabrication. Sur le graphique sont représentés le courant dans l'obscurité, le courant sous illumination et le courant dans l'obscurité sommé avec le courant sous illumination en saturation (photodiode idéale).

2.4.1 Efficacité quantique en fonction du temps de recuit

L'efficacité quantique externe en condition de court-circuit (i.e. à 0 V) est mesurée pour les différents temps de recuit et reportée en figure 2.29.a.

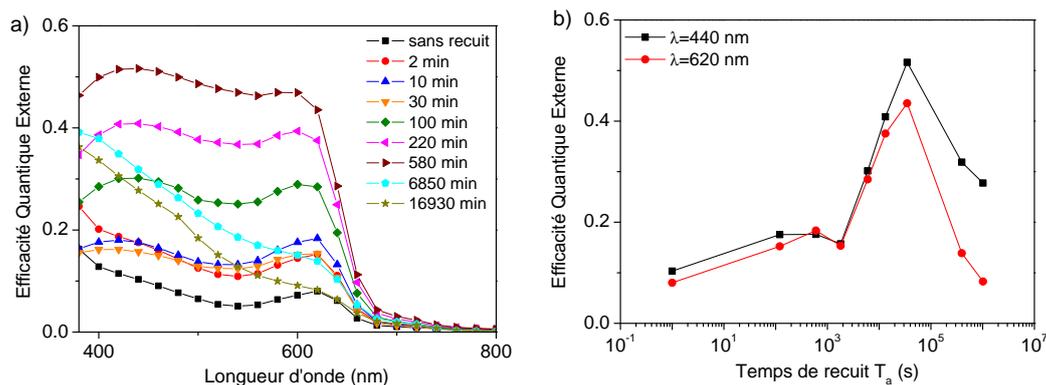


FIGURE 2.29 – Mesure d'efficacité quantique externe en condition de court-circuit pour les différents temps de recuit a) et visualisation aux longueurs d'onde 440 et 620 nm b).

On observe une augmentation de l'efficacité quantique de la photodiode sur toute la plage d'absorption de la couche active jusqu'à 580 minutes de recuit : de 380 à 520 nm pour le fullerène et de 520 à 700 nm pour le polymère. Pour des temps de recuit plus

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

longs, l'efficacité quantique de la photodiode chute, notamment dans la zone d'absorption correspondant au polymère. La courbe en cloche décrite par l'EQE (figure 2.29.b) a pour origine deux mécanismes physiques bien distincts que nous essayons d'identifier par la suite.

La variation de l'efficacité quantique externe est analysée en figure 2.29.b pour les longueurs d'onde de 440 nm et de 620 nm correspondant respectivement aux pics d'absorption du PC₆₀BM et du P3HT.

Au cours du premier régime, l'efficacité quantique externe augmente d'un facteur 4 sur tout le spectre. En effet, la variation d'efficacité entre les deux composés est similaire ce qui montre l'absence de dissociation de phase verticale d'un composé par rapport au deuxième, la migration du fullerène en surface de la couche active ayant été reportée dans une étude similaire [Campoy-Quiles 2008]. Cela est rendu possible grâce à la faible température de recuit utilisée de 85°C. L'augmentation de l'efficacité quantique au cours de ce premier régime reste pour autant mal compris dans la littérature. Les hypothèses les plus souvent rencontrées sont les suivantes :

- Une diminution des recombinaisons de Langevin [Watkins 2005] grâce à l'augmentation des mobilités des porteurs.
- L'augmentation de la densité de chemins de percolations [Chirvase 2004, Ray 2012].
- L'amélioration des propriétés de transport des charges telle que la mobilité avec une meilleure cristallisation des composés organiques.
- Une diminution des recombinaisons assistées par pièges (hypothèse de cette étude).

L'utilisation d'additif dans cette étude nous permet d'écarter les hypothèses sur la mobilité et les recombinaisons de Langevin car la mobilité des porteurs est inchangée au cours du recuit. Concernant l'hypothèse des chemins de percolation, l'étude théorique de [Ray 2012] montre que cette hypothèse repose sur des domaines extrêmement fins à l'état initial, calculés à 5 nm. Or d'après les caractérisations morphologiques de la partie précédente, les domaines cristallins à l'état initial excèdent les 10 nm de largeur et de profondeur, qui est le seuil déterminé par Alam *et al* à partir duquel la densité des chemins de percolations dans la couche active n'ont plus d'influence sur le courant de collection. Il reste donc à déterminer le mécanisme de pertes électriques dominant entre les recombinaisons de Langevin et les recombinaisons assistées par pièges.

Concernant le deuxième régime, l'efficacité chute plus rapidement lorsque l'exciton est généré dans le polymère que dans le fullerène. Cette chute est habituellement attribuée à la dégradation du taux de dissociation des excitons quand les domaines de polymères excèdent la longueur de diffusion de l'exciton [Thompson 2008].

2.4.2 Courant d'obscurité

On se propose ensuite de caractériser le courant d'obscurité de la photodiode en fonction de la tension de polarisation pour chaque étape de recuit. Les mesures sont reportées en figure 2.30. On observe une chute importante du courant en régime inverse au cours du recuit sur plus de deux décades. Ce facteur de mérite propre aux photodiodes n'a que rarement été reporté dans la littérature [Baeg 2013] car très peu caractérisé sur les cellules solaires organiques. En effet, l'optimisation en épaisseur de la couche active

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

dans les cellules solaires conduit généralement à des épaisseurs proches de 100 nm. Pour de telles épaisseurs, le courant d'obscurité est souvent dominé par les courts-circuits entre anode et cathode. On rappelle que pour cette étude, l'épaisseur de la couche active a été volontairement prise au dessus de 300 nm afin de minimiser les courants de fuites.

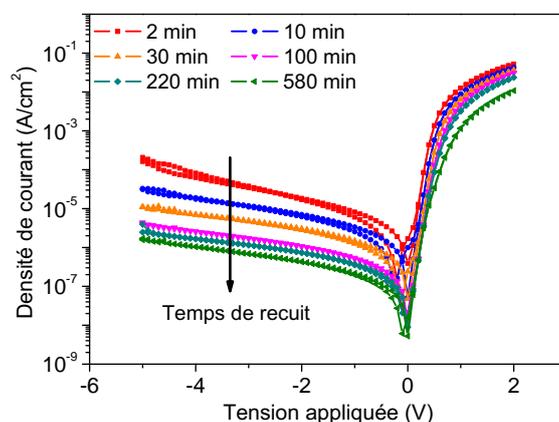


FIGURE 2.30 – Caractéristique courant tension dans l'obscurité pour les différents temps de recuits à 85°C. Contrairement au photocourant, le courant d'obscurité en régime inverse décroît continuellement au cours des différentes étapes de recuit et ce sur plusieurs décades.

Deux études ont montré auparavant une chute du courant d'obscurité en régime inverse au cours du recuit thermique mais avec des explications différentes : une réduction des chemins de fuites causés par exemple par des pics d'ITO connectant anode et cathode [Padinger 2003] (figure 2.31.a), une meilleure sélectivité des contacts (figure 2.31.c) au cours du recuit qui tendrait vers une morphologie sans percolation du fullerène ou du polymère avec l'anode et la cathode [Agostinelli 2008b] (figure 2.31.b). Compte tenu de l'épaisseur de la couche active dans notre étude et de l'homogénéité de l'hétérojonction volumique, ces deux hypothèses semblent peu probables.

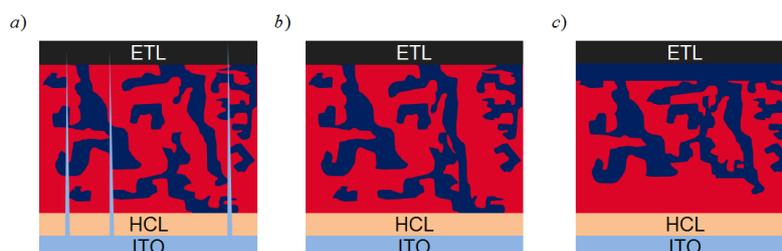


FIGURE 2.31 – Illustration de l'origine des courants de fuite dans la photodiode organique : fuite par court circuit entre anode et cathode par des pics d'ITO a), fuite par percolation du fullerène ou du polymère de l'anode et de la cathode b). La morphologie de la couche active en c) présente le cas où ces deux sources de courant de fuite sont absentes.

Une troisième hypothèse sur la baisse du courant d'obscurité en régime inverse serait une amélioration des travaux de sortie d'un des deux contacts, aluminium ou PE-

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

DOT:PSS, au cours du recuit thermique. On rappelle que cette hypothèse a été étudiée dans le chapitre précédent, partie 4.5.2. Cette hypothèse suppose que le courant d'obscurité en régime inverse est dominé par un courant de fuite par injection des contacts. Au vue des résultats de simulation dans la partie 4.5.2 du chapitre précédent sur une photodiode ayant le même empilement, le courant de fuite par injection des contacts est au minimum 5 ordres de grandeur plus faible que le courant mesuré expérimentalement, même dans le cas le moins favorable d'un contact dont le travail de sortie est aligné sur le niveau de Fermi de l'hétérojonction volumique. De plus, nous verrons par la suite que la tension de bande plate V_{BI} , mesurée sur la caractéristique IV du photocourant et définie comme la différence des travaux de sortie des contacts, reste inchangée au cours du recuit thermique. Cette hypothèse n'est donc pas prise en compte.

On détermine à partir du régime d'injection la variation du facteur d'idéalité au cours du recuit thermique (figure 2.32). Une diminution du facteur d'idéalité est observée ce qui laisse supposer que la concentration des états de gap diminue au cours du recuit. Par ailleurs cette hypothèse est compatible avec une baisse du courant de génération par pièges en régime inverse dans l'obscurité d'après le formalisme SRH.

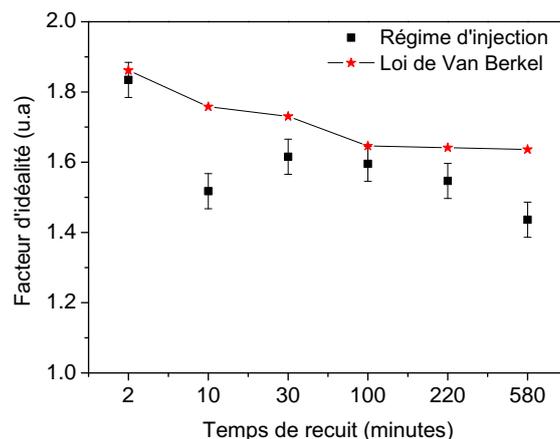


FIGURE 2.32 – Extraction du facteur d'idéalité à partir des courants d'injection (régime direct dans l'obscurité). Le facteur d'idéalité est comparé au facteur analytique déterminé par la loi de Van Berkel [Kirchartz 2012b] à partir des caractéristiques des pièges extraits en figure 2.39.

En conclusion, nous avons montré qu'au cours du recuit thermique, la baisse du courant en régime inverse et du facteur d'idéalité dans l'obscurité sont corrélées par une diminution des états de gap. **On montre ainsi, à partir de la caractérisation du courant d'obscurité, qu'un changement dans les queues de bande prend place au cours du recuit thermique.** Cette diminution des états de gap serait par ailleurs en mesure d'expliquer l'augmentation observée de l'efficacité quantique des photodiodes par la diminution du taux de recombinaisons assistées par pièges.

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

2.4.3 Linéarité et identification du mécanisme de recombinaison

La linéarité du photocourant avec la puissance lumineuse incidente est ensuite étudiée afin de déterminer le mécanisme de recombinaison dominant dans l'hétérojonction volumique de la photodiode. En effet, comme illustré sur la figure 2.33, le mécanisme de Langevin conduit à une non linéarité du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente s'il est dominant dans la photodiode : c'est un mécanisme bimoléculaire [Street 2010a].

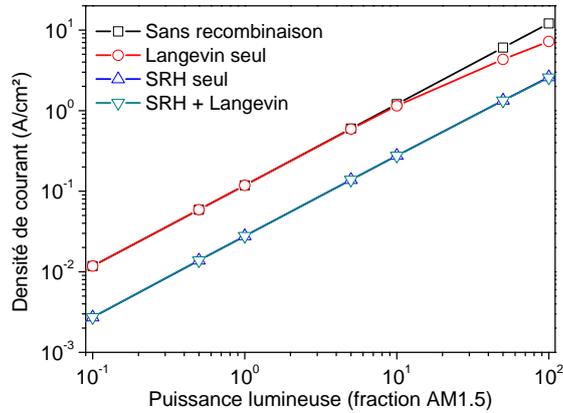


FIGURE 2.33 – Simulation numérique du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente pour différents types de recombinaisons : Langevin et recombinaisons assistées par pièges. La mobilité des porteurs est de $5,0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

D'après le modèle de Langevin, ce dernier a une probabilité plus importante d'être majoritaire à fort flux lumineux ou en régime de forte injection. Dans le cas de recombinaisons assistées par pièges (SRH), la linéarité du photocourant avec la puissance lumineuse incidente est conservée. On montre par ailleurs que dans le cas où Langevin et SRH sont présents, si les recombinaisons SRH sont dominantes, la non linéarité observée avec du Langevin à fort flux, disparaît.

Le photocourant a été ensuite mesuré en fonction de la puissance lumineuse incidente et la linéarité est vérifiée pour chaque étape de recuit. Les mesures reportées en figure 2.34 ne montrent aucune non linéarité (vérifiée avec une fonction linéaire). Sur la figure sont représentées les mesures avant recuit (taux de recombinaisons le plus important) et après le recuit optimal. On en déduit ainsi que le mécanisme de pertes n'est pas un mécanisme de type Langevin. De plus, on rappelle que l'EQE étant inférieure à 10% initialement, un mécanisme de pertes important est donc bien présent dans la photodiode ce qui conduit à considérer les recombinaisons assistées par pièges.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

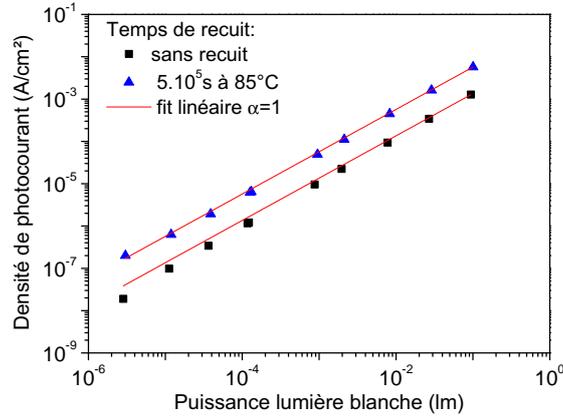


FIGURE 2.34 – Mesure du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente. Un lumen correspond à trois fois le spectre AM 1.5.

2.4.4 Étude de la dépendance en champ du photocourant

Nous avons vu précédemment que l'efficacité quantique de la photodiode augmente au cours du recuit avant d'atteindre un optimal d'efficacité. Cette augmentation peut être expliquée par deux origines bien distinctes :

- Une amélioration du rendement de collection grâce à une baisse des pertes électriques, qui est dépendante du champ électrique.
- Une augmentation du nombre de paires électron-trou par une baisse des recombinaisons des paires excitoniques, qui est indépendante du champ électrique.

Une étude de l'évolution de la dépendance en champ du photocourant au cours du recuit est donc nécessaire afin de bien comprendre l'origine physique de l'amélioration de l'efficacité quantique. Pour cela, le photocourant, normalisé par sa valeur en saturation est présenté en figure 2.35 en fonction de la tension de polarisation.

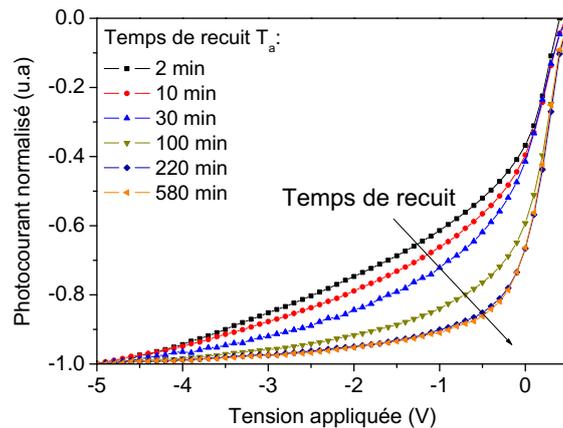


FIGURE 2.35 – Mesure du photocourant de la photodiode, normalisé par sa valeur à -5 V, en fonction de la tension de polarisation sous un éclairage en lumière blanche de 250 W/m².

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

Le photocourant a été déterminé en soustrayant le courant d'obscurité au courant sous illumination. La normalisation du photocourant consiste à diviser le photocourant par sa valeur à une polarisation de -5 V :

$$I_{phnorm} = -\frac{I_{illum}(V_a) - I_{obs}(V_a)}{I_{illum}(-5V) - I_{obs}(-5V)} \quad (2.19)$$

Avec V_a la tension de polarisation, I_{obs} le courant d'obscurité et I_{illum} le courant sous illumination. L'éclairement incident est une lampe blanche halogène de puissance égale à 250 W/m² soit un quart de soleil.

On observe sur les caractéristiques électriques de la photodiode sous lumière en figure 2.35, une amélioration de la dépendance en champ du photocourant au cours du recuit thermique. Ainsi cette caractérisation montre que le recuit thermique a un impact sur le taux de recombinaisons assistées par pièges, mécanisme de pertes dominant dans la photodiode.

La tension de bande plate reste constante au cours du recuit ce qui confirme la stabilité des travaux de sortie des contacts métalliques et donc du courant de fuite par injection des contacts en régime inverse dans l'obscurité.

Dans ses analyses [Street 2010b], Street *et al* introduit une formule empirique attribuant la dépendance du photocourant en fonction du champ électrique aux recombinaisons et à la mobilité des charges. Cette dépendance est décrite par le produit $\mu\tau$, avec μ la mobilité des porteurs (courant de dérive) et τ le temps de vie des porteurs fixé par les recombinaisons SRH (mécanisme de pertes dominant).

La formule de Hecht est donnée par :

$$\frac{I_{ph}}{I_{phsat}} = \frac{\mu\tau(V_{BI} - V_a)}{dd^*} \left(1 - \exp\left(-\frac{dd^*}{\mu\tau(V_{BI} - V_a)}\right) \right) \quad (2.20)$$

Avec μ la mobilité du porteur le plus lent, τ le temps de vie des porteurs, V_{BI} la tension de bande plate, V_a la polarisation externe, d l'épaisseur de la couche active, d^* la longueur de collection moyenne. En considérant le champ électrique uniforme dans la couche active, la longueur de collection moyenne d^* est prise égale à la moitié de l'épaisseur de la couche active. On appelle S le paramètre de Hecht qui est défini comme :

$$S = \frac{\mu\tau}{dd^*} \quad (2.21)$$

La formule de Hecht quantifie avec le paramètre S la dépendance en champ du photocourant. La dégradation de cette dépendance peut dépendre soit de la faible mobilité des porteurs qui réduit la collection des charges, soit du temps de vie des porteurs qui dépend des recombinaisons des porteurs qui sont d'autant plus favorables que le champ électrique dans la photodiode est faible. Les courbes normalisées du photocourant sont présentées en figure 2.36 en fonction de la tension de polarisation et modélisées avec la loi de Hecht pour chaque temps de recuit.

De ces courbes est extraite l'évolution du paramètre de Hecht S en fonction du temps de recuit. Cette évolution est reportée en figure 2.37. Le paramètre S augmente d'un facteur 6 passant de $0,5V^{-1}$ à $3V^{-1}$. La mobilité des porteurs restant inchangée au

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

cours du recuit (cf. mesures TOF, partie 2.3.2), on en déduit de ces caractérisations qu'une baisse importante du taux de recombinaisons assistées par pièges (Langevin étant exclu par la mesure de linéarité) est induite par le recuit thermique. D'après le formalisme SRH, cette diminution du taux de recombinaisons explique également la baisse du courant de génération thermique en régime inverse dans l'obscurité. Les différentes observations expérimentales sont donc cohérentes.

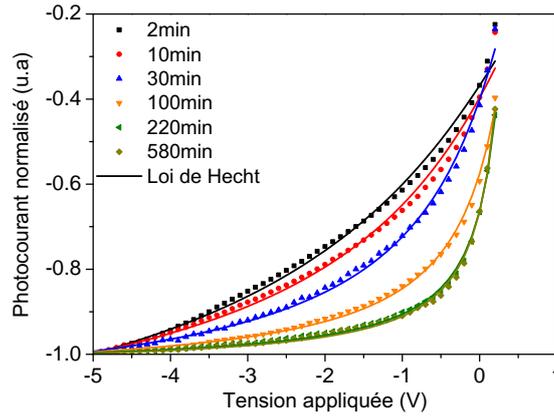


FIGURE 2.36 – La formule de Hecht est ajustée sur les courbes de photocourant normalisées en fonction du temps de recuit.

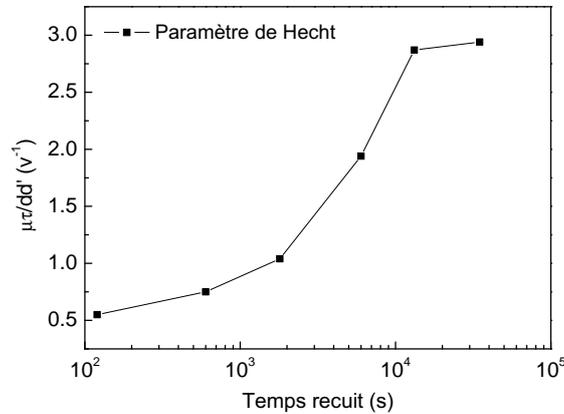


FIGURE 2.37 – Extraction du paramètre S de Hecht à partir des courbes du photocourant en fonction du temps de recuit.

En conclusion, ces caractérisations ont montré que deux régimes distincts sont présents lors du recuit thermique de la couche active après fabrication de la photodiode. Le deuxième régime, connu dans la littérature, est la baisse du photocourant avec le recuit, relatif aux domaines de polymère et de fullerène qui excèdent la longueur de diffusion des excitons. Le premier régime conduisant à l'augmentation des performances des photodiodes dans l'obscurité et sous lumière serait, d'après notre étude, lié à une baisse sensible

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

du taux de recombinaisons assistées par pièges due à une diminution de la concentration de pièges dans la couche active. Dans la suite de ce chapitre, on se propose d'étudier plus en détails l'origine physique du changement dans la concentration de pièges.

2.5 Origine physique de la diminution des pièges au cours du recuit thermique

Les états de gap sont caractérisés par deux techniques dans cette partie. Une première technique d'investigation consiste à mesurer la réponse spectrale des états de gap dont la distribution est excitée optiquement par des photons d'énergies inférieures au gap du polymère. Cette technique est une mesure indirecte des états de gap. Une deuxième technique est la méthode de spectroscopie à photoémission ultraviolet. Cette mesure est une technique directe d'investigation des états d'énergie dans le gap. Par ces deux techniques de mesure, la variation de la concentration des états de gap peut être caractérisée.

2.5.1 Détermination des queues de bande en réponse spectrale

En suivant les travaux de Street *et al* [Street 2011b, Street 2012b], la technique de réponse spectrale, présentée en partie 1.2.1, a été utilisée pour des photons d'énergies inférieures au gap optique de la couche active afin de déterminer la présence d'états de gap et l'évolution de leur densité au cours du recuit. Sur la figure 2.38, la réponse spectrale de la photodiode organique est présentée pour différents temps de recuit. Les différentes transitions optiques suivant l'énergie du photon sont identifiées.

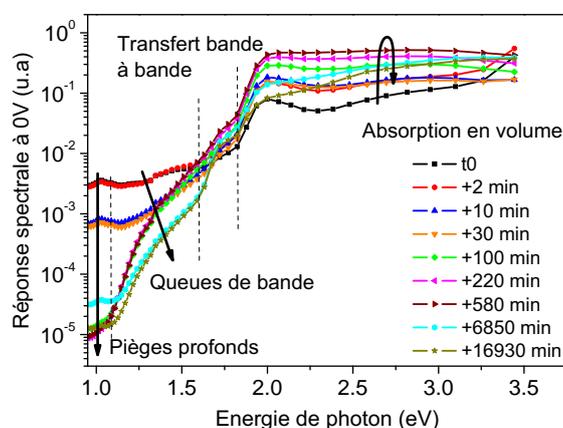


FIGURE 2.38 – Réponse spectrale de la photodiode organique à 0 V en fonction de l'énergie du photon incident. Un détecteur silicium a été utilisé jusqu'à 900 nm (1,37 eV) et un autre, InGaAs jusqu'à 1400 nm (0,89 eV). Les différentes transitions optiques sont identifiées sur le graphique.

On retrouve, pour les absorptions dans le volume de la couche active, une efficacité quantique qui décrit une courbe en cloche. Le gap optique du P3HT est de 1,8 eV et celui du PC₆₀BM de 2,4 eV. Pour des énergies de photons en dessous de 1,8 eV, la réponse non nulle de la photodiode est la signature d'états de gap qui sont alors excités par transitions optiques puis par collection des charges photogénérées de ces états. La réponse électrique

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

mesurée est marquée par une dépendance exponentielle décroissante avec l'énergie des photons incidents. Cette réponse exponentielle est relative à la présence d'états de gap distribués en queues de bande exponentielles dans le gap du polymère. On observe sur ces mesures qu'une diminution importante de la réponse spectrale des queues de bandes est présente, jusqu'à deux décades pour une énergie de photon de 1 eV au cours du recuit thermique.

Afin de quantifier cet effet, les queues de bande sont décrites par une fonction exponentielle de la forme $y = A \exp(-E/E_0) + B$, avec A et B des constantes, E l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie caractéristique des queues de bande. Le résultat de cette extraction est présenté en figure 2.39. On observe une diminution importante de l'énergie caractéristique E_0 de 320 meV à 100 meV au cours du recuit thermique. Cette baisse montre que le recuit thermique de la couche active induit une modification du désordre à l'origine des queues de bande. Les pièges s'étendant moins profondément dans le gap, les recombinaisons assistées par pièges sont alors moins nombreuses. **L'amélioration des performances de la photodiode au cours du recuit thermique est ainsi reliée à un changement de distributions d'états de gap. Cette étude confirme donc l'importance de ces états de gap dans la limitation des performances des dispositifs.** Dans la littérature, une étude du groupe de McGehee *et al* [Beiley 2011] a montré que l'introduction d'un fort recuit sur un mélange de PCDTBT:PC₇₀BM diminue l'ordre de l'empilement des chaînes de polymères, ce qui induit à une diminution de la mobilité effective des trous dans le polymère. L'auteur suggère d'ailleurs que l'introduction d'un désordre dans les chaînes de polymères serait à l'origine d'une augmentation de l'étendue des queues de bande dans l'hétérojonction volumique et donc des recombinaisons assistées par pièges qui y sont associées.

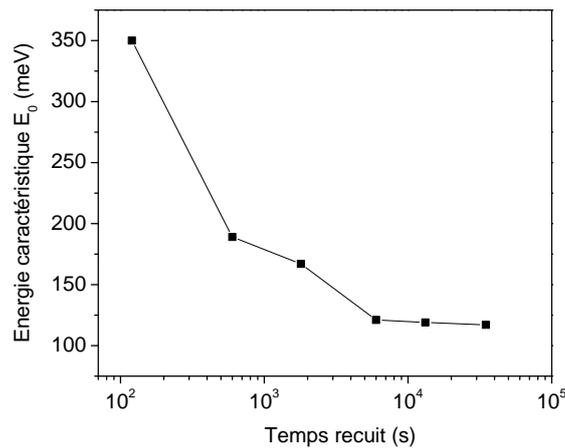


FIGURE 2.39 – Extraction de l'énergie caractéristique E_0 des queues de bande en dessous de 1,6 eV en fonction du temps de recuit de la couche active.

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

2.5.2 Comparaison des différentes techniques

Il apparaît qu'une diminution des recombinaisons assistées par piège au cours du recuit thermique explique les améliorations observées sur les caractéristiques de la photodiode organique en obscurité comme sous illumination. Ceci étant, nous devons encore identifier si cette amélioration a pour origine une même queue de bande entre les caractéristiques en obscurité et celles sous lumière, ou s'il s'agit de différentes queues de bande dans l'hétérojonction volumique (polymère, fullerène ou encore de deux bandes différentes, HOMO ou LUMO).

On se propose de comparer les paramètres qui sont influencés par ces pièges : le paramètre de Hecht S , le facteur d'idéalité dans l'obscurité η_{obs} , la réponse spectrale à 1 eV et l'énergie caractéristique E_0 extraite de la réponse spectrale. Comme spécifié par Street *et al* dans [Street 2012b], le paramètre de Hecht S doit être inversement proportionnel à N_t la concentration de pièges associée aux recombinaisons, et doit varier linéairement avec le facteur d'idéalité dans l'obscurité. L'énergie caractéristique E_0 est quant à elle reliée à la concentration N_t par une relation logarithmique.

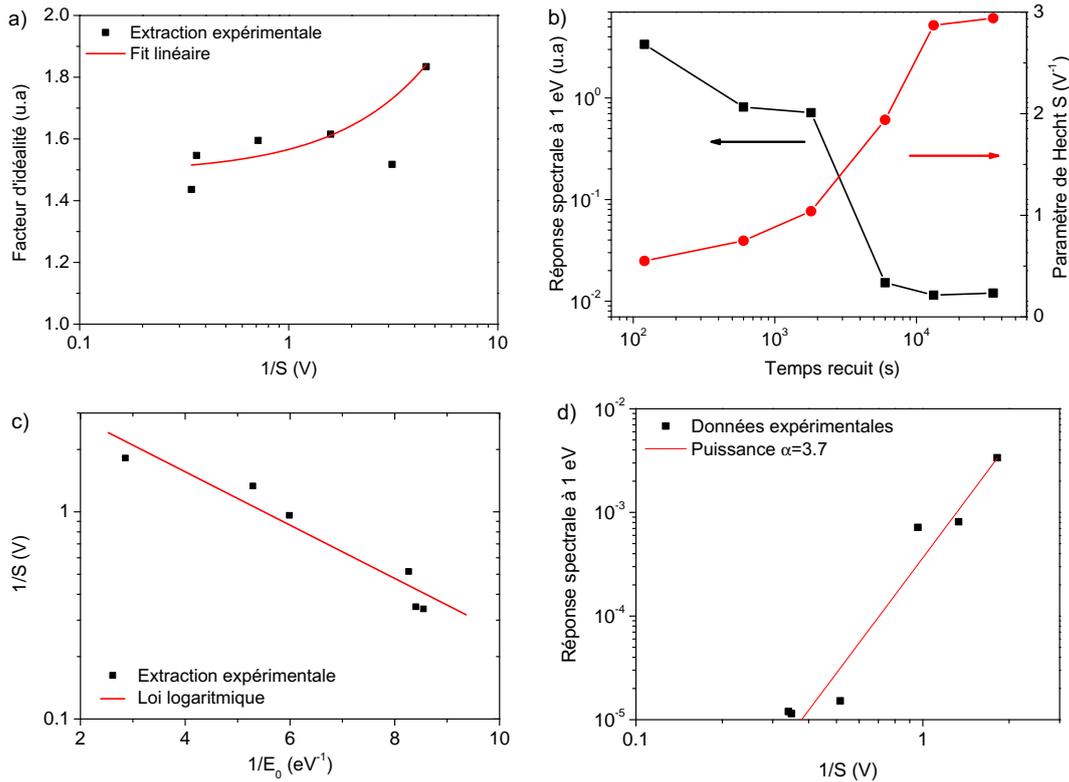


FIGURE 2.40 – Comparaison de l'évolution du paramètre S de Hecht en fonction du temps de recuit par rapport à l'évolution du facteur d'idéalité a), à la mesure en réponse spectrale pour une énergie de photon à 1,0 eV b) et à l'énergie caractéristique E_0 extraite sur la mesure de réponse spectrale c). En d) est tracée la loi entre la réponse spectrale à 1,0 eV et le paramètre $1/S$.

Le résultat est donné en figure 2.40. On observe une relation linéaire entre le facteur

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

d'idéalité extrait en régime direct et l'inverse de S (figure 2.40.a) et entre l'énergie caractéristique E_0 et le logarithme de $1/S$ (figure 2.40.c). Concernant la relation entre la réponse spectrale à 1 eV et le paramètre $1/S$ qui doit être linéaire, une corrélation entre les deux paramètres est effectivement observée (figure 2.40.b) mais cette relation n'est pas une loi linéaire (figure 2.40.d). Ce décalage avec la loi analytique suggérée par Street *et al* vient de la comparaison d'une concentration qui n'est exactement celle des pièges recombinants. En effet nous avons vu dans la partie 1.3.1 que suivant l'énergie caractéristique des queues de bande, la position en énergie des pièges comptant pour les recombinaisons SRH diffère. Par ailleurs, les pièges profonds sont les plus à même de recombiner, or la réponse spectrale mesurée à 1 eV est encore trop éloignée du milieu de gap (estimée à des photons d'énergies inférieures à 0,8 eV). Une étude théorique supplémentaire de la loi analytique suggérée Street *et al* par la simulation devrait être mise en oeuvre pour bien évaluer le domaine de validité de cette loi suivant l'étendue des queues de bande.

De ces comparaisons, on peut supposer qu'une unique queue de bande est à l'origine de l'évolution des caractéristiques sous illumination et dans l'obscurité au cours du recuit thermique. Cette queue de bande est réorganisée énergétiquement, c'est à dire que l'énergie caractéristique E_0 de sa distribution diminue.

La réponse spectrale est une mesure indirecte des états de gap qui ne permet pas de distinguer l'origine des queues de bande. L'une des composantes de la réponse spectrale est le coefficient d'absorption α . Pour les énergies de photons inférieures au gap électrique de l'hétérojonction volumique, et dans l'hypothèse de transitions assistées par pièges localisés à l'interface polymère:fullerène, le coefficient d'absorption est donné approximativement par [Street 2011b] :

$$\alpha(h\nu) = C \frac{v_F}{h\nu} \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} N_{HOMO}(E) N_{LUMO}(E + h\nu) dE \quad (2.22)$$

Dans cette équation, C est une constante, E l'énergie du photon incident, v_F la fraction volumique d'interface de l'hétérojonction, h la constante de Planck, ν la fréquence du photon, N_{HOMO} la densité d'états de la HOMO et N_{LUMO} la densité d'états de la LUMO. Le coefficient α peut être divisé en trois contributions distinctes : les transitions bande HOMO à queue de bande de la LUMO, queue de bande de la HOMO à bande LUMO et les transitions queue de bande de la HOMO à queue de bande de la LUMO. Ces trois transitions sont illustrées en figure 2.41.

En prenant en compte les densités d'états des queues de bande données par les équations (2.1) et (2.2), on montre que pour des énergies de photons comprises entre le gap électrique de l'hétérojonction volumique et la moitié du gap, l'absorption bande à queue de bande est dominante comparativement à la transition queue de bande à queue de bande. De plus le coefficient d'absorption présente une dépendance proportionnelle à $\exp(h\nu/E_0)$ avec E_0 **l'énergie caractéristique la plus grande parmi les énergies caractéristiques de toutes les queues de bande de l'hétérojonction volumique** comme analysé analytiquement en figure 2.42. Pour des énergies de photon inférieures à la moitié du gap, on trouve également une dépendance exponentielle mais dans ce cas l'énergie caractéristique E_0 qui y est extraite, n'est plus reliée à la valeur physique d'une

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

des queues de bande. Ce dernier régime n'est pas accessible par l'équipement de réponse spectrale au laboratoire.

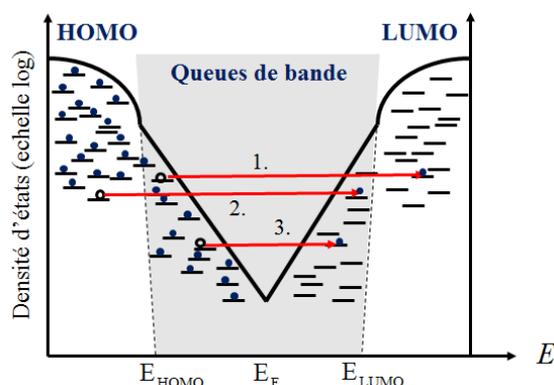


FIGURE 2.41 – Illustration des trois transitions optiques dans le gap du semiconducteur virtuel (mélange polymère:fullerène).

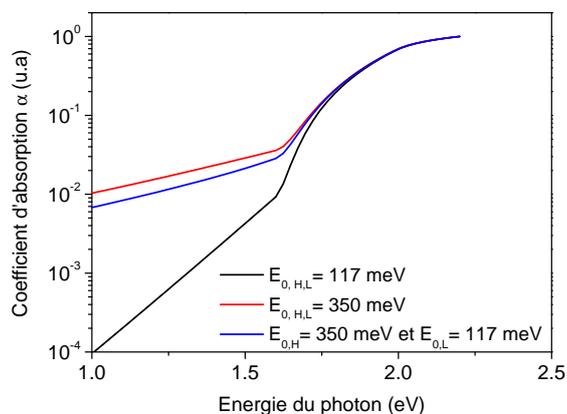


FIGURE 2.42 – Simulation analytique du coefficient d'absorption dans un semiconducteur virtuel avec deux queues de bande (HOMO et LUMO respectivement) ayant des amplitudes différentes. Les densités d'états des bandes de transport sont approximées par une fonction en racine carrée.

Cette analyse du coefficient d'absorption, dont la réponse spectrale est linéairement proportionnelle, permet d'affirmer que le paramètre E_0 extrait de la réponse spectrale dans la zone d'absorption des queues de bande, est bien l'énergie caractéristique de la queue de bande la plus importante parmi toutes les autres distributions de queues de bande existantes. La réponse spectrale est donc une caractérisation directe de la queue de bande majoritaire dans la bande interdite à l'origine des recombinaisons assistées par pièges.

2.5.3 Caractérisation des densités de pièges par mesure UPS

Des mesures de spectrométrie de photoémission ultraviolet (en anglais ultraviolet photoemission spectroscopy ou UPS) sont réalisées dans l'équipe du Professeur Antoine Kahn à l'université de Princeton [Guan 2010]. Ces mesures ont pour objectif de confirmer l'existence des distributions exponentielles d'états électroniques dans le gap du polymère à proximité de la HOMO. L'UPS présente l'avantage d'être une mesure directe des états électroniques alors que la réponse spectrale est une mesure indirecte car elle décrit l'impact des états de gap sur le transport des porteurs, ce transport pouvant potentiellement modifier la signature des états de gap.

Les mesures UPS ont été réalisées sur des échantillons de P3HT déposés sur substrat verre ITO par dépôt à la tournette à 5000 tours/minute durant 50 secondes. L'épaisseur de la couche obtenue est de 20 nm. Cette faible épaisseur est choisie car l'UPS est une mesure de surface et une épaisseur trop grande peut induire des effets de charges en volume qui impacte la forme du spectre UPS. La mesure UPS a été faite sur des échantillons de P3HT au lieu du mélange P3HT:PC₆₀BM afin d'éviter toute interprétation faussée. En effet, d'après des résultats théoriques [Rivnay 2011] les états de gap seraient localisés dans la bande interdite du P3HT à proximité de sa HOMO et non du PC₆₀BM. La mesure UPS est par ailleurs une mesure de surface, c'est à dire que seuls les 4 ou 5 premières chaînes en profondeur sont sondés au niveau de la surface. Ceci pose donc un problème dans le cas des mélanges car il est connu dans la littérature, et cela a été confirmé par nos mesures AFM, que la surface d'un mélange P3HT:PC₆₀BM est riche en P3HT [Chen 2010], une couche de P3HT seul est donc préférée pour cette analyse. Les états de gap à proximité de la LUMO ne sont pas analysés, ce qui aurait été difficilement envisageable même avec une technique d'IPES (Inverse PhotoEmission Spectroscopy) à cause des densités d'états très faibles au niveau de la LUMO de ces polymères [Guan 2010].

Des recuits identiques aux photodiodes ont été faits sur ces échantillons de P3HT. Une alternative aurait été d'analyser une couche de P3HT:PC₆₀BM coupée dans le plan en deux par lamination à l'aide d'un substrat de PDMS, dans le but d'avoir accès à une zone homogène de l'hétérojonction volumique.

On précise que deux détecteurs sont utilisés dans le canal à électrons : un linéaire et un autre, log pour améliorer la sensibilité du détecteur à des flux d'électrons plus faibles. Les spectres de photoélectrons par technique UPS sont donnés en entier en figure 2.43.

Le détecteur linéaire est utilisé dans cette mesure. Les spectres satellites à 23,09 eV (He1'=0,01He1) et 48,37 eV (He3=0,02He2) ont été soustraits des spectres mesurés. L'analyseur a été calibré sur un échantillon de platine. Aucune autre correction n'a été faite sur les spectres. La faible amplitude des états de la HOMO par rapport aux électrons ayant subi des collisions inélastiques reflète le caractère surfacique de la mesure UPS. Seuls les 2 à 3 premières chaînes de polymères contribuent effectivement au spectre de la HOMO. Les chaînes plus éloignées de la surface rendent la probabilité de collision pour les électrons trop grande.

La bord du spectre de photoélectrons correspondant au niveau de Fermi du P3HT est présenté en figure 2.44.a tandis que la région d'analyse de la HOMO du P3HT est donnée en figure 2.44.b et .c. Les différents spectres de photoélectrons correspondent aux

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

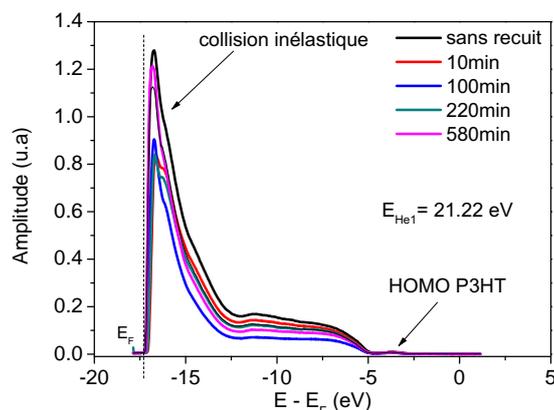


FIGURE 2.43 – Distribution énergétique du signal mesuré par UPS avec le détecteur linéaire de couches de P3HT pour différents temps de recuit en fonction de l'énergie de liaison. Les électrons ayant subi des collisions inélastiques et la densité d'état de la HOMO du P3HT sont indiqués.

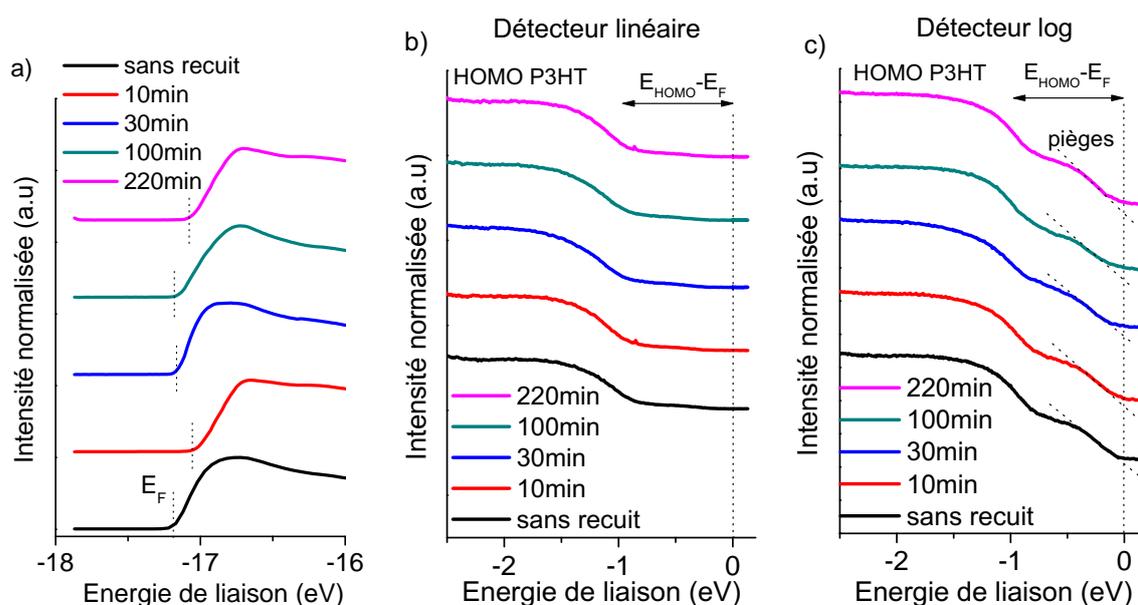


FIGURE 2.44 – Distribution énergétique du signal mesuré par UPS de la couche de P3HT pour différents temps de recuit. Le bord du signal au niveau duquel est extrait le niveau de Fermi est donné en figure a). En figure b) et c) le spectre est centré sur la HOMO du P3HT avec respectivement l'utilisation du détecteur linéaire et du détecteur log. Sur la figure .c, les queues de bande sont indiquées par une ligne en pointillé. Le décalage sur l'échelle des ordonnées est arbitraire et permet une meilleure visualisation des mesures.

différents temps de recuit à 85°C. Afin de rendre compte des états de gap localisés entre le bord de la HOMO et le niveau de Fermi, un détecteur log est utilisé en figure 2.44.c au lieu du détecteur linéaire figure 2.44.b. Les queues de bande sont visibles sur les spectres de photoélectrons UPS pour des énergies de liaison entre -0,4 eV et 0 eV grâce à l'appar-

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

rition d'une inflexion de la courbe qui n'était pas visible auparavant sur les spectres de photoélectrons mesurés avec le détecteur linéaire. **Ces queues de bande s'étendent dans le gap du P3HT et se réorganisent au cours du recuit thermique (visible uniquement par ajustement d'une loi exponentielle) en accord avec les résultats de réponse spectrale.** Des résultats similaires avaient été obtenus dans la même configuration d'analyse UPS par le groupe de Ueno *et al.* sur des molécules de pentacène dont les états de gap étaient modulés par exposition à un flux de gaz [Bussolotti 2013].

Afin d'évaluer qualitativement l'impact du recuit sur les densités d'états de gap, la densité d'états de la HOMO du P3HT est modélisée par une distribution gaussienne tandis que les queues de bande sont modélisées par une distribution exponentielle décroissante comme représenté sur la figure 2.45.

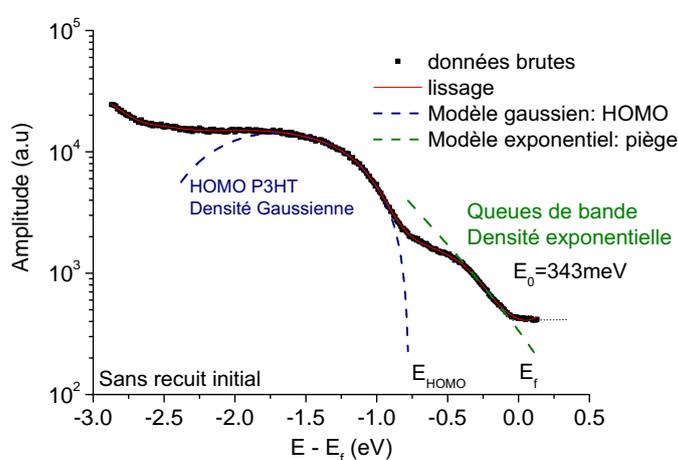


FIGURE 2.45 – Spectre de photoélectrons UPS en fonction de l'énergie de liaison centré sur la HOMO du P3HT n'ayant pas eu de recuit thermique. Les lois gaussiennes pour la HOMO et exponentielles pour les queues de bande sont représentées.

De ces deux distributions sont extraites la largeur à mi hauteur de la gaussienne d'états (figure 2.46.a) et l'énergie caractéristique E_0 des états de pièges (figure 2.46.b) en fonction du temps de recuit. Il apparaît que le recuit thermique conduit à une réorganisation énergétique à la fois de la HOMO et des états de gap. Ainsi la largeur de la gaussienne d'états se réduit au cours du recuit passant de 1,71 eV à 1,23 eV et l'énergie caractéristique baisse de 340 meV à 160 meV après 220 minutes de recuit. Cette réorganisation des queues de bande est illustrée en figure 2.47. L'échantillon à 580 minutes de recuit présentait un spectre dégradé et n'a donc pas été représenté dans cette étude. On note que la tendance ainsi que les valeurs extraites de l'énergie caractéristique sont assez proches de celles mesurées en réponse spectrale.

En conclusion de ces mesures UPS et de réponses spectrales, le recuit thermique conduit à une réorganisation énergétique des densités d'états à la fois de la HOMO et de sa queue de bande. Cette réorganisation énergétique témoigne ainsi de la réduction du désordre des chaînes de P3HT qui est à l'origine d'états de gap comme calculé théoriquement dans [Rivnay 2011, Street 2011b]. On montre par ailleurs que la queue de bande de

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

la HOMO du P3HT est la queue de bande majoritaire dans l'hétérojonction volumique P3HT:PC₆₀BM, car les mesures de réponse spectrale en volume et les mesures UPS de la HOMO du P3HT sont très proches.

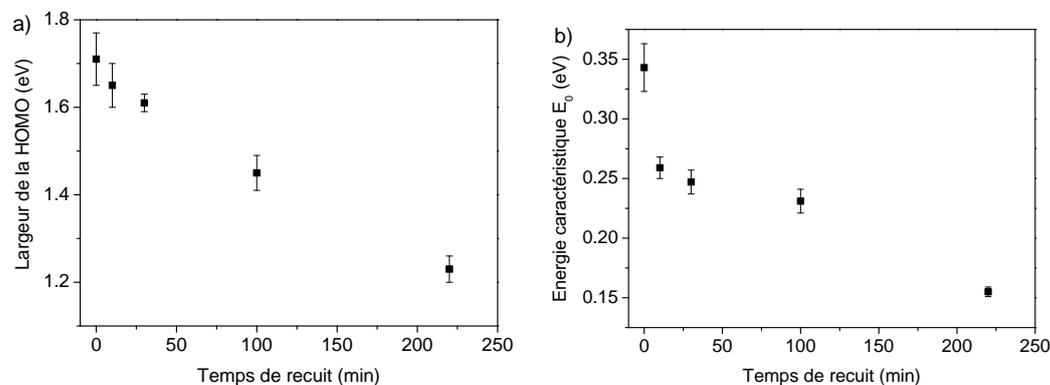


FIGURE 2.46 – Extraction de la largeur à mi hauteur de la densité d'états gaussienne de la HOMO en fonction du temps de recuit de la couche de P3HT a). Extraction de l'énergie caractéristique E_0 de la queue de bande de type donneur (HOMO) à partir des spectres UPS mesurés avec le détecteur log b).

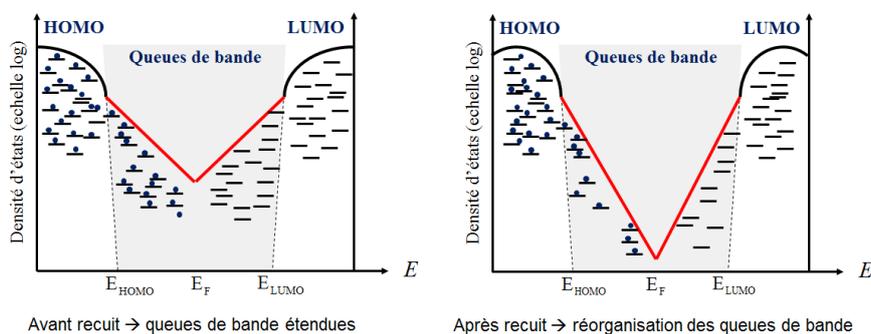


FIGURE 2.47 – Illustration de la réorganisation énergétique des queues de bande au cours du recuit thermique.

2.6 Modélisation du transport et simulations des caractéristiques des photodiodes organiques

Dans la section précédente, les caractérisations électro-optiques des photodiodes organiques au cours du recuit thermique ont montré que l'amélioration dans un premier temps de l'efficacité quantique, de la dépendance en champ du photocourant, de la baisse du courant d'obscurité en régime inverse seraient liés à une baisse de la densité de pièges dans le gap. Lorsque le recuit thermique est prolongé, les caractérisations morphologique de l'hétérojonction volumique (AFM, XRD) ont montré qu'une augmentation des domaines

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

de polymère serait à l'origine d'une baisse de l'efficacité quantique par limitation du taux de dissociation des excitons.

Dans cette section, les caractéristiques courant-tension obtenues expérimentalement sous illumination et dans l'obscurité sont simulées numériquement suivant l'approche de dérive diffusion en utilisant les paramètres extraits des caractérisations morphologiques et physiques. Le but de cette partie est de montrer que la réorganisation énergétique des états de gap caractérisée en réponse spectrale est cohérente avec l'évolution lors du recuit thermique des performances de la photodiode organique.

2.6.1 Simulation dérive diffusion incluant les queues de bande.

Le transport des charges dans l'hétérojonction volumique est modélisé suivant l'approche du semiconducteur virtuel introduit par Koster *et al.* [Koster 2005b]. Les paramètres de simulations propres à cette étude sont reportés en tableau 2.1 tandis que les autres paramètres nécessaires sont repris de [Häusermann 2009]. La photodiode organique simulée est une architecture directe à base de P3HT:PC₆₀BM.

Paramètre	Unité	Valeur
Température T	K	300
N _c ,N _v	cm ⁻³	5,0 × 10 ¹⁸
$\Phi_{PEDOT} - E_{Fermi}$	eV	-0,5
$\Phi_{Aluminium} - E_{Fermi}$	eV	0,12
P_{opt}	AM 1.5	0,25
Gap électrique	eV	1,6
Épaisseur ITO	nm	120
Épaisseur PEDOT	nm	40
Épaisseur couche active	nm	330
Constante diélectrique	u.a	3
$N_{H,tail}, N_{L,tail}$	cm ⁻³	10 ¹⁴
Section de capture du piège Γ	cm ²	10 ¹⁵
Vitesse thermique V_{th}	cm/s	2,7 × 10 ⁶
Masse élémentaire m	kg	8,92 × 10 ⁻³¹
Masse effective m*	kg	0,06m

TABLE 2.1 – Paramètres de simulation utilisés dans le modèle numérique

Les mobilités des électrons et des trous sont extraites par ajustement du modèle de désordre gaussien à partir des mesures de temps de vol. Le semiconducteur virtuel est considéré comme intrinsèque (i.e. sans dopage). Les densités exponentielles d'états de gap sont implémentées suivant le modèle proposé par Urbach *et al.* [Urbach 1953] et utilisées dans les photodiodes en silicium amorphe [Sakata 1985].

Afin de simplifier l'approche du modèle, les hypothèses suivantes sont faites :

- L'énergie caractéristique ainsi que l'amplitude des queues de bande sont symétriques pour les bandes HOMO et LUMO afin d'avoir des états dans l'ensemble neutres dans

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

l'équation de Poisson [Kirchartz 2012b].

- Aucune distribution de pièges profonds n'est ajoutée au modèle.
- Les recombinaisons assistées par pièges ainsi que le taux d'occupation des pièges sont décrits par le formalisme SRH.
- Les recombinaisons de Langevin sont prises en compte.
- Le pré-facteur de Langevin $q(\mu_n + \mu_p)/2\varepsilon$ est celui du modèle de Koster *et al* [Koster 2005b].

La morphologie de l'hétérojonction est prise en compte en ajustant les termes de générations et de recombinaisons. Suivant l'approche analytique de Ray *et al* [Ray 2011a], le terme de génération G de paires électron-trou est modifié afin de tenir compte de la limitation du taux de dissociation des excitons pour des tailles de domaines excédant deux fois la longueur de diffusion des excitons. Les recombinaisons ayant lieu à l'interface de l'hétérojonction volumique [Street 2010b], les termes de recombinaisons sont limités par la fraction volumique d'interface de l'hétérojonction v_F qui est inversement proportionnelle à la taille moyenne des domaines $\langle W \rangle$ (obtenue grâce aux caractérisations morphologiques).

L'équation de continuité est alors modifiée comme suit :

$$\nabla \cdot \vec{\Phi}_n = \frac{2L_{ex}}{\langle W \rangle} \tanh \left[\frac{\langle W \rangle}{2L_{ex}} \right] G - v_F R_{SRH} - v_F R_L \quad (2.23)$$

Dans cette équation, Φ_n est le flux d'électrons, L_{ex} la longueur de diffusion de l'exciton, v_F la fraction volumique de l'interface de l'hétérojonction volumique, G le taux de génération de paires électron-trou, R_{SRH} le taux de recombinaisons assistées par pièges et R_L le taux de recombinaisons de Langevin. On note que le paramètre v_F introduit par Street *et al* est sans unité. Les taux de recombinaisons sont données en $m^{-3}s^{-1}$. Les recombinaisons assistées par pièges sont sommées sur toute la densité de pièges dans le gap du semiconducteur virtuel (équations 2.9 et 2.10). Les pièges sont par ailleurs pris en compte dans l'équation de Poisson.

Le modèle analytique de Alam *et al* sur la limitation du taux de génération par la taille moyenne des domaines de polymère et de fullerène est appliqué en figure 2.48. On observe une baisse de la densité de courant sous illumination pour des temps de recuits qui excèdent une durée de 600 minutes. Cette durée correspond au moment où les tailles de domaines moyens $\langle W \rangle$ excédant deux fois la longueur de diffusion des excitons L_{ex} , ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de dissociation des excitons. Ces derniers se recombinent avant d'avoir diffusé à l'interface de l'hétérojonction la plus proche.

Les mesures expérimentales du photocourant normalisé en fonction de la tension de polarisation pour les différents temps de recuit sont comparées aux résultats de simulation en figure 2.49. La dépendance en champ est correctement reproduite en prenant en compte le changement de l'énergie caractéristique E_0 des queues de bande au cours du recuit (figure 2.49.b). En effet, si la réorganisation énergétique des états de gap n'est pas prise en compte (figure 2.49.a), seul le paramètre v_F module le taux de recombinaisons et dans ce cas la dépendance en champ reste quasiment inchangée. La fraction volumique v_F de l'interface polymère:fullerène, qui est inversement proportionnelle à la taille moyenne des domaines, n'a donc que peu d'impact sur les recombinaisons assistées par pièges.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

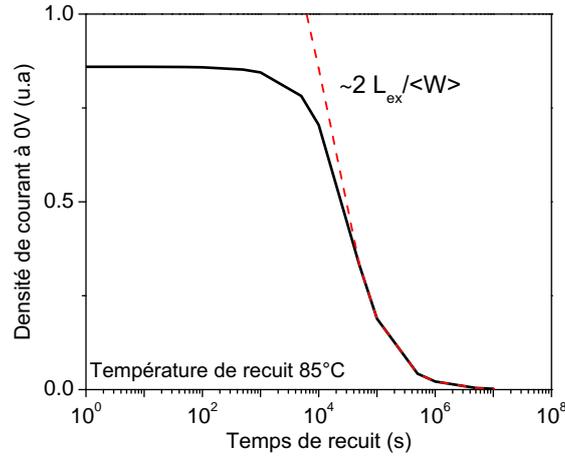


FIGURE 2.48 – Modèle analytique proposé par Alam *et al* [Ray 2011a] pour prendre en compte la baisse de la densité de courant quand la taille moyenne des domaines $\langle W \rangle$ excède la longueur de diffusion des excitons L_{ex} .

L'évolution de la morphologie de la couche active au cours du recuit n'est donc pas prépondérante dans la modification de l'amplitude du taux de recombinaisons SRH en comparaison de la réorganisation énergétique des queues de bande. On note que dans le modèle, le produit $v_F \cdot N_0$ qui représente la concentration de pièges à l'interface bande de transport - bande interdite est un paramètre d'ajustement pour le premier recuit puis ce paramètre est modulé suivant la variation de la taille de domaine $\langle W \rangle$ pour les recuits suivants.

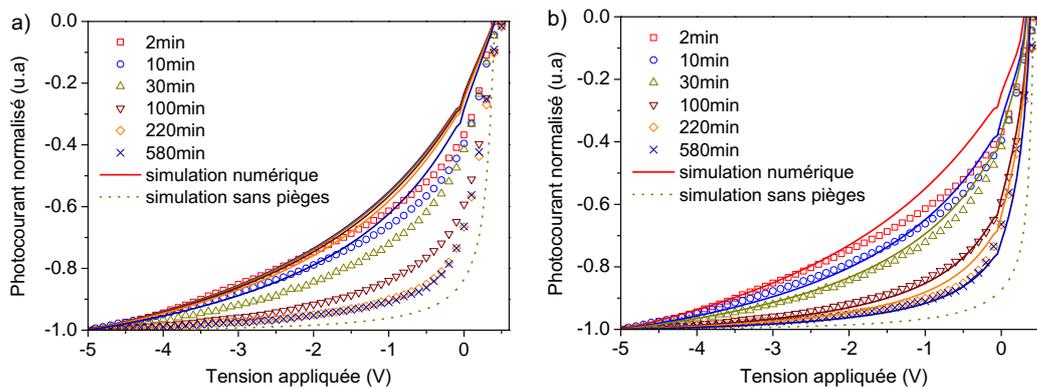


FIGURE 2.49 – Comparaison du photocourant expérimental en fonction de la tension de polarisation avec les résultats de la simulation numérique. Seule l'évolution de la taille des domaines est prise en compte a) tandis que les queues de bande extraites à partir de la réponse spectrale de la photodiode ont été implémentées pour prendre en compte la variation du taux de recombinaisons assistées par pièges en b).

L'EQE de la photodiode organique est également simulée avec ce même modèle et présenté en figure 2.50. Le modèle reproduit fidèlement les deux régimes de la

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

photodiode sous illumination au cours du recuit et confirme ainsi l'interprétation donnée de ce résultat : limitation de l'efficacité par les recombinaisons assistées par pièges pour des temps de recuit faibles et par le taux de dissociation des excitons pour des longs temps de recuit.

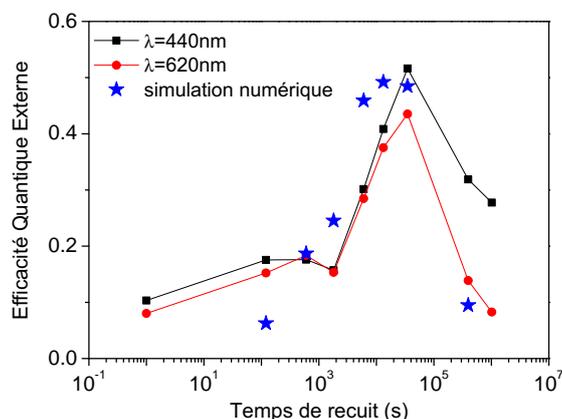


FIGURE 2.50 – Mesure d'efficacité quantique externe en condition de court-circuit à 440 nm et 620 nm en fonction du temps de recuit thermique T_a .

La variation des queues de bande dans le gap électrique du semiconducteur virtuel est présentée en figure 2.51. La densité d'états des queues de bande est tracée en fonction de la profondeur en énergie dans le gap électrique. Au cours du recuit thermique, les densités d'états de pièges sont modulées par deux phénomènes physiques : la diminution de l'énergie caractéristique E_0 des queues de bande ainsi que la diminution de v_F la fraction volumique de la densité d'interface polymère:fullerène qui conduit à une diminution de la densité d'états des pièges $N_{0,tail}$ de la distribution exponentielle.

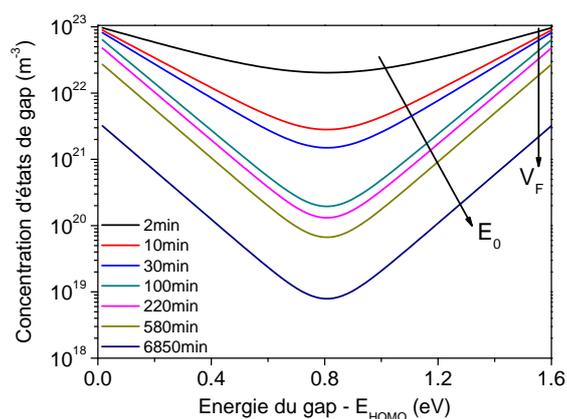


FIGURE 2.51 – Représentation de la variation des queues de bande dans le gap au cours des différents temps de recuit. Dans le modèle sont pris en compte la variation de l'énergie caractéristique E_0 ainsi que la variation de la densité d'interfaces polymère:fullerène v_F .

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Si on corrèle la baisse sur 3 ordres de grandeur du courant d'obscurité en régime inverse et la variation de la densité de pièges dans la bande interdite au cours du recuit (figure 2.51), on en déduit que les pièges, qui sont effectifs dans les recombinaisons SRH, doivent se situer en milieu de gap. On cherche donc à déterminer si tous les états de la queue de bande sont à l'origine de recombinaisons assistées par pièges ou bien si seuls les pièges de milieu de gap dominant les recombinaisons. Nous avons vu au début de ce chapitre (partie 1.3.1) que malgré la très faible concentration de pièges des queues de bandes en milieu de gap, ces états ayant une probabilité bien plus forte de capturer à la fois un trou et un électron, le taux de recombinaisons y est le plus fort.

2.6.2 Modélisation des pièges profonds

A l'aide de simulations numériques, nous montrons dans cette partie que seuls les pièges localisés profondément dans la bande interdite (milieu du gap) jouent un rôle dans les recombinaisons assistées par pièges. Ainsi malgré la distribution exponentielle décroissante des états de gap allant des bandes de transport (concentration importante) jusqu'au milieu du gap (concentration de pièges très faible), le taux de recombinaisons est dominant en milieu de gap là où la probabilité de capture d'un électron et d'un trou est égale. Dans la suite de cette partie, une concentration de pièges profonds est implémentée au milieu du gap à la place des queues de bande. Ces pièges sont considérés comme neutres afin d'éviter toute dissymétrie au niveau de l'équation de Poisson.

Dans les paramètres de simulation, **la concentration de pièges profonds est calculée à partir de la variation de la concentration de pièges des queues de bande au milieu du gap au cours du recuit thermique** (déterminée à partir de la figure 2.51).

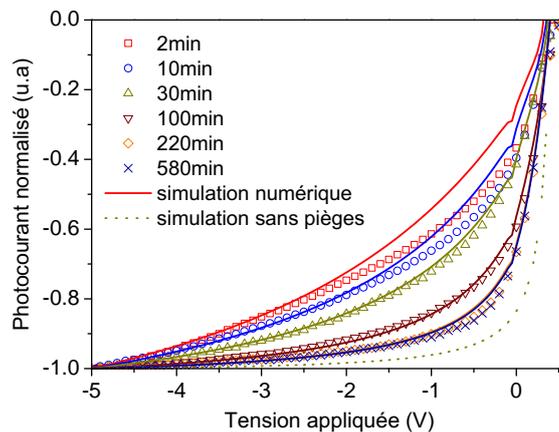


FIGURE 2.52 – Comparaison du photocourant expérimental en fonction de la tension de polarisation avec les résultats de la simulation numérique. Un piège unique au milieu du gap a été implémenté dans le code numérique.

Les mesures expérimentales du photocourant normalisé et les résultats de simulation en fonction de la tension de polarisation sont ensuite comparées (figure 2.52). **Tout**

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

comme les résultats de simulation pour les queues de bande, la dépendance en champ du photocourant reproduit fidèlement les mesures expérimentales.

La concentration de pièges profonds utilisée dans la simulation est comparée à la variation de l'inverse du paramètre de Hecht S (figure 2.53). Les points décrivent une loi linéaire ce qui montre bien le lien entre la variation de la concentration de pièges au milieu du gap et le taux de recombinaisons assistées par pièges dans la couche active.

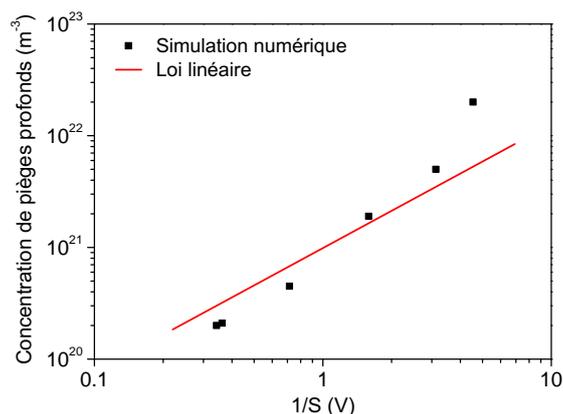


FIGURE 2.53 – Concentration de pièges profonds, extraite de la simulation numérique de la figure 2.52, en fonction de l'inverse du paramètre de Hecht S .

Enfin, le courant d'obscurité en régime inverse est tracé en fonction de la concentration de pièges profonds (figure 2.54). Encore une fois la relation de linéarité témoigne des états de pièges profonds comme origine de la génération thermique via ces pièges en régime inverse de la photodiode dans l'obscurité.

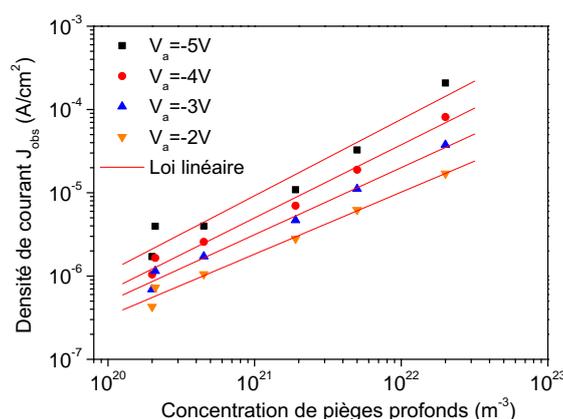


FIGURE 2.54 – Concentration de pièges profonds utilisée dans la simulation numérique de la figure 2.52 en fonction de la densité de courant dans l'obscurité pour différentes tensions de polarisation en régime inverse.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

Nous avons ainsi montré que même si les pièges dans le gap suivent une distribution exponentielle décroissante provenant du désordre des chaînes de P3HT, seuls les états en milieu de gap, c'est à dire au bout des queues de bande, pourtant en concentration bien plus faible, sont à l'origine des recombinaisons assistées par pièges sous illumination et à l'origine de la génération thermique dans l'obscurité en régime inverse. **Dans cette étude, l'extraction du paramètre E_0 grâce à la mesure de réponse spectrale sur les premiers 100 meV de la distribution en queue de bande des pièges, permet de déterminer par extrapolation la concentration de pièges au milieu du gap. Sans cette distribution exponentielle décroissante, les états de gap profonds seuls ne seraient pas identifiables directement par la technique de réponse spectrale ni même par la mesure UPS (limitation de la mesure).**

Une dernière possibilité pour extraire les concentrations de pièges profonds aurait été l'analyse Mott-Schottky de la caractéristique CV. A priori, cette analyse n'est pas non plus valable car la concentration de pièges extraite correspondrait à l'ensemble des états de queues de bande et non à ceux en milieu de gap, qui sont d'ailleurs négligeables par leur concentration comparativement au reste de la queue de bande. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

2.6.3 Étude des recombinaisons : Langevin versus SRH

Dans le modèle de la photodiode organique, les recombinaisons de Langevin et SRH ont été implémentées afin de prendre en compte les différentes pertes électriques. Les mesures de linéarité du photocourant en fonction de la puissance lumineuse incidente ont montré que le mécanisme de pertes dominant est celui des recombinaisons assistées par pièges. Le rapport du taux de recombinaisons SRH sur le taux de recombinaisons de Langevin en fonction du temps de recuit est calculé et présenté en figure 2.55 (les équations sont données en chapitre 1, partie 5.2).

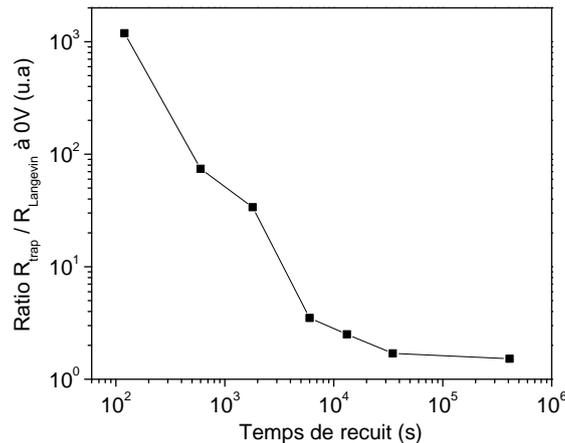


FIGURE 2.55 – Ratio du taux de recombinaisons assistées par pièges sur le taux de recombinaisons de Langevin en fonction du temps de recuit à partir de la simulation numérique de la figure 2.49.

Sans recuit initial, le ratio atteint 3 ordres de grandeurs ce qui confirme la dominance

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

des pièges comme mécanisme de pertes dominant. Cependant, lorsque le recuit thermique atteint le temps de recuit optimal ce ratio chute à 1,6. Ainsi les recombinaisons de Langevin ne sont plus négligeables pour des photodiodes optimisées ce qui est en accord avec les nombreuses publications sur ce mécanisme dans les cellules solaires optimisées. Cependant, malgré un taux de recombinaisons de Langevin proche du taux de recombinaisons assistées par pièges, nous n'avons pas constaté d'inflexion sur la mesure de linéarité. En effet, ce ratio de 1,6 indique bien que les recombinaisons de Langevin ne sont pas pour autant dominantes comparativement aux pièges malgré la réorganisation des queues de bande.

Un point intéressant à noter est l'impact des recombinaisons de Langevin sur les performances des photodiodes organiques sous lumière et dans l'obscurité. Au cours du recuit, une amélioration de la mobilité des porteurs sur plusieurs ordres de grandeur aurait conduit effectivement à une diminution du taux de recombinaisons de type Langevin et donc à une amélioration du photocourant. Par contre, le terme de génération thermique de type Langevin aurait lui augmenter car il est linéairement proportionnel avec la mobilité des porteurs. **Ainsi dans le cas d'un mécanisme de pertes dominé par les recombinaisons de Langevin, les performances dans l'obscurité en régime inverse se dégradent avec l'amélioration des performances sous lumière.** Ce point est donc différent des recombinaisons SRH, où performances sous lumière et dans l'obscurité s'améliorent.

Le mécanisme de pertes électriques dominant dans les photodiodes organiques a été source de débat pour trancher entre les recombinaisons assistées par pièges et les recombinaisons de type Langevin comme expliqué au début de ce chapitre. **On suggère ici que ces deux mécanismes sont à prendre en compte notamment pour des photodiodes organiques optimisées ayant peu de pertes liées aux états de gap. Cette étude permet d'avoir une vue d'ensemble sur les mécanismes de pertes entre Langevin et SRH. Le mécanisme SRH est dominant lorsque les chaînes de polymères sont très désordonnées tandis que le Langevin devra être pris en compte pour des photodiodes optimisées.**

2.6.4 Modélisation du courant d'obscurité

La modélisation du courant d'obscurité en régime inverse a également été étudiée. En présence d'une concentration de pièges importante, le niveau du courant est alors fixé par la génération thermique des pièges. Cette génération thermique correspond à l'émission de porteurs de la bande de valence dans la bande de conduction par l'intermédiaire des états de gap. Dans le formalisme SRH, en l'absence de dopage, le taux de génération par pièges est égale à $C_c \cdot N_t \cdot n_i$ pour un piège unique au milieu du gap :

$$R_{SRH} = N_t \frac{-n_i^2}{\frac{1}{C_c} (n_i + n_i)} = -C_c \cdot N_t \cdot n_i \quad (2.24)$$

Les mesures expérimentales ont également montré que le courant d'obscurité en régime inverse diminue sur trois ordres de grandeur au cours du recuit thermique ce qui est cohérent avec une baisse de la concentration de pièges en milieu de gap.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

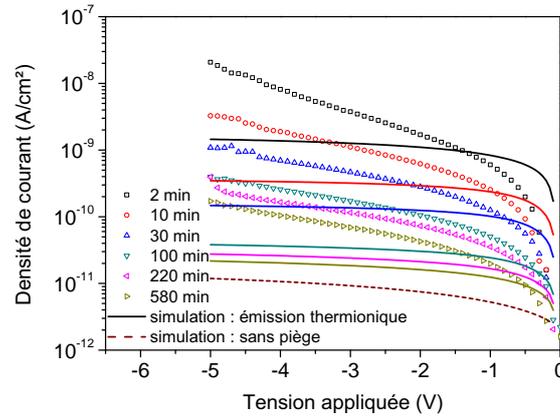


FIGURE 2.56 – Comparaison de la densité de courant dans l’obscurité (mesure expérimentale) en fonction de la tension de polarisation avec les résultats de la simulation numérique. Les queues de bande extraites à partir de la réponse spectrale de la photodiode ont été implémentées pour prendre en compte la variation du taux de recombinaisons assistées par pièges qui agit en régime inverse comme un taux de génération thermique dans l’obscurité.

La densité de courant dans l’obscurité en fonction de la tension de polarisation est simulée avec les mêmes paramètres que la simulation du photocourant (figure 2.56). On précise que le modèle utilisé est celui la distribution exponentielle des queues de bande. En réutilisant les mêmes queues de bande, le courant d’obscurité simulé en régime inverse reproduit assez fidèlement la variation d’amplitude des caractéristiques expérimentales comme cela est montré en figure 2.57. On montre ainsi que les queues de bande implémentées satisfont à la fois les caractéristiques sous lumière comprenant la dépendance en champ du photocourant et la variation d’amplitude du courant d’obscurité .

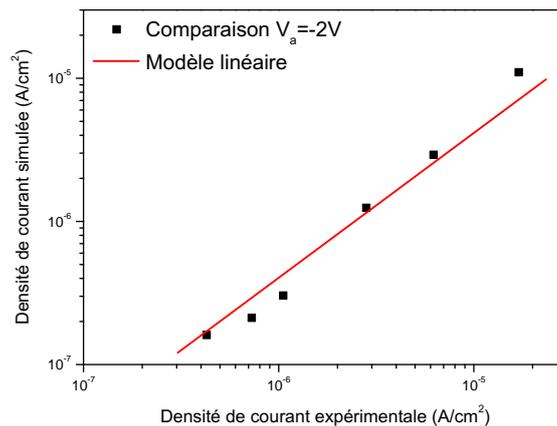


FIGURE 2.57 – Comparaison de la densité de courant dans l’obscurité (mesure expérimentale) avec les résultats de la simulation numérique à $-2V$ pour les différents temps de recuit.

On remarque cependant que, même si le formalisme SRH reproduit assez bien la

2. Étude du recuit sur des mélanges P3HT:PC₆₀BM

variation de l'amplitude du courant au cours du recuit thermique, la dépendance en champ électrique diffère fortement. Cette différence a probablement pour origine le modèle de transport dans l'approche de dérive diffusion qui ne prend pas en compte le transport par sauts des porteurs entre les états situés dans le gap : il prend en compte uniquement le transport dans les HOMO et LUMO avec piégeage et dé-piégeage éventuel des porteurs dans les états de gap. Le transport par sauts induit une forte dépendance en champ électrique lorsque la densité de charges est faible donc typiquement dans le cas de la génération thermique des pièges en milieu de gap, c'est à dire dans l'obscurité. Sur l'échelle logarithmique, le courant décrit par le formalisme SRH est quasiment indépendant du champ électrique alors que le courant expérimental a une dépendance exponentielle avec la tension de polarisation en régime inverse. Cette dépendance en champ peut être en partie modélisée par l'approche de recombinaisons assistées par effet tunnel. Cette approche a été introduite par Hurkx *et al.* en 1992 dans les photodiodes en silicium [Hurkx 1992b] et dérivé en un modèle analytique [Hurkx 1992a]. Dans cette approche, le formalisme SRH est modifié pour prendre en compte l'émission et la capture de charges par effet tunnel assisté par phonons dans un piège comme illustré sur la figure 2.58.

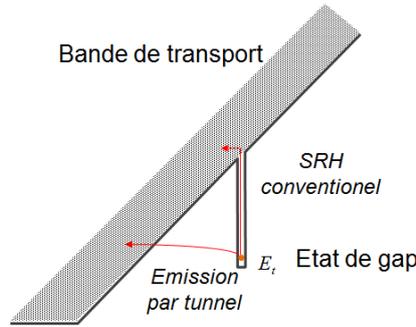


FIGURE 2.58 – Illustration du mécanisme d'émission tunnel d'un état de gap comparé au mécanisme thermionique utilisé dans le formalisme SRH.

Dans le formalisme de Hurkx *et al.*, une fonction sans unité qui prend en compte le mécanisme de pièges par effet tunnel est introduite :

$$\Gamma_{n,p} = \frac{\Delta E_{n,p}}{k_B T} \int_0^1 \exp\left(\frac{\Delta E_{n,p}}{k_B T} u - K_{n,p} u^{3/2}\right) du \quad (2.25)$$

Avec $\Delta E_{n,p}$ la différence d'énergie entre le niveau du piège et le niveau de la bande de transport, k_B la constante de Boltzmann, T la température et u un paramètre d'intégration. Le terme $K_{n,p}$ est donné par :

$$K_{n,p} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m^* \Delta E_{n,p}^3}{q\hbar |E|}} \quad (2.26)$$

Avec E le champ électrique local et m^* la masse effective.

Le taux de capture du piège dans le formalisme SRH est alors remplacé par la relation suivante qui prend en compte l'émission et la capture de charges par effet tunnel à travers

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

des états de gap :

$$C_{n,p} = \frac{V_{th}\Gamma}{1 + \Gamma_{n,p}} \quad (2.27)$$

Avec V_{th} la vitesse thermique, Γ la section de capture du piège décrit par le formalisme SRH et $\Gamma_{n,p}$ la section de capture du piège par effet tunnel. Une section de capture est donnée en m^2 et le taux de capture en $m^3 s^{-1}$.

Ce mécanisme supplémentaire conduit à une dépendance en champ dans la génération thermique qui est alors pilotée par le paramètre m^* la masse effective de la charge. Lorsque ce formalisme est implémenté dans le modèle numérique, et en ajustant une masse effective à $0,06m_0$, le courant d'obscurité en régime inverse est alors correctement reproduit. Les résultats de simulations sont comparés aux caractéristiques expérimentales en figure 2.59. On note que pour des densités de courant importantes, l'effet tunnel est négligeable devant le mécanisme d'émission thermionique du formalisme SRH d'où un changement de dépendance en champ des courbes simulées pour les temps de recuits les plus faibles.

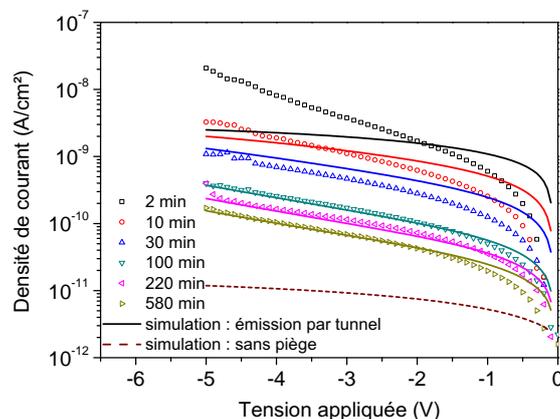


FIGURE 2.59 – Comparaison de la densité de courant dans l'obscurité mesurée expérimentalement en fonction de la tension de polarisation avec les résultats de la simulation numérique. Le modèle de génération thermique a été modifié en incluant l'émission des pièges par effet tunnel.

Afin de bien visualiser les dépendances en champ de ces différents formalismes, les courants d'obscurité simulés sans pièges, avec pièges comprenant le formalisme SRH et avec pièges comprenant le formalisme SRH modifié par le modèle de Hurkx *et al* sont tracés pour le temps de recuit optimal en figure 2.60. De la même manière que dans les photodiodes en silicium dans les années 90, la génération thermique assistée par effet tunnel entre les pièges et les bandes de transport est en mesure d'interpréter plus fidèlement la forte dépendance en champ du courant d'obscurité en régime inverse.

En conclusion, **nous avons montré dans cette partie que le modèle de dérive diffusion reproduit fidèlement l'évolution des caractéristiques courant-tension de la photodiode organique au cours du recuit thermique en prenant en compte comme paramètres d'entrées les caractéristiques des queues de bande et la modulation de la morphologie de l'hétérojonction volumique.** La dépendance en champ du photocourant est correctement reproduite par le formalisme

3. Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

SRH. Dans l'obscurité, cette dépendance diffère fortement avec les mesures expérimentales. L'origine de ce décalage est le transport par sauts qui ne peut être négligé à faible densité de courant ou pour des champs électriques internes importants. Dans ce cas, les dépendances en champ sont bien plus importantes à cause du processus de sauts des charges assistées par le champ électrique. Cependant ce modèle soulève des interrogations notamment sur la validité de la masse effective dans le gap d'un polymère.

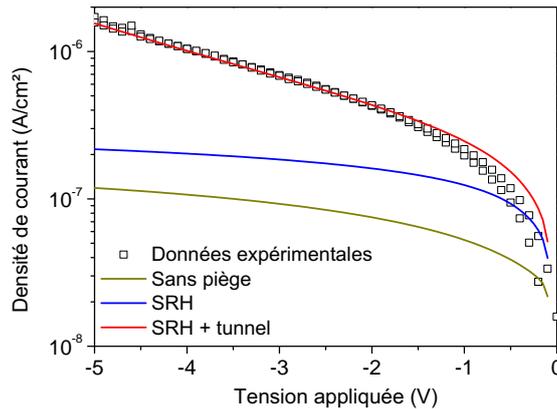


FIGURE 2.60 – Comparaison de la densité de courant dans l'obscurité en fonction de la tension de polarisation mesurée après un temps de recuit de 580 minutes avec les simulations numériques sans pièges, avec pièges et formalisme SRH, et avec pièges et formalisme de génération thermique assisté par tunnel.

3 Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

Dans cette dernière partie, l'impact des additifs sur l'étendue des queues de bande est étudié. Nous avons vu auparavant que malgré la cristallisation importante du film grâce à l'utilisation de DIO dans la couche active (confirmée par la stabilité du spectre d'absorption en température), une réorganisation conséquente des états de gap s'opère au cours du recuit thermique. L'intérêt de cette étude est donc d'affiner notre compréhension sur le lien entre état cristallin du polymère et étendue de la queue de bande, en faisant varier l'ordre cristallin initial du système par l'utilisation de différents couples solvant:additif. Habituellement, l'additif est utilisé pour améliorer l'homogénéité de l'hétérojonction volumique qui peut être dégradée dans le cas de polymères amorphes [Liao 2013] alors que l'additif est ici ajouté pour modifier l'ordre cristallin du P3HT. L'étude s'est déroulée dans le cadre de l'encadrement d'un stagiaire de master 1.

Des photodiodes organiques ont été fabriquées en modifiant la composition de l'additif. Trois composés différents sont étudiés : sans additif, 5 % de 1,8-Diiodooctane (DIO) et 5 % de 1-Chloronaphthalene (CNT). Les additifs sont mélangés avec le chlorobenzène qui est le solvant principal du mélange polymère:fullerène. Les propriétés de ces solvants sont résumées en tableau 2.2. Le choix de ces deux additifs s'est fait suivant les études déjà

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

publiées sur leur utilisation avec le P3HT:PC₆₀BM [Liao 2013]. Les critères de sélectivité du solvant et de l'additif pour un couple polymère:fullerène est expliqué en détail dans [Vongsaysy 2014].

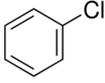
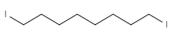
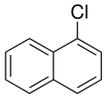
Solvant et additifs	Acronyme	Température d'ébullition	structure
Chlorobenzène	CB	132°C	
1,8-Diiodooctane	DIO	167°C	
1-Chloronaphthalène	CNT	250°C	

TABLE 2.2 – Tableau résumant les différents solvant et additifs utilisés dans cette étude

3.1 Étude morphologique de la couche active

Tout d'abord, les spectres d'absorption des films de P3HT:PC₆₀BM ont été caractérisés pour les différents couples additif:CB utilisés. Déposés séparément (figure 2.61.a), les films de P3HT et de PC₆₀BM présentent un degré de cristallisation élevé, indiqué par la présence de pics d'absorptions (flèches sur le spectre). Sans l'utilisation d'additif, le film de P3HT:PC₆₀BM est amorphe. Par contre, pour les deux additifs utilisés, le polymère cristallise au moment de son dépôt sur le substrat. Ce résultat est en accord avec le rôle attendu de l'additif comme expliqué dans le chapitre précédent.

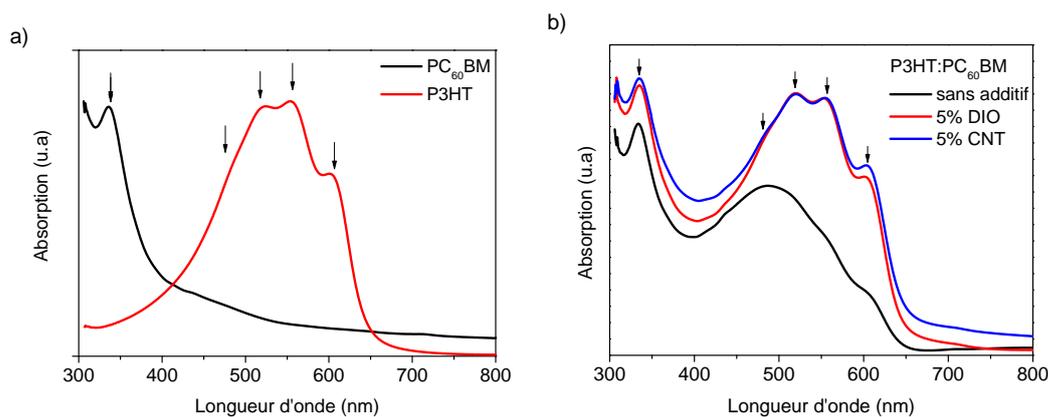


FIGURE 2.61 – Spectres d'absorption des couches de P3HT d'une part et de PC₆₀BM d'autre part utilisant le CB comme solvant a) et spectres des mélanges P3HT:PC₆₀BM avec ou sans additif dissous dans du CB b).

Par la suite, la stabilité en température des spectres d'absorption est étudiée. Alors que

3. Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

les spectres des mélanges avec additifs restent inchangés au cours des différents temps de recuits successifs à 85°C (figure 2.62.b), le mélange sans additif, très amorphe initialement, cristallise au cours du recuit (figure 2.62.a). Le caractère cristallin des couches utilisant un additif est donc confirmé.

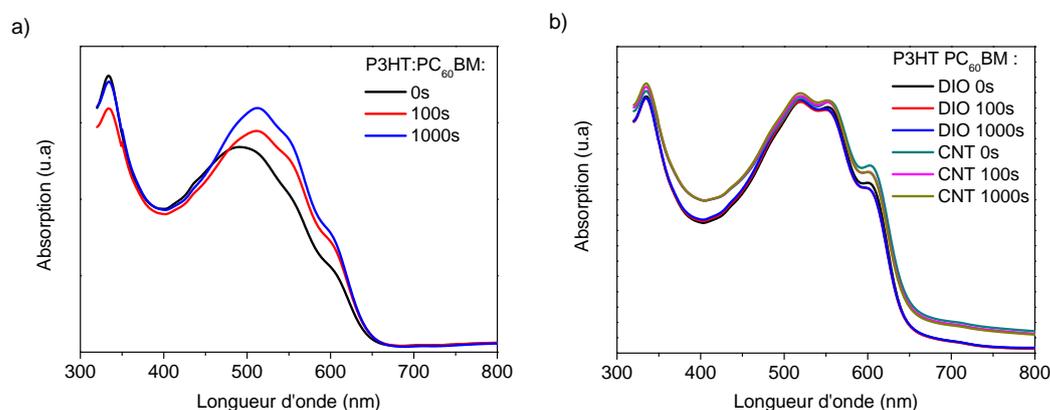


FIGURE 2.62 – Stabilité en température des spectres d'absorption des mélanges P3HT:PC₆₀BM sans additif a) et avec additif b) dissouts dans du CB.

Des images au microscope optique ont été prises sur ces mélanges et révèlent une rugosité des couches très importante pour les solutions préparées avec des additifs (figure 2.63). L'usage de CNT, additif ayant le point d'ébullition le plus haut à 250°C , conduit à une rugosité la plus importante, visible en figure 2.63.c. Cette rugosité peut être source de courts circuits entre anode et cathode si l'épaisseur de la couche est trop fine. On rappelle que dans cette étude, l'épaisseur de la couche active est la même pour les trois mélanges, mesurée au profilomètre mécanique autour de 330 nm.

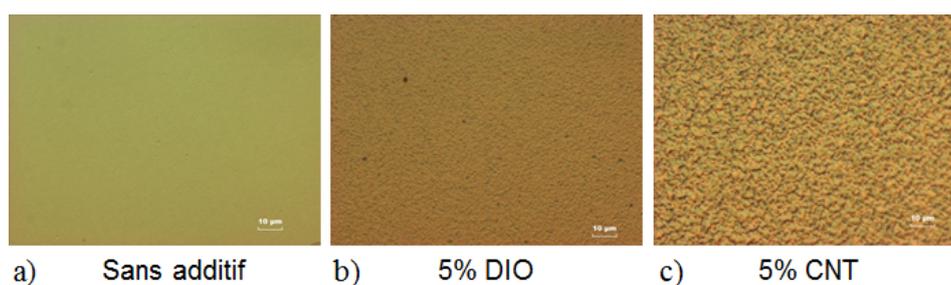


FIGURE 2.63 – Images prises au microscope optique de la surface des mélanges de P3HT:PC₆₀BM dans du CB sans additif a), avec DIO b) et avec CNT c), respectivement.

La rugosité des couches ainsi que la taille moyenne des domaines de P3HT sont ensuite caractérisées par des mesures AFM à la surface de la couche active. Les mesures de phase et de topographie de ces trois couches actives sont reportées en figure 2.64. La pointe AFM balaye une aire de $1\ \mu\text{m}^2$. Une rugosité importante sur les images de topographie des mélanges avec additif est confirmée (tableau 2.3). Par ailleurs, sans additif, la mesure

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

de phase montre des domaines bien moins marqués que sur les mesures de phase avec DIO. Les fibrilles de P3HT ont donc une longueur de conjugaison moindre. L'usage du CNT conduit à une meilleure homogénéité de film car les domaines de fullerène (zone sombre) sont visibles sur l'image de phase alors que sans additif ou avec DIO, la surface est entièrement recouverte de P3HT. Un résultat similaire a été publié dans une étude récente [Park 2013].

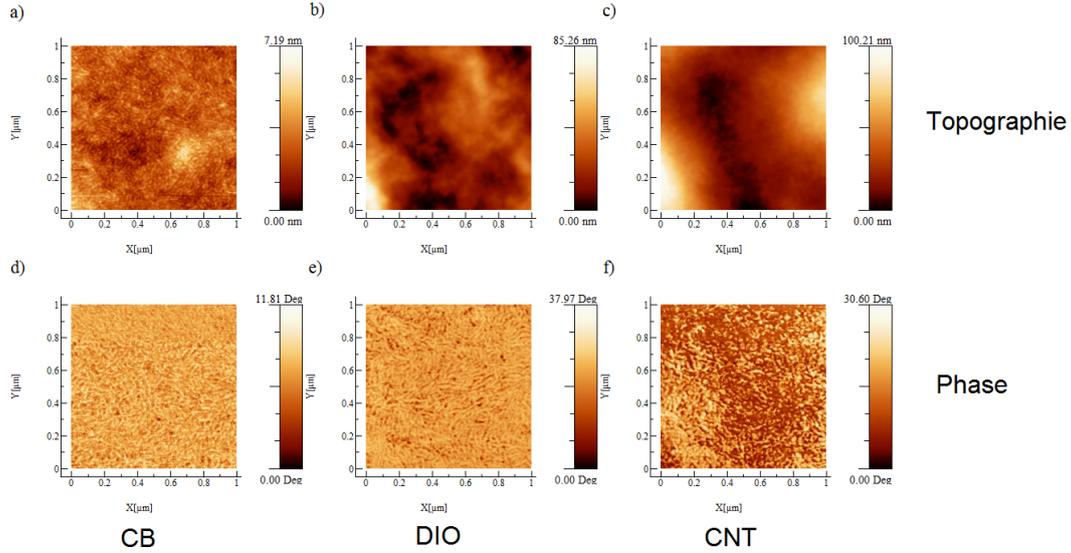


FIGURE 2.64 – Images AFM en topographie et en phase de la surface des mélanges de P3HT:PC₆₀BM dans du CB sans additif, avec DIO et avec CNT.

L'analyse par auto corrélation des images de phase permet d'extraire la taille moyenne des domaines de polymère dans la couche active (tableau 2.3). On retrouve que les domaines sont moins larges avec l'utilisation d'additif (autour de 14 nm sur ces mesures) alors que sans additif, les domaines sont 20 à 30 % plus larges (18 nm).

Solvant	R_{RMS}	R_a	W
CB	0,73 nm	0,56 nm	18 nm
CB+DIO	12,8 nm	10,0 nm	14 nm
CB+CNT	19,5 nm	15,4 nm	14,5 nm

TABLE 2.3 – Tableau reportant les paramètres extraits par AFM.

3.2 Caractérisation des états de gap en fonction des additifs

L'étude en recuit des photodiodes organiques est restreinte au premier régime correspondant à la réorganisation énergétique des queues de bande (domaines de petites tailles dans l'hétérojonction volumique). Le but est de quantifier le rôle de l'additif dans la cinétique de réorganisation des états de gap.

3. Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

Tout d'abord, les efficacités quantiques sont mesurées après fabrication des photodiodes (figure 2.65). On remarque que la photodiode dont la couche active a été préparée avec du CNT a un EQE le plus élevé, autour de 15%. Cependant, le niveau EQE de la photodiode préparée avec du DIO est légèrement plus faible que la photodiode préparée sans additif. Pourtant, le pic d'efficacité dans la zone d'absorption du polymère est mesurée à 620 nm, tout comme pour le CNT, ce qui indique que le polymère est cristallisé (voir spectres d'absorptions des couches actives en figure 2.62). Sans additif le pic d'efficacité est centré autour de 560 nm à cause du caractère beaucoup plus amorphe du polymère. **Ce résultat suggère donc que le taux de recombinaisons assistées par pièges est décorrélié du taux de cristallisation du polymère dans la couche active.**

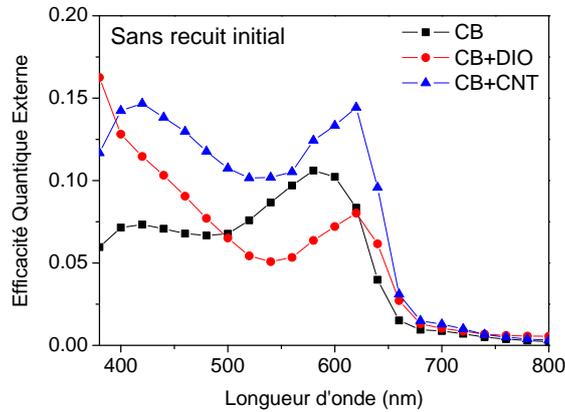


FIGURE 2.65 – Mesure d'efficacité quantique externe en condition de court-circuit pour les couches actives préparées sans additif, avec 5 % de DIO et avec 5 % de CNT.

L'évolution de l'EQE au cours des différentes étapes de recuit à 85°C des photodiodes est reportée en figure 2.66. On rappelle que le choix de cette température est motivé par la nécessité de limiter la migration du fullerène en surface de la couche active [Campoy-Quiles 2008]. Au cours du recuit thermique, les cinétiques d'amélioration des efficacités quantiques sont différentes entre les couches actives préparées avec additif et celles sans. Sans additif, l'EQE augmente fortement passant de 10 à 30% après 2 minutes de recuit puis augmente plus lentement jusqu'à 50% après 800 minutes de recuit supplémentaire. En revanche, avec les additifs, la cinétique est lente mais constante. Les rapports des maxima d'efficacité correspondant au pic d'absorption du P3HT et du PC₆₀BM restent inchangés au cours du recuit ce qui renseigne sur l'absence de déphasage.

La présence des états de gap et de leur réorganisation au cours du recuit thermique est corrélée par la baisse du courant d'obscurité en régime inverse (figure 2.67.a), par la baisse du facteur d'idéalité extrait en régime d'injection (figure 2.67.b) ainsi que l'amélioration de la dépendance en champ du photocourant, au cours du recuit (figure 2.68). Ces trois caractérisations sont similaires aux résultats obtenus au début de ce chapitre avec le DIO. Une baisse de la concentration des états de gap est à l'origine de la baisse du taux de recombinaisons assistées par pièges. On note par ailleurs, que le facteur d'idéalité η_{obs} est initialement le plus élevé pour la photodiode préparée avec du DIO qui est mesuré

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

à 1,9 tandis que les autres photodiodes ont un facteur d'idéalité autour de 1,5. Cette caractérisation est cohérente avec le niveau EQE plus faible (avec DIO) qui est corrélé par un taux de recombinaisons plus élevé que pour les autres photodiodes. Cependant, η_{obs} est le plus faible pour la photodiode préparée sans additif (R_{SRH} plus faible).

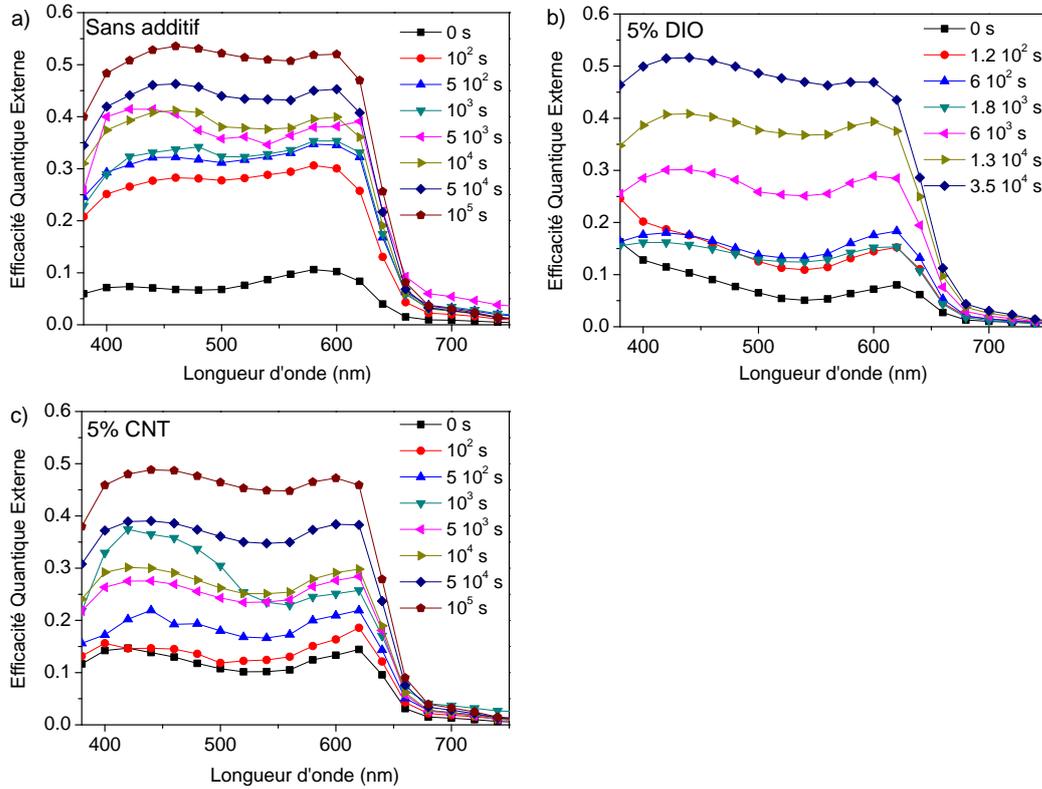


FIGURE 2.66 – Mesures EQE à 0 V pour les couches actives préparées sans additif a), avec 5 % de DIO b) et avec 5 % de CNT c), au cours des différents temps de recuit thermique.

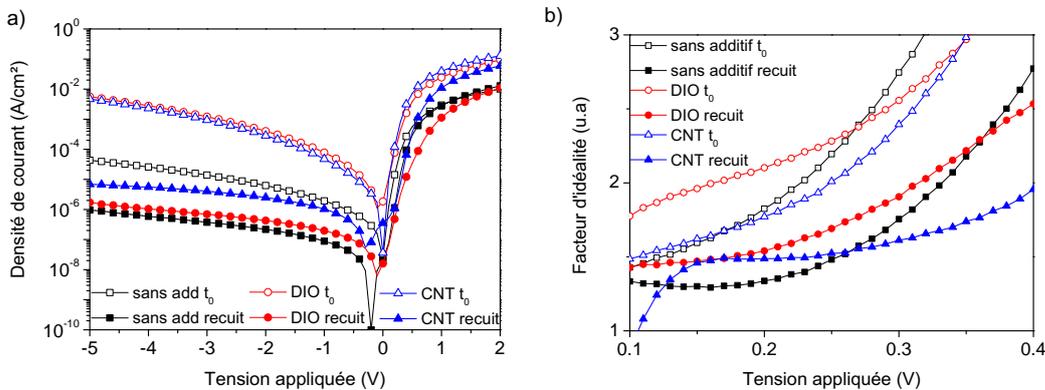


FIGURE 2.67 – Caractéristique courant-tension dans l'obscurité avant et après le recuit optimal a). Facteur d'idéalité en fonction de la tension appliquée extrait à partir du régime d'injection b).

3. Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

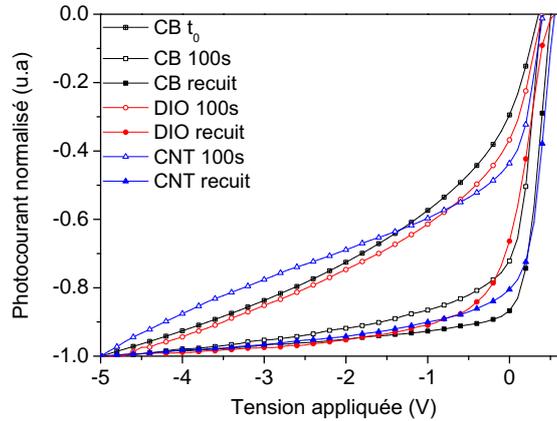


FIGURE 2.68 – Photocourant normalisé à -5 V en fonction de la tension appliquée pour deux temps de recuits différents (100 s et recuit optimal de 50 000 s) des différentes couches actives.

Une attention particulière se porte sur la couche active sans additif. Après 100 secondes de recuit thermique, la dépendance en champ du photocourant est très fortement réduite ce qui signifie que le facteur de Hecht $\mu\tau$ augmente très rapidement. Deux hypothèses sont alors possibles : la réduction de la dépendance en champ du photocourant est ici liée à la cristallisation du polymère et donc à l'amélioration de la mobilité μ des porteurs. Or d'après les travaux de Noriega *et al* [Noriega 2013], même dans un système semi-cristallin fortement amorphe, le transport de charges est toujours assuré par les zones cristallines même lorsqu'elles sont en faible densité. Une deuxième hypothèse serait que la réorganisation des queues de bande soit bien plus efficace dans le système amorphe (sans additif) que dans le système cristallin (avec additif) certainement grâce à des tailles de domaines plus grandes. La réorganisation des chaînes de polymère serait alors plus facile dans des systèmes inhomogènes et amorphes que dans des systèmes homogènes et très cristallins.

Sans additif, l'augmentation des performances de la photodiode organique est liée à la fois à une cristallisation du film et donc à une augmentation de mobilité des porteurs ainsi qu'à une réorganisation des états de gap (caractérisée par la baisse du courant de génération thermique dans l'obscurité). Ceci étant, les mesures de mobilités en temps de vol sur les photodiodes organiques n'utilisant pas d'additif donnent des résultats contradictoires : les mobilités sont stables en température avec des valeurs proches des mobilités mesurées dans les couches actives préparées avec des additifs. Des spectres d'absorption ont été mesurés sur le dispositif en temps de vol et comparés au spectre d'absorption de la photodiode organique (330 nm au lieu de 1 μm). Le résultat (figure 2.69) montre que les couches plus épaisses obtenues à partir de solutions plus concentrées, sont très cristallisées alors qu'il n'y a pas d'additif. La différence d'ordre cristallin entre les couches minces et épaisses rend en conséquence la mesure de temps de vol non fiable.

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

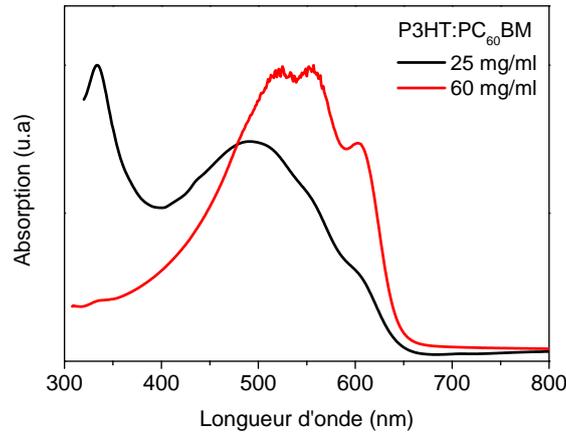


FIGURE 2.69 – Spectres d'absorption des couches de P3HT:PC₆₀BM préparées dans du CB sans additif à des concentrations de 50 mg/ml a), et 120 mg/ml b).

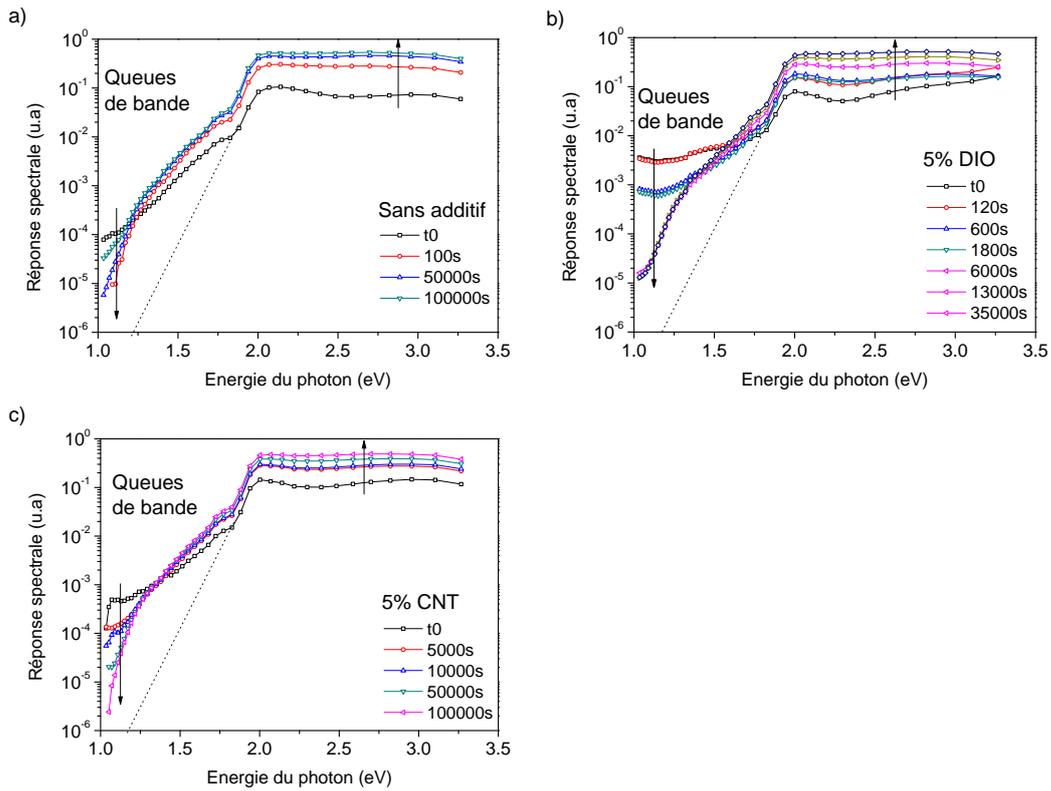


FIGURE 2.70 – Mesure de réponse spectrale en condition de court-circuit pour les couches actives préparées sans additif a), avec 5 % de DIO b) et avec 5 % de CNT.

Par la suite, les queues de bande de l'hétérojonction volumique sont caractérisées dans le proche infra-rouge par mesure de réponse spectrale (figure 2.70). On remarque que sans recuit initial (figure 2.71.a), les queues de bande sont plus étendues dans le gap

3. Impact des additifs sur le désordre énergétique des queues de bande

de l'hétérojonction volumique pour les couches actives préparées avec additif (E_0 extrait à 310 meV pour le DIO et 151 meV pour le CNT sans recuit initial) alors que sans additif, l'énergie caractéristique E_0 de la distribution est plus faible à 142 meV. **Après le temps de recuit optimal, les queues de bande présentent une signature identique quelque soit les conditions de préparation de la couche active** (figure 2.71.b). Ce point est majeur dans la compréhension du rôle des additifs et de la réorganisation des chaînes de polymères dans l'hétérojonction volumique.

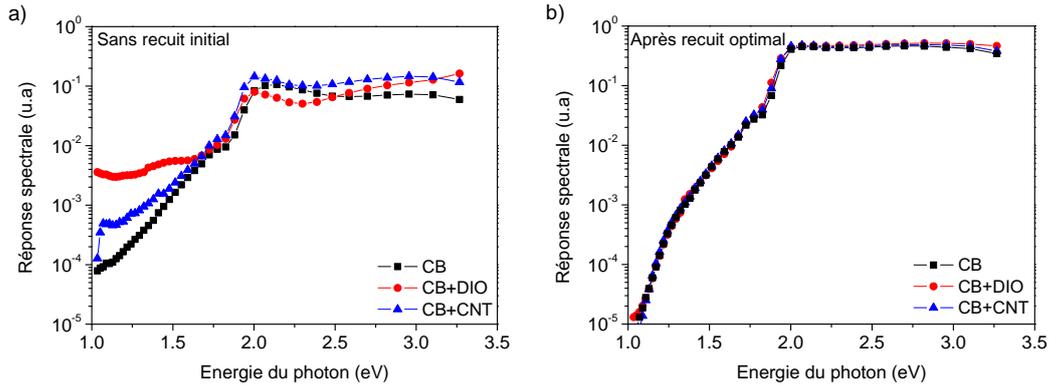


FIGURE 2.71 – Mesure de réponse spectrale en condition de court-circuit pour les couches actives préparées sans additif, avec 5 % de DIO et avec 5 % de CNT sans recuit initial a) et après recuit optimal à 85°C b).

Les performances des photodiodes, après 600 minutes de recuit thermique, sont identiques pour les trois couches actives avec des performances légèrement meilleures pour les photodiodes sans additif : courant d'obscurité en régime inverse, facteur d'idéalité en régime d'injection sont meilleures ce qui indique une concentration d'états de gap moindre.

Nous avons ainsi montré dans cette étude que le degré de cristallisation du polymère, modulé par l'utilisation d'additif, n'est pas le paramètre clef pour réduire les états de queues de bande. En effet, malgré leur avantage dans la cristallisation du polymère, l'utilisation d'additif conduit à des domaines de polymères et de fullerènes plus petits ce qui augmente l'étendue des queues de bande à cause d'un désordre plus important. Dans ce cas, l'amélioration des performances des photodiodes est beaucoup plus lente avec l'utilisation d'additifs car la réorganisation des domaines cristallisés est lente à comparer avec l'amélioration rapide des performances de la photodiode préparée sans additif du fait de la rapide cristallisation du polymère initialement amorphe. Les caractérisations AFM et les mesures d'absorption ont confirmé que sans l'emploi d'additif dans la préparation de la couche active, les domaines de polymères sont amorphes et plus larges comparativement aux domaines obtenus à partir de l'utilisation d'additif. Des caractérisations supplémentaires de la morphologie de l'hétérojonction volumique par technique de diffraction de rayons X en angles rasants sont en cours d'analyse pour affiner la taille moyenne de ces domaines et le ratio cristallin / amorphe du mélange. Récemment, la densité d'interfaces de l'hétérojonction volumique (qui est inversement proportionnelle à la taille moyenne

Chapitre 2. Impact des recuits de la couche active sur les performances des OPD : le rôle des queues de bande.

des domaines) modulée par l'utilisation ou non d'additif a été caractérisée par spectroscopie d'impédance [Yao 2014], ce qui pourrait être une alternative aux caractérisations physiques de la morphologie (XRD, GIWAXS ou synchrotron).

Par ailleurs, une hypothèse sur l'inhomogénéité spatiale des queues de bande dans l'hétérojonction volumique est suggérée. Leur densité serait plus élevée aux interfaces de l'hétérojonction qu'en volume du polymère. Les états de gap en volume sous l'effet du recuit se réorganisent très facilement (moins de 100 secondes de recuit d'après l'étude). Par contre à l'interface, la réorganisation demande plus d'énergie, d'où la différence de cinétique dans l'amélioration de l'EQE suivant l'usage ou non d'additif qui impacte la taille des domaines.

4 Conclusion et ouverture critique

Nous avons vu dans ce chapitre que l'amélioration des performances des photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM, après l'introduction d'une étape de recuit thermique, a pour origine la réorganisation énergétique des états de queues de bande pour des tailles de domaines très fins dans l'hétérojonction volumique. L'introduction d'un recuit thermique conduit à une diminution du désordre dans l'empilement des chaînes de polymères. L'énergie caractéristique E_0 de la distribution exponentielle décroissante de la queue de bande diminue ainsi avec le recuit thermique. Cette réorganisation a été confirmée à la fois par des mesures électriques de réponses spectrales et de facteurs d'idéalité mais aussi avec une technique directe de spectroscopie à photoémission ultraviolet. A l'aide de la modélisation, les caractéristiques électriques ont été correctement prédites en prenant en compte l'évolution de la taille moyenne des domaines et de l'étendue des queues de bande, au cours du recuit thermique. De plus, il a été montré que les recombinaisons assistées par pièges sont le mécanisme de pertes électriques dominant dans les photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM. Concernant le mécanisme de Langevin, il est du même ordre de grandeur que les recombinaisons assistées par pièges lorsque le temps de recuit thermique optimal est atteint. Cette étude a ainsi pu montrer que les deux mécanismes sont à considérer dans la simulation de la photodiode organique mais que leur rapport diffère suivant le degré de réorganisation des queues de bande. Enfin, un mécanisme de génération thermique assisté par tunnel à travers les états de gap a été introduit afin de correctement prendre en compte la dépendance en champ électrique du courant d'obscurité en régime inverse.

Ce travail a montré que le lien entre morphologie de l'hétérojonction volumique et performances des photodiodes organique ne se limite donc pas uniquement aux tailles de domaines respectives entre polymère et fullerène, et à la mobilité des porteurs dans le cas du P3HT:PC₆₀BM. Les queues de bande doivent être prises en considérations. En effet, nous avons vu dans cette étude que les états de gap sont à l'origine d'un mécanisme de pertes électriques qui affecte à la fois les caractéristiques sous illumination mais aussi en obscurité. Même si ces états sont distribués en queues de bande, seuls les états en milieu de gap, pourtant de concentration très faible, induisent des recombinaisons assistées par pièges et dégradent les performances des photodiodes organiques. Des techniques de

4. Conclusion et ouverture critique

caractérisations ont été développées et combinées à la simulation afin de correctement identifier ces queues de bande (facteur d'idéalité, réponse spectrale, capacité et facteur de Hecht).

Par ailleurs, ces conclusions donnent une toute autre lecture de l'étude de Mihailetchi *et al* [Mihailetchi 2006] sur l'origine de l'amélioration des performances des photodiodes organiques à base de P3HT au cours du recuit de la couche active. Une étude théorique [Kirchartz 2013a] a récemment montré que la présence de queues de bande dans l'hétérojonction volumique conduit à l'apparition, en régime direct, d'un courant de diffusion à cause des pièges chargés qui rayonnent un champ électrique dans la couche active. Ainsi, l'hypothèse nécessaire pour appliquer le modèle de SCLC qui est l'absence de courant de diffusion n'est plus valide. Dans ce cas, les mobilités extraites de ces analyses SCLC sont plusieurs décades en dessous des mobilités effectives. C'est ainsi que l'amélioration sur 4 ordres de grandeurs de la mobilité des trous dans le mélange P3HT:PC₆₀BM au cours du recuit peut suggérer au contraire que les queues de bande au niveau de la HOMO du P3HT se réorganisent au cours du recuit thermique.

Nous avons vu dans ce chapitre que les recombinaisons assistées par pièges sont liées à la présence de queues de bande plus ou moins étendues dans le gap du polymère. Ceci étant, seules les états de milieu de gap jouent un rôle dans ces recombinaisons d'après le formalisme SRH. Même si les queues de bande sont caractérisées au voisinage des bandes de transport, les concentrations de pièges en milieu de gap peuvent être déduites grâce à l'extraction de l'énergie caractéristique E_0 . En réalité cette méthode est uniquement valable en l'absence d'une distribution supplémentaire en pièges profonds dont l'amplitude est supérieure à celle des queues de bande en milieu de gap. Or dans la littérature de telles distributions de pièges profonds ont été identifiées [Pacios 2006, Street 2012a, Street 2012b]. Le chapitre suivant porte ainsi sur l'étude approfondie de ces distributions de pièges profonds et les moyens de les caractériser sachant que leur accès par la technique de réponse spectrale devient alors impossible.

Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

Sommaire

1	Identification des états de gap profonds	129
2	Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente	131
2.1	Caractérisation électro-optique de la structure	134
2.2	Étude de la dissymétrie d'efficacité quantique par modélisation numérique	140
3	Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active	153
3.1	Fabrication du dispositif	154
3.2	Caractérisation de la dissymétrie d'efficacité quantique	155
3.3	Modélisation de la structure directe	158
4	Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active	160
4.1	Etude de l'impact des résidus de catalyseurs métalliques	162
4.2	Mise en évidence de l'oxygène comme dopage des couches par pompage sous vide	166
4.3	Mise en évidence de l'oxygène comme source de pièges profonds par photo-oxydation du polymère	168
5	Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique	182
5.1	Impact de l'épaisseur de la couche active	182
5.2	Étude temporelle des photodiodes sous stress lumineux et électrique	186
5.3	Dopage de type N comme passivation des pièges profonds accepteurs	188
6	Conclusion et ouverture	190

1 Identification des états de gap profonds

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence l'existence de queues de bande dans les hétérojonctions volumiques à base de P3HT:PC₆₀BM, défauts probablement dus au désordre induit par le mélange lui même. Nous avons montré par ailleurs que ces

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

queues de bande conduisent à des recombinaisons assistées par pièges (décrites par le formalisme de Shockley Read Hall - SRH) qui sont notamment très efficaces en milieu de gap. En effet, malgré la très faible concentration d'états au milieu du gap, ces derniers limitent considérablement les performances des photodiodes organiques. Cependant, la distribution exponentielle décroissante des queues de bande facilite dans ce cas leur identification par mesure de réponse spectrale. A partir de l'énergie caractéristique E_0 de la distribution exponentielle extraite grâce à cette technique sur les premiers 100 meV après les bandes de transport, la concentration en pièges profonds peut être extrapolée.

Suite à cette étude, deux polymères amorphes, à base de poly-carbazoles, ont été étudiés dans des photodiodes organiques. Ces polymères étant confidentiels, leur noms seront remplacés par des acronymes : P1 (un dérivé du PBDTTT-C) et P2 un polymère à faible gap équivalent à celui utilisé par Konarka. Ces deux polymères sont amorphes et de structures push-pool [Blouin 2007]. On rappelle qu'une architecture dite push-pool est composée d'une unité riche en électrons accolée à une autre pauvre en électrons dans le but de délocaliser électrons et trous au sein du polymère. Ces polymères ont été étudiés dans une photodiode organique en architecture inverse avec un empilement composé des couches successives suivantes : ITO/ZnO/couche active/PEDOT:PSS. Les EQE sont caractérisées et présentées en figure 3.1.a. Il s'avère que les niveaux EQE à 0 V sont très faibles probablement dues à d'importantes recombinaisons : autour de 18 % pour le mélange P1:PC₆₀BM et de 35 % pour le mélange P2:PC₇₀BM. Ces faibles niveaux d'EQE sont proches des caractéristiques de la photodiode en structure directe à base de P3HT:PC₆₀BM sans recuit initial. **On s'attend donc, au vue de ces mesures, que des queues de bande très étendues dans le gap du polymère soient visibles sur les réponses spectrales des couches actives, ce qui expliquerait un taux de recombinaisons assistées par pièges élevé et donc des efficacités quantiques qui sont faibles.**

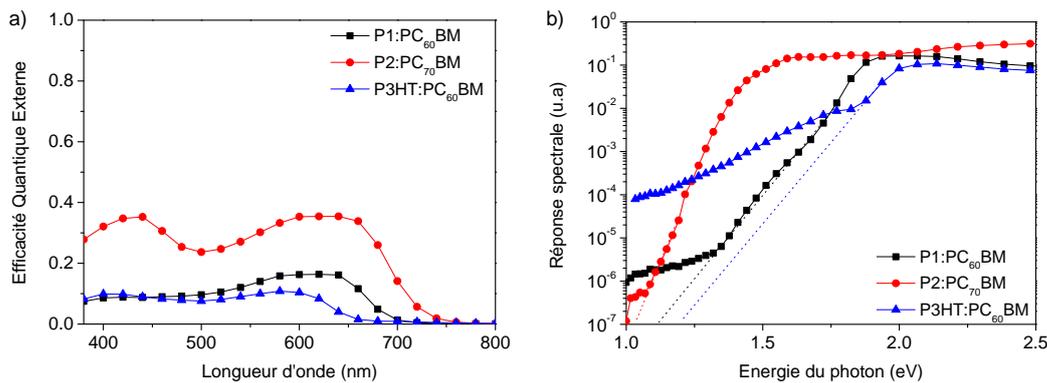


FIGURE 3.1 – Efficacités quantiques externes a) et réponses spectrales b) de trois couches actives comprenant le P3HT:PC₆₀BM. Les polymères P1 et P2 sont des dérivés de poly-carbazoles.

De la même manière que dans le chapitre précédent, la réponse spectrale à faible énergie (équivalent à une mesure d'EQE dans le proche infra-rouge) de ces couches actives est

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

mesurée afin de quantifier l'étendue des queues de bandes (figure 3.1.b). Or, malgré le caractère amorphe de ces deux polymères, il s'avère que les queues de bande sont quasiment absentes des spectres mesurés. Leur absence rend de ce fait impossible la quantification des pièges profonds par extrapolation de la queue de bande. On note cependant qu'une inflexion de la courbe de réponse spectrale, signature d'une distribution de pièges profonds, est observée pour des énergies de photon de 1,25 eV pour le mélange P1:PC₆₀BM et de 1,1 eV pour le mélange P2:PC₇₀BM. Cette distribution pourrait expliquer les faibles performances mesurées en EQE.

Nous avons ainsi montré en introduction de ce chapitre, que même dans le cas de polymères amorphes, les états de gap ne sont pas tous distribués en queues de bande. Ces pièges profonds dont l'origine reste à déterminer, semblent être ici responsables des faibles performances des photodiodes organiques.

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier finement l'impact de ces distributions en pièges profonds. Pour cela nous allons dans un premier temps mettre en évidence que ces états sont à l'origine des faibles performances électro-optiques des photodiodes organiques en étudiant une photodiode semi-transparente. Dans un second temps, nous réfléchirons aux possibles sources de pièges profonds : les contacts par diffusion d'espèces chimiques ou une source interne voire intrinsèque à la couche active. Dans une dernière partie nous étudierons les leviers permettant de limiter à la fois les effets de ces pièges profonds mais aussi de limiter leur présence. Des caractérisations avancées à l'appui de la modélisation de ces états profonds sont mis en oeuvre dans ce chapitre.

2 Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

Dans le domaine de l'imagerie visible, la plupart des architectures utilisant le silicium amorphe sont constituées d'une matrice d'adressage à base de transistors servant de substrat à la photodiode qui est déposée par dessus. Afin de maximiser l'aire du pixel servant à l'absorption du flux lumineux, la photodiode est déposée au dessus de la matrice de transistors, qui a été au préalable fabriquée sur le substrat, ainsi que des pistes métalliques servant à connecter les différentes lignes et colonnes du pixel. La photodiode organique n'est alors plus éclairée par le substrat mais par le côté opposé [Someya 2005, Gelinck 2013]. La matrice de transistors peut être adressée par différentes technologies : transistor organique (OTFT), silicium amorphe (aSi) ou en oxyde métallique (IGZO). Concernant l'OPD, seule l'architecture inverse est compatible avec l'intégration hybride transistor - photodiode (1D-1T, illustrée en figure 3.2) car la cathode de l'architecture directe est un réflecteur métallique alors que l'anode de l'architecture inverse est transparente (PEDOT:PSS ou oxyde métallique). Dans ce cas, la couche de transport des trous, généralement composée de nanoparticules d'argent, est quant à elle déportée sur le bord de la photodiode. L'électrode de PEDOT:PSS est bien adaptée car elle est peu absorbante dans le spectre visible/proche infra-rouge (coefficient d'extinction k de 0,05 à une longueur d'onde de 600 nm) et sa résistivité est relativement faible ($R_{carre} = 1000\Omega$) pour des épaisseurs de couche autour de 300 nm. La cathode étant constituée généralement

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

d'oxyde métallique (couche de ZnO déposée sur une couche d'ITO dans notre cas), anode et cathode sont alors transparentes. Dans la littérature ce type de structure est appelée photodiode semi-transparente et présente l'avantage de pouvoir être éclairée par l'un des deux côtés suivant l'application adressée.

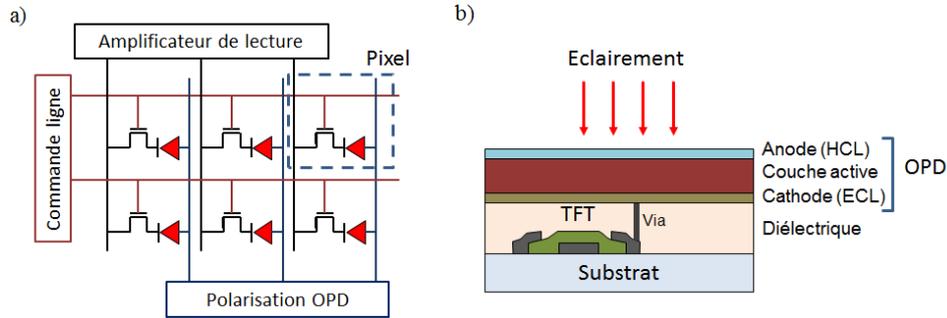


FIGURE 3.2 – Illustration d'un imageur basé sur une architecture 1 Diode - 1 Transistor a) et de la structure en coupe de l'empilement b).

Dans la littérature, des cellules solaires organiques semi-transparentes ont été étudiées avec la même architecture inverse. L'intérêt applicatif des cellules semi-transparentes est de pouvoir les intégrer sur les fenêtres des bâtiments ou les écrans pour recharger des dispositifs nomades (téléphone par exemple) [Chen 2012a, Chen 2012b, Colsmann 2012].

Les électrodes étant transparentes, les EQE des photodiodes organiques à base de P1:PC₆₀BM et P2:PC₇₀BM ont pu être caractérisées suivant les deux côtés d'éclairement : ITO/ZnO côté cathode et PEDOT:PSS côté anode (figure 3.3). Les épaisseur des couches active sont de 550 nm.

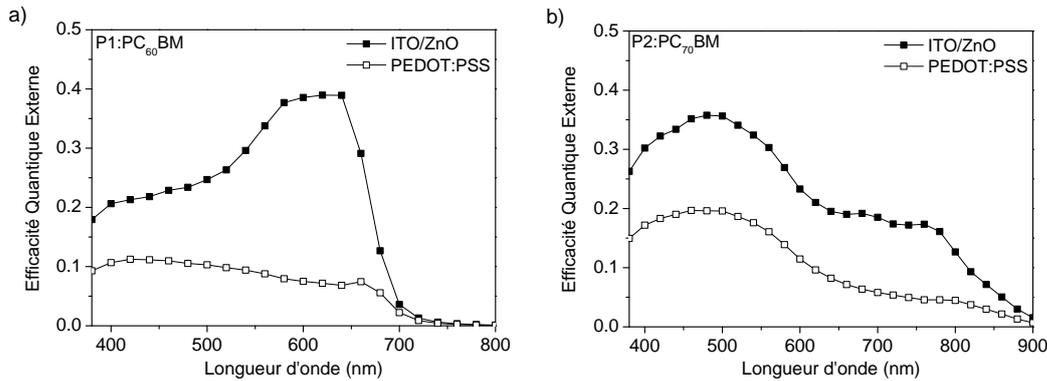


FIGURE 3.3 – Mesures de l'EQE à 0 V de deux couches actives différentes dans une photodiode organique en structure inverse. L'EQE a été mesuré en éclairant successivement côté substrat (ITO/ZnO) et côté anode (PEDOT:PSS).

Une dissymétrie importante d'efficacité quantique a été mise en évidence entre les deux côtés d'éclairement : lorsque la photodiode organique est éclairée côté anode (PEDOT:PSS), l'efficacité quantique est bien plus faible que celle obtenue dans le cas d'un

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

éclairage côté cathode (substrat). On souligne qu'il ne s'agit pas d'une dégradation du dispositif entre les deux mesures, car des mesures successives ont confirmé la stabilité de ces résultats. Par ailleurs, une rapide analyse de cette dissymétrie a montré que l'absorption de l'électrode de PEDOT:PSS ne pouvait pas expliquer un tel décalage entre les deux caractéristiques. Nous reviendrons par la suite sur la dissymétrie liée à la différence d'absorption entre les 40 nm de ZnO et les 300 nm de PEDOT:PSS. **Nous tenons ici à souligner que les performances dégradées de la photodiode organique du côté anode est un problème majeur dans l'application des imageurs car il s'agit du côté d'éclairage de la matrice de photodiodes.**

Un résultat similaire a été publié en 2013, où les performances de la structure directe (éclairage côté anode) et de la structure inverse (éclairage côté cathode) sont comparées [Dibb 2013] comme illustré en figure 3.4. Dibb *et al* montrent qu'un éclairage côté anode de la photodiode est bien moins efficace qu'un éclairage côté cathode alors que les contacts sont similaires : ZnO pour la cathode et PEDOT:PSS pour l'anode. On note que l'épaisseur de la couche active des deux structures est de 330 nm soit bien plus épais que les épaisseurs généralement reportées pour des cellules solaires organiques.

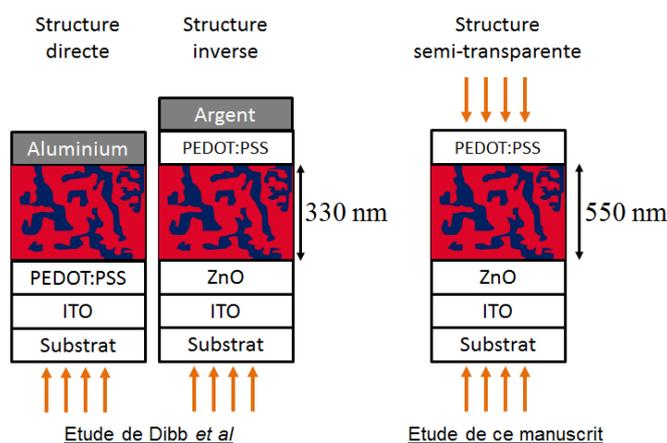


FIGURE 3.4 – Comparaison de l'étude de [Dibb 2013] avec l'étude de ce manuscrit sur la dissymétrie d'efficacité entre une structure directe et inverse avec la dissymétrie d'efficacité dans une photodiode semi transparente entre cathode et anode.

Ceci étant, la cellule semi-transparente présentée par Chen *et al*[Chen 2012a], ne présente pas de dissymétrie d'efficacité selon le côté éclairé (anode et cathode). Remarquons cependant que dans ce cas, l'épaisseur de la couche active est de 100 nm donc plus faible que les couches actives des études de Dibb *et al* et des deux photodiodes organiques étudiées dans ce chapitre. **Ces trois études soulignent ainsi l'importance de l'épaisseur de la couche active sur les différences d'EQE selon le côté éclairé de la photodiode organique.**

En résumé, nous avons montré que les photodiodes organiques à base de P1:PC₆₀BM et P2:PC₇₀BM avec une architecture semi-transparente ont pour caractéristique, d'une part, des niveaux EQE dégradés, et d'autre part, d'une dissymétrie d'EQE entre les

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

deux côtés d'éclairage. Si le rôle des recombinaisons assistées par pièges au vue des faibles niveaux d'efficacité quantique se confirme, **cela voudrait dire que le taux de recombinaisons n'est pas uniforme dans la couche active au vue de la dissymétrie d'EQE**, ce taux étant plus élevé à proximité de la couche collectrice de trous (anode ou HCL) que de celle collectrice d'électrons (cathode ou ECL).

Ce chapitre se propose d'étudier ce phénomène physique qui impacte fortement les applications imageurs dont la nécessité d'éclairer par le côté anode (HCL) compromet leur performances. Nous cherchons ainsi à déterminer l'origine physique de la dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges. Alors que Dibb *et al* suggèrent que cette dissymétrie d'EQE a pour origine un dopage de type P, nous montrerons au contraire que la dissymétrie d'EQE a pour origine les pièges profonds observés sur la réponse spectrale. Nous reviendrons par ailleurs sur leur origine à la fin de ce chapitre.

2.1 Caractérisation électro-optique de la structure

Dans cette partie, les photodiodes sont caractérisées électro-optiquement afin de mettre en évidence que les recombinaisons assistées par pièges sont responsables de leurs performances dégradées. Ensuite, ces caractéristiques seront modélisées dans le but de comprendre l'origine de la dissymétrie du taux de recombinaisons qui induit une dissymétrie d'EQE dans la structure.

Des photodiodes organiques semi-transparentes en structure inverse sont fabriquées en utilisant le mélange P1:PC₆₀BM pour former l'hétérojonction volumique de la couche active. Le schéma de l'empilement des différentes couches constitutives de la photodiode ainsi que de leur épaisseur est résumé en figure 3.5. Un substrat de PET recouvert de

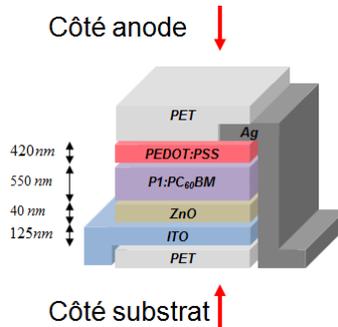


FIGURE 3.5 – Illustration de l'architecture de la photodiode organique fabriquée dans cette étude.

125 nm d'ITO déposé par pulvérisation est nettoyé par plasma O₂. Une étape de gravure de l'ITO est réalisée pour définir le motif de la cathode. Pour cela un composé servant à protéger l'ITO de l'attaque chimique est déposé sur l'ITO par sérigraphie. Le masque de sérigraphie contient les motifs de la cathode. La couche d'ITO non protégée est gravée pendant 5 minutes dans un bain d'acide chlorhydrique. Le composé protecteur est ensuite retiré dans un bain chimique spécifique. Puis le substrat est à nouveau nettoyé par plasma O₂. Une couche de nanoparticules de ZnO est déposée à la tournette sur le substrat. Une

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

épaisseur de 40 nm est obtenue. Le substrat est recuit à 100°C durant 5 minutes sous flux d'azote.

Une solution de P1:PC₆₀BM est préparée à une concentration totale de 51 mg/ml et un ratio polymère:fullerène de 1:2 dans une solution de xylène. Aucun additif n'est utilisé. La solution est mise sous agitation durant 3 heures sur une plaque chauffante à 60°C. Une épaisseur de 550 nm est obtenue par dépôt en tournette à 800 tours/minutes durant 3 minutes. Aucun recuit n'est réalisé suite au dépôt de la couche active. La cathode est une couche 330 nm de PEDOT:PSS déposée par sérigraphie. Le substrat est recuit à 100°C durant 15 minutes sous flux d'azote. Ensuite, la couche de transport des trous (HTL) est une couche d'argent déposée également par sérigraphie. Le substrat est recuit à 100°C durant 15 minutes sous flux d'azote. Les photodiodes sont ensuite encapsulées avec un film barrière en BAG sous argon.

Le protocole expérimental est résumé en figure 3.6.

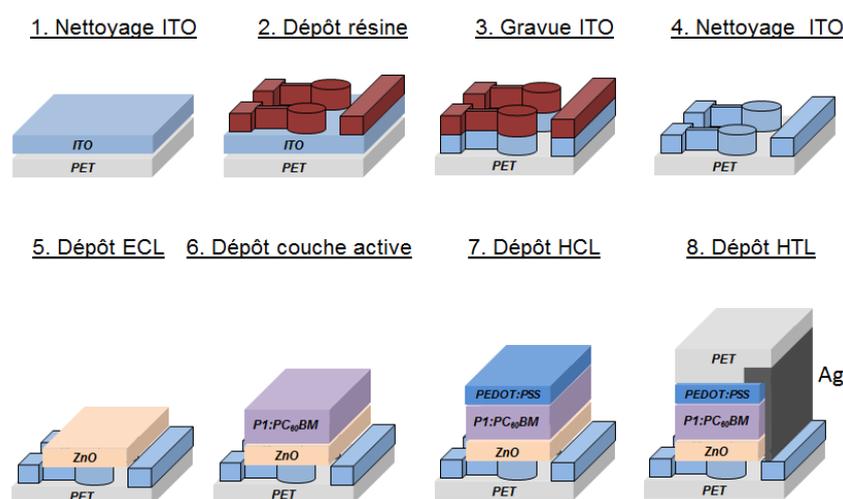


FIGURE 3.6 – Illustration du protocole expérimental de la fabrication des photodiodes organiques.

2.1.1 Mesure EQE et dépendance en longueur d'onde

On rappelle que l'efficacité quantique externe est caractérisée en éclairant séparément du côté ITO/ZnO (ECL) et du côté PEDOT:PSS (HCL). Les mesures présentées en figure 3.3.a ont montré une dissymétrie des efficacités selon le côté de l'éclairage. Par ailleurs, on remarque que cette dissymétrie est plus importante dans la zone d'absorption du polymère autour de 640 nm avec un ratio d'efficacité quantique ECL/HCL proche de 6 comparativement à la zone d'absorption du fullerène autour de 400 nm dans laquelle le ratio d'efficacité quantique est limité à 2 (figure 3.7.b).

Afin d'adresser la dépendance en longueur d'onde de la dissymétrie d'EQE, le coefficient d'extinction k de la couche active est déterminé par mesure de réflexion R / transmission T sur un spectromètre UV-visible muni d'une sphère d'intégration (figure 3.7.a). A partir de ce coefficient, la longueur d'absorption, qui représente la longueur à laquelle

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

63 % du flux lumineux est absorbé, est calculé à partir de la loi d'absorption :

$$L_{abs}(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (3.1)$$

Avec λ la longueur d'onde du flux lumineux incident et k le coefficient d'extinction de la couche absorbante.

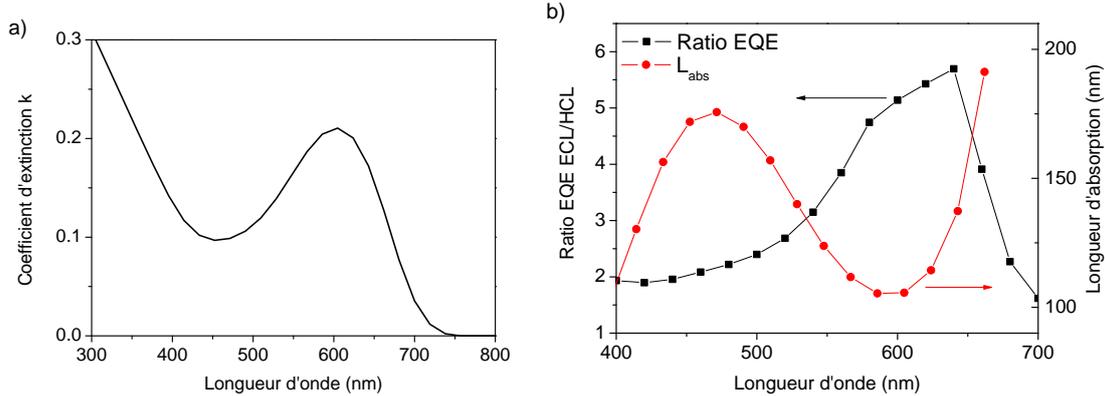


FIGURE 3.7 – Coefficient d'extinction k du mélange P1:PC₆₀BM a), et évolution de la longueur d'absorption associée et du ratio d'efficacité quantique entre éclairage ECL et HCL avec la longueur d'onde b).

L'évolution de la longueur d'absorption avec la longueur d'onde est comparée aux variations de la dissymétrie d'EQE avec la longueur d'onde du flux lumineux incident (figure 3.7.b). Une corrélation est observée entre les deux quantités : la dissymétrie d'efficacité est d'autant plus grande que la longueur d'absorption est faible. En d'autres termes, lorsque la génération de paires électron-trou est localisée à proximité des électrodes (i.e. longueur d'absorption faible par rapport à l'épaisseur de la couche active), la dissymétrie d'EQE est la plus forte (illustré en figure 3.8). On en déduit que la collection des charges photogénérées est moins efficace au voisinage de la HCL. Ce point conforte l'idée selon laquelle le mécanisme de pertes électriques dominant n'est pas uniforme dans la couche active.

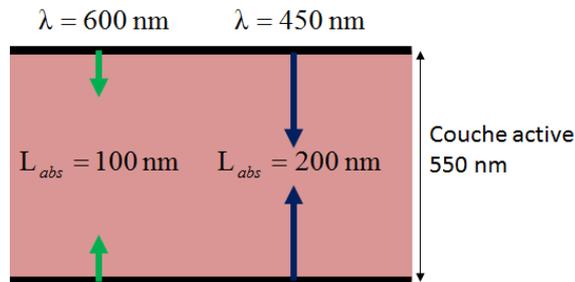


FIGURE 3.8 – Illustration de l'évolution de la longueur d'absorption dans la couche active des photodiodes organiques étudiées.

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

2.1.2 Dépendance en polarisation et en épaisseur de la dissymétrie

Les efficacités quantiques externes sont mesurées de la même façon à différentes tensions de polarisation V_a : 0 V, -2 V et -5 V. Ces mesures sont présentées en figure 3.9.a et le ratio d'efficacité entre l'éclairement côté ECL et celui côté HCL extrait des mesures est reporté en figure 3.9.b. On note que la dissymétrie d'efficacité entre les deux côtés d'éclairement diminue fortement avec la tension de polarisation en régime inverse. Ainsi, le ratio d'efficacité diminue de 6 à 2 pour une longueur d'onde de 640 nm. Dans la zone d'absorption du fullerène ce ratio atteint un facteur 1, c'est à dire que la dissymétrie d'efficacité est annulée.

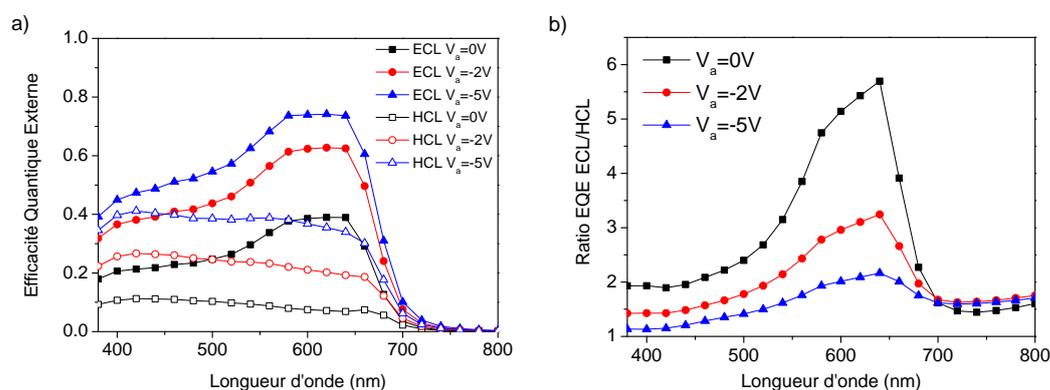


FIGURE 3.9 – Mesures d'efficacité quantique externe à trois polarisations différentes (0V, -2V et -5V) pour le mélange P1:PC₆₀BM suivant les deux côtés d'éclairement respectifs (ECL et HCL) a) et calcul du ratio d'efficacité entre l'éclairement côté cathode et l'éclairement côté anode b).

Des photodiodes organiques avec des épaisseurs de couche active différentes sont réalisées par impression en enduction fente dont le contrôle en épaisseur est optimal comparativement à la sérigraphie ou à la technique de tournette. Les mesures d'efficacités quantiques et le calcul du ratio d'efficacité entre les deux côtés d'éclairement sont mesurés pour une tension de polarisation de -2 V pour chaque épaisseur de couche active (figure 3.10). On note que lorsque la photodiode est éclairée côté ECL, une augmentation de l'épaisseur de la couche active conduit à une augmentation de l'efficacité quantique de la photodiode. Ceci s'explique par une absorption plus importante du flux lumineux incident tout en conservant une collection efficace des charges. Ceci étant, lorsque la photodiode est éclairée côté HCL, malgré une génération de paires électron trou plus importante avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, l'EQE diminue. Côté HCL, l'efficacité de la collection des charges diminue lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. En conséquence, la dissymétrie d'efficacité entre les deux côtés d'éclairement s'accroît avec l'épaisseur de la couche active.

En conclusion, la dissymétrie d'efficacité quantique suivant les deux côtés d'éclairement de la photodiode augmente avec l'épaisseur de la couche active et diminue avec la tension de polarisation en régime inverse. Ces observations suggèrent une dépendance en champ électrique dans la couche active. Il s'agirait donc d'un effet électrostatique car cette dissymétrie est réduite lorsque le champ électrique dans la couche active est augmenté.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

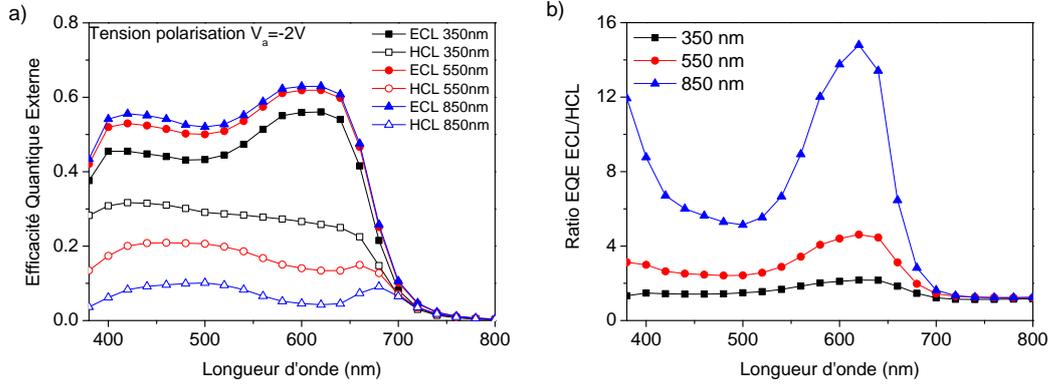


FIGURE 3.10 – Mesure d’efficacité quantique externe à une tension de polarisation de $-2V$ pour le mélange P1:PC₆₀BM pour trois épaisseurs de couches actives différentes réalisées en induction fente (350 nm, 550 nm et 850 nm) a), et calcul du ratio d’efficacité en fonction de la longueur d’onde b).

L’hypothèse selon laquelle ce phénomène aurait uniquement pour origine une dissymétrie d’absorption des électrodes HCL et ECL est donc improbable car elle n’expliquerait pas la dépendance en champ électrique. Nous reviendrons sur ces différentes hypothèses dans la partie modélisation des caractéristiques des photodiodes en partie 2.2.

2.1.3 Mise en évidence d’une zone de désertion par mesure de capacité

Nous avons vu auparavant que la réponse spectrale des photodiodes étudiées ne présente pas de signature de queues de bande. Cependant les niveaux dégradés des EQE et la présence d’une inflexion de la courbe de réponse spectrale pour des énergies de photon inférieures à 1,2 eV suggèrent que des pièges sont certainement présents. Cependant, la mise en évidence de la présence de ces pièges n’a toujours pas été clairement établie.

Une mesure quasi statique (100 Hz) de la capacité en fonction de la tension de polarisation en régime inverse est présentée avec le calcul du paramètre $1/C^2$ en figure 3.11. On note la présence en régime inverse d’un régime de désertion de charges : une baisse de la capacité est observée lorsque la tension de polarisation en régime inverse est augmentée jusqu’à atteindre la capacité géométrique en fort régime. Le paramètre $1/C^2$ est linéaire en fonction de la tension de polarisation dans cette zone de désertion (ligne rouge en insert de la figure 3.11.a). L’analyse Mott-Schottky est alors valide et renseigne sur la présence d’une concentration importante en dopage dans la couche active déterminée à $1,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Cette mesure est donc compatible avec la présence d’un dopage de type P comme suggéré par Dibb *et al* [Dibb 2013]. La mesure de capacité en fonction de la fréquence d’oscillation indique cependant que ces charges désertées ont un temps de réponse limité autour du milli-seconde. Cette caractérisation pose ainsi la question de la validité de l’interprétation de ces charges désertées comme un dopage. En effet, un dopant est par définition ionisé quelque soit la fréquence d’oscillation de la polarisation car son état d’énergie est localisé au niveau de la bande de transport à doper. Ainsi le faible temps de réponse suggère au contraire que ces

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

charges désertées ont pour origine des états localisés profondément dans la bande interdite du polymère. Dans la littérature, un certain nombre de publications du groupe de Bisquert *et al* ont étudié et confirmé que les états désertés observés sur la mesure quasi statique CV aurait bien pour origine des états de gap profonds de type accepteurs [Boix 2009, Garcia-Belmonte 2008, Garcia-Belmonte 2010, Bisquert 2008]. Dans ces études, le mélange étudié est le P3HT:PC₆₀BM.

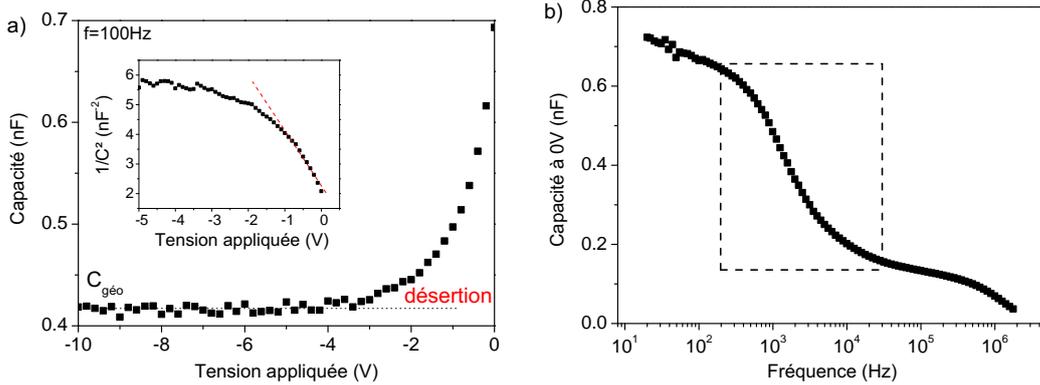


FIGURE 3.11 – Mesure de capacité en fonction de la tension de polarisation à une fréquence AC de 100Hz et calcul du paramètre $1/C^2$ (insert) a) et mesure de capacité en fonction de la fréquence d'oscillation à une tension de polarisation de 0 V b).

Par ailleurs, l'analyse Mott-Schottky permet de remonter à la largeur de la zone de désertion en fonction de la tension de polarisation appliquée par la formule suivante :

$$w(V_a) = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{BI} - V_a)}{qN_a}} \quad (3.2)$$

Dans cette équation, ε est la constante diélectrique de la couche active (estimée à 3,0), V_{BI} la tension de bande plate, V_a la tension appliquée, q la charge élémentaire, N_a la concentrations en charges (piège et/ou dopage) déplétées.

Sans tension externe appliquée, la largeur w de la zone de désertion est de 194 nm, soit un peu moins de la moitié de l'épaisseur de la couche active. **On déduit de l'analyse Mott-Schottky qu'une densité de charges extraite, dont l'origine serait soit des pièges, soit des dopants, est présente dans la couche active. D'après les mesures expérimentales, ces charges sont complètement désertées lorsque la tension de polarisation est supérieure à $-5V$, soit approximativement, la polarisation à partir de laquelle la dissymétrie d'efficacité quantique est négligeable.**

On rappelle en figure 3.12 les mesures de réponse spectrale du P3HT:PC₆₀BM et du P1:PC₆₀BM. L'inflexion observée pour des énergies de photon en dessous de 1,2 eV laissent supposer qu'une densité importante de pièges profonds est présente dans l'hétérojonction volumique à base de polymère P1. Les états de pièges profonds sont généralement présents sous la forme de distributions gaussiennes plus ou moins larges ce qui expliquerait leur signature sur la réponse spectrale pour des énergies de 1,2 eV [Nicolai 2011]. A moins

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

qu'une densité très importante en dopage soit présente dans la couche active, la présence de ces états de gaps sur la mesure de réponse spectrale semble être reliée à la zone de désertion caractérisée sur la mesure C-V.

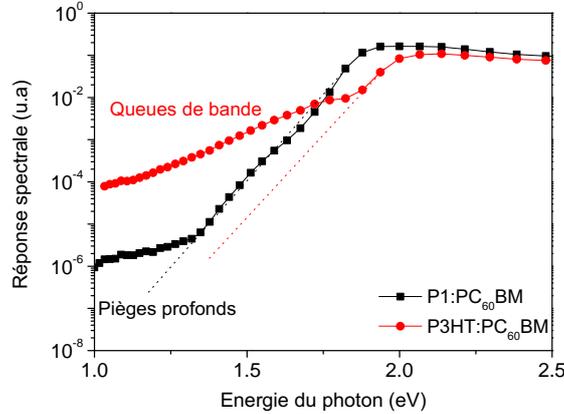


FIGURE 3.12 – Comparaison de la réponse spectrale du P3HT:PC₆₀BM avec celle du mélange P1 :PC₆₀BM.

Dans la suite de cette étude, pièges profonds et dopage seront étudiés séparément afin de déterminer lesquelles de ces deux hypothèses est en mesure de modéliser correctement les caractéristiques mesurées sur les photodiodes organiques à base de P1:PC₆₀BM.

2.2 Étude de la dissymétrie d'efficacité quantique par modélisation numérique

Dans cette partie, nous utilisons la simulation numérique pour identifier l'origine de la dissymétrie d'efficacité quantique en fonction du côté d'éclairement. Dopage et pièges profonds seront successivement pris en compte afin de définir s'ils peuvent être à l'origine de la dépendance en champ de la dissymétrie d'EQE.

2.2.1 Simulation 1D dérive diffusion sans défauts dans le gap

Comme précédemment, la photodiode organique est modélisée optiquement par le formalisme des matrices de transfert. Les indices optiques des couches ont été estimés par mesure de réflexion/transmission sur un spectromètre UV-visible muni d'une sphère d'intégration. Les indices optiques de la couche active sont représentées en figure 3.13 tandis que les indices optiques du PEDOT:PSS n'ont pas pu être extraits à cause de la rugosité et de l'inhomogénéité en épaisseur de la couche déposée en sérigraphie. Dans la simulation optique du modèle, une épaisseur effective de PEDOT:PSS a été estimée à 420 nm à partir des indices optiques fournis par le logiciel SETFOS et de la mesure de transmission de la couche de PEDOT:PSS présente sur l'empilement de la photodiode (figure 3.14).

Le taux de génération G de paires électron-trou est calculé numériquement et présenté en figure 3.15. Le spectre lumineux incident représente un éclairement $1000\times$ plus faible

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

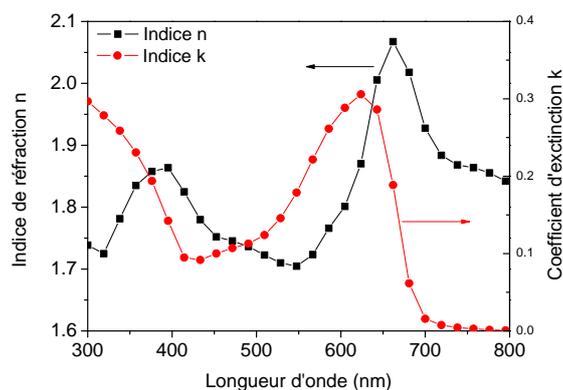


FIGURE 3.13 – Indices optiques n et k de la couche active P1:PC₆₀BM en fonction de la longueur d'onde.

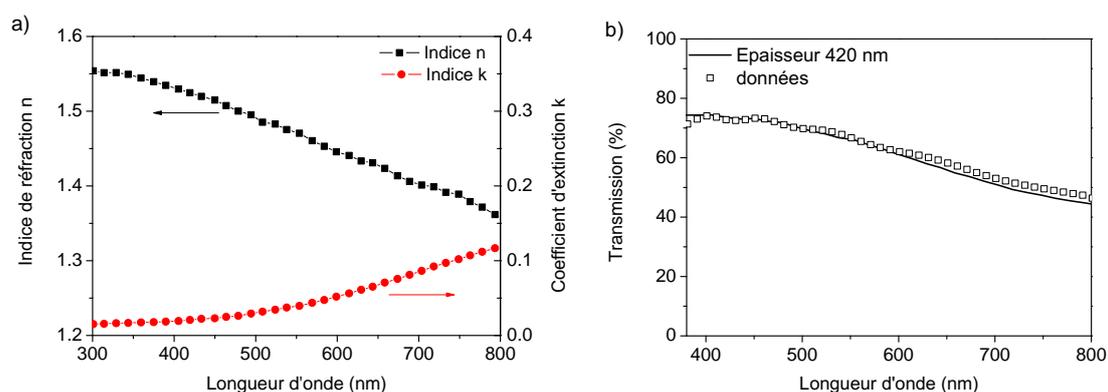


FIGURE 3.14 – Indices optiques n et k de la couche de PEDOT:PSS en fonction de la longueur d'onde fournis par Setfos a). Spectre de transmission de la HCL dans l'empilement de la photodiode organique et calcul de la transmission effective d'une couche de 420 nm utilisant les indices optiques fournis par Setfos b).

que le spectre AM 1.5, qui est proche du spectre incident du banc de caractérisation optique au laboratoire utilisé dans cette étude pour caractériser les photodiodes organiques (spectre du corps noir à 3200K au lieu de 5500 K pour le spectre AM 1.5). Le taux de génération est déterminé pour les deux côtés d'éclairage. Le taux est ainsi plus faible lorsque la photodiode est éclairée par la HCL à cause de l'absorption du PEDOT:PSS qui n'est pas complètement transparent contrairement à l'empilement ITO/ZnO. Le facteur d'extinction du PEDOT:PSS confère à la couche une transmission optique inférieure à 60 % dans la zone d'absorption du polymère. **Cette dissymétrie de génération optique suivant le côté d'éclairage est une des composantes de la dissymétrie d'efficacité quantique.**

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

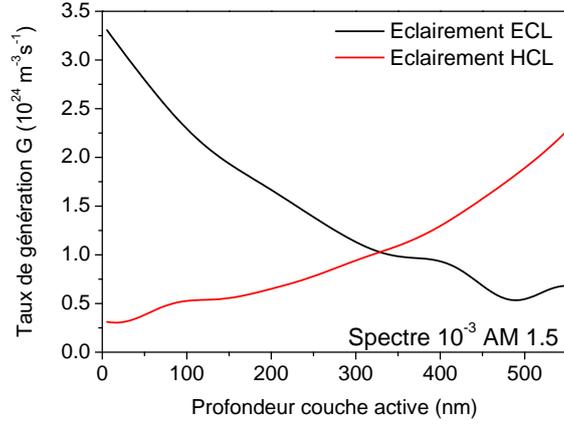


FIGURE 3.15 – Simulation optique du taux de génération G de paires électron-trou dans la couche active de la photodiode d'épaisseur 550 nm.

Cependant, l'absorption du PEDOT:PSS ne suffit pas à expliquer la dissymétrie d'EQE caractérisée précédemment. En effet, la simulation optique de la photodiode organique est couplée avec le formalisme de dérive diffusion pour la simulation électrique afin de calculer numériquement l'EQE de la photodiode. La puissance lumineuse fixée dans la simulation est similaire à celle mesurée par la tête optique du banc de caractérisation au laboratoire. A ce stade de la modélisation, ni piège, ni dopant ne sont implémentés. Les EQE ainsi que leur rapport sont présentés en figure 3.16.

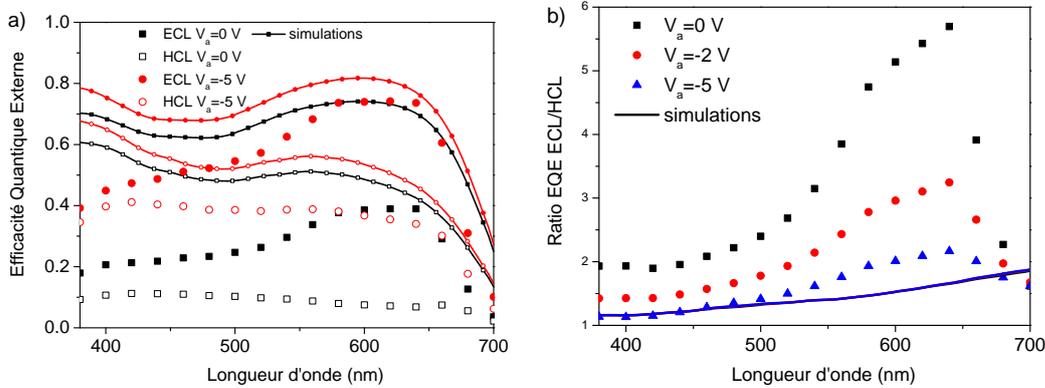


FIGURE 3.16 – Simulation numérique des efficacités quantiques externes de la photodiode organique sans défauts de gap dans la couche active. La simulation est réalisée à différentes polarisations en régime inverse ainsi que pour les deux côtés d'éclairement.

On note que les niveaux EQE simulés sont bien supérieures aux données expérimentales pour une polarisation externe de 0 V mais très proches à -5 V. Par ailleurs, l'absence de dépendance du ratio d'efficacité en fonction du champ électrique et de la longueur d'absorption de la couche active, indique bien que l'absorption du PEDOT:PSS seule n'est pas responsable de la dissymétrie et qu'il existe un autre phénomène à prendre en compte. Ceci étant, la dissymétrie d'absorption composante de la dissymétrie d'EQE

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

est ici quantifiée : 1,1 à 420 nm et 1,7 à 600 nm, soit 2 à 3 fois plus faible que les mesures expérimentales à 0 V mais très proches des ratios à -5 V (1,1 à 420 nm et 2.1 à 600 nm).

En conclusion de ces simulations sans défauts électriques dans la couche active (pièges et dopages), les EQE simulées ne sont pas en mesure d'expliquer intégralement ni les niveaux dégradés des EQE mesurés expérimentalement, ni même leur dissymétrie, sauf en forte polarisation inverse (-5 V). Dans la suite de cette étude, le modèle de la photodiode utilisé pour la simulation électrique est modifiée en introduisant successivement des pièges profonds ou du dopage.

2.2.2 Hypothèse des pièges profonds dans la dissymétrie d'EQE

Les pièges profonds sont tout d'abord pris en compte dans le modèle de la photodiode organique. Ces états agissent comme centre recombinants et sont décrits par le formalisme de Shockley Read Hall (SRH). Les mesures de réponse spectrale ont montré la signature de pièges localisés en profondeur dans la bande interdite du polymère (inflexion sur la courbe vers 1,2 eV). Pour simplifier le modèle, la distribution de pièges profonds implémentée est modélisée par un seul état dont l'énergie E_t est fixée au milieu du gap E_g . La densité de pièges est par ailleurs considérée comme spatialement uniforme dans l'épaisseur de la couche active, ce qui revient à dire que ces pièges profonds sont intrinsèques à la couche active et non localisés au niveau du contact métal-semiconducteur.

Les états de gap peuvent être de natures différentes comme expliqué dans le chapitre précédent partie 1.1 : neutre, accepteur ou donneur. Ils sont soit accepteurs, côté LUMO ou soit donneurs, côté HOMO suivant leur position vis à vis du niveau de Fermi à l'équilibre. Un piège neutre n'a pas de réalité physique, il s'agit en réalité d'un de point de vue électrostatique dans l'équation de Poisson. En effet, un piège est globalement neutre si pièges accepteurs et donneurs sont implémentés avec la même concentration au milieu du gap dans un semiconducteur intrinsèque. Les pièges étant implémentés au milieu du gap pour une hétérojonction volumique et ne connaissant pas avec exactitude la position du niveau de Fermi expérimentalement, il n'est pas simple de déterminer par avance la nature des pièges profonds. En conséquence, les EQE sont simulées pour les trois natures de pièges (figure 3.17). Une densité de pièges de $3,0 \times 10^{15}/cm^{-3}$ est ajustée afin d'obtenir des niveaux d'EQE les plus proches des mesures expérimentales. Dans le cas de pièges neutres (figure 3.17.a et .b), les niveaux EQE diminuent à cause des recombinaisons assistées par pièges qui y sont associées. Cette baisse est plus importante à 0 V qu'à -5 V en comparaison des simulations sans pièges, à cause de la dépendance en champ du rendement de collection en compétition avec les recombinaisons assistées par pièges. On note que dans le cas des pièges neutres, la dissymétrie d'EQE simulées reste indépendante du champ électrique (polarisation) et indépendante de la longueur d'onde. D'ailleurs, les ratios d'EQE selon le côté d'éclairement sont identiques à ceux obtenus grâce à la simulation sans pièges, c'est à dire fixée par la dissymétrie d'absorption entre le contact en PEDOT:PSS et le contact en ITO/ZnO.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

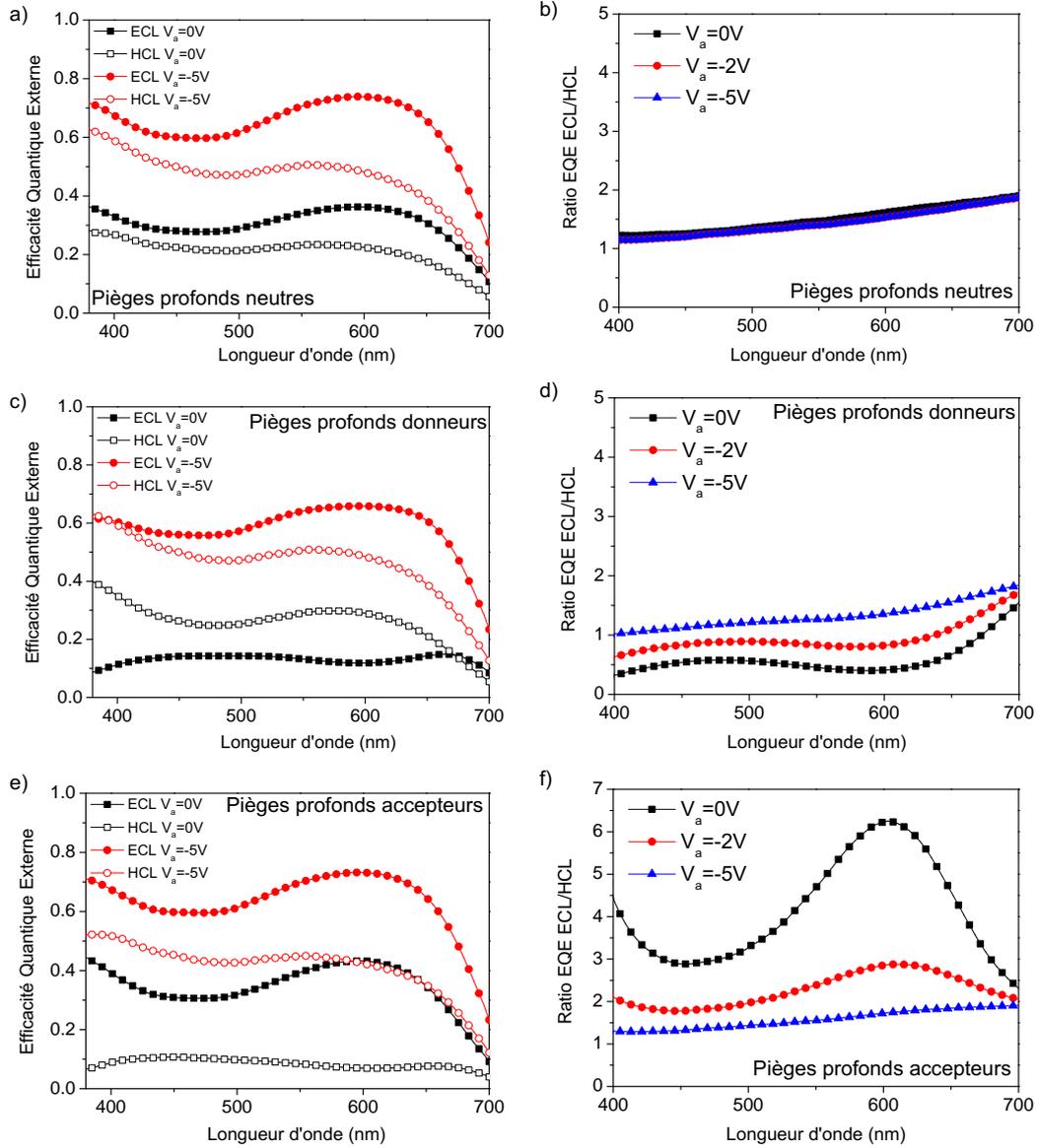


FIGURE 3.17 – Simulation numérique des EQE pour les deux côtés d'éclairage à différentes polarisations en régime inverse, en tenant compte d'une densité de pièges profonds de $3,0 \times 10^{15} cm^{-3}$. Les trois types de pièges sont simulés : neutre, donneur et accepteur.

Lorsque les pièges profonds sont donneurs ou accepteurs, la différence avec les pièges neutres provient de leur impact sur l'électrostatique, pris en compte via l'équation de Poisson. En effet, dans le cas de pièges non neutres, si ces pièges sont occupés par une charge, un champ électrique est rayonné et contribue au champ électrique interne dans la couche active. Ainsi, un piège accepteur rayonne une charge négative quand il est occupé par un électron et un piège donneur rayonne une charge positive quand il est occupé par un

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

trou. En cas de concentration élevée de pièges donneurs ou accepteurs, les pièges occupés rayonnant un champ électrique supplémentaire, la distribution du potentiel électrique peut être modélisée comme décrit par l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{q(p - n + N_d - N_a + N_{t,d}(1 - f_{t,d}) - N_{t,a}f_{t,a})}{\varepsilon} \quad (3.3)$$

Avec n et p la concentration de charges libres, N_d la concentration de dopants donneurs, N_a la concentration de dopants accepteurs, $N_{t,d}$ la concentration de pièges donneurs, $N_{t,a}$ la concentration de pièges accepteurs, $f_{t,d}$ la probabilité d'occupation des pièges donneurs et $f_{t,a}$ la probabilité d'occupation des pièges accepteurs. Dans cette partie sur l'hypothèse des pièges profonds, les dopants ne sont pas inclus dans le modèle : $N_a = N_d = 0$. L'équation de Poisson est résolue dans la simulation électrique pour calculer le profil du champ électrique dans la couche active.

Dans le cas de pièges profonds accepteurs ou donneurs, les ratios d'EQE simulés montrent une forte dépendance en champ électrique et en longueur d'onde. Il est à noter que l'impact de la nature du piège est très important sur les résultats de simulation. Si les pièges sont de type donneurs, on montre qu'une dissymétrie importante d'EQE est présente mais inversées avec les mesures expérimentales. En effet, la simulation indique que des pièges de type donneur induisent une efficacité quantique plus faible lorsque la photodiode est éclairée côté ECL comparativement à un éclairage côté HCL. Le ratio d'EQE entre un éclairage côté ECL et le côté HCL est dans ce cas inférieur à 1 alors que la valeur expérimentale est entre 2 et 6 suivant la longueur d'onde considérée. A l'inverse lorsque les états de gap sont de type accepteur, l'éclairage côté HCL est caractérisé par une efficacité quantique plus faible que celle obtenue avec un éclairage côté ECL.

En résumé, l'implémentation dans le modèle de pièges profonds de type accepteurs est en mesure d'expliquer la dépendance en champ électrique des spectres EQE, la dissymétrie des efficacités suivant le côté d'éclairage et la dépendance en longueur d'onde de cette dissymétrie qui ont été mesurées expérimentalement.

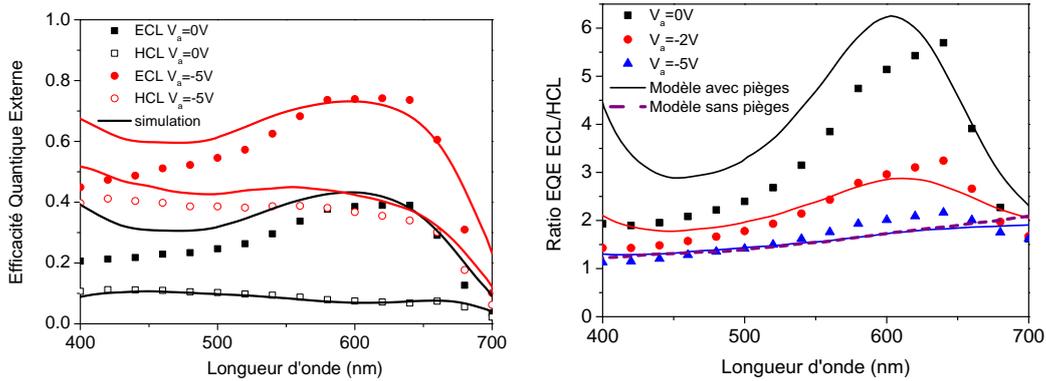


FIGURE 3.18 – Comparaison des EQE des photodiodes organiques obtenus par simulation numérique avec des pièges profonds accepteurs et les courbes expérimentales.

Les résultats de simulation numérique tenant compte des pièges profonds accepteurs

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

et les courbes expérimentales sont comparés (figure 3.18). Le modèle reproduit fidèlement les niveaux EQE à 0 V et en régime inverse. La dissymétrie d'EQE est également bien reproduite au niveau de la dépendance en longueur d'onde comme de la dépendance en champ électrique. On note par ailleurs que la dissymétrie d'efficacité est ici reproduite en simulant une distribution *uniforme* de pièges dans la couche active. Ce point est important pour la compréhension du mécanisme à l'origine de la dissymétrie d'EQE. En effet, contre toute attente l'efficacité quantique plus faible par un éclairage côté HCL n'est pas due à une dissymétrie en concentration de pièges profonds dans la couche active (i.e. présence élevée de pièges profonds au voisinage de l'électrode de PEDOT:PSS) mais bien à une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges. Si la densité de pièges est uniforme, la seule explication à cette dissymétrie ne peut être qu'une dissymétrie de champ électrique et donc à une courbure de potentiel. On remarque un écart entre les caractérisations simulées et celles mesurées expérimentalement autour de 400 nm. Cette déviation du modèle a pour origine la couche barrière utilisée dans l'encapsulation de la photodiode qui coupe les rayonnements UV.

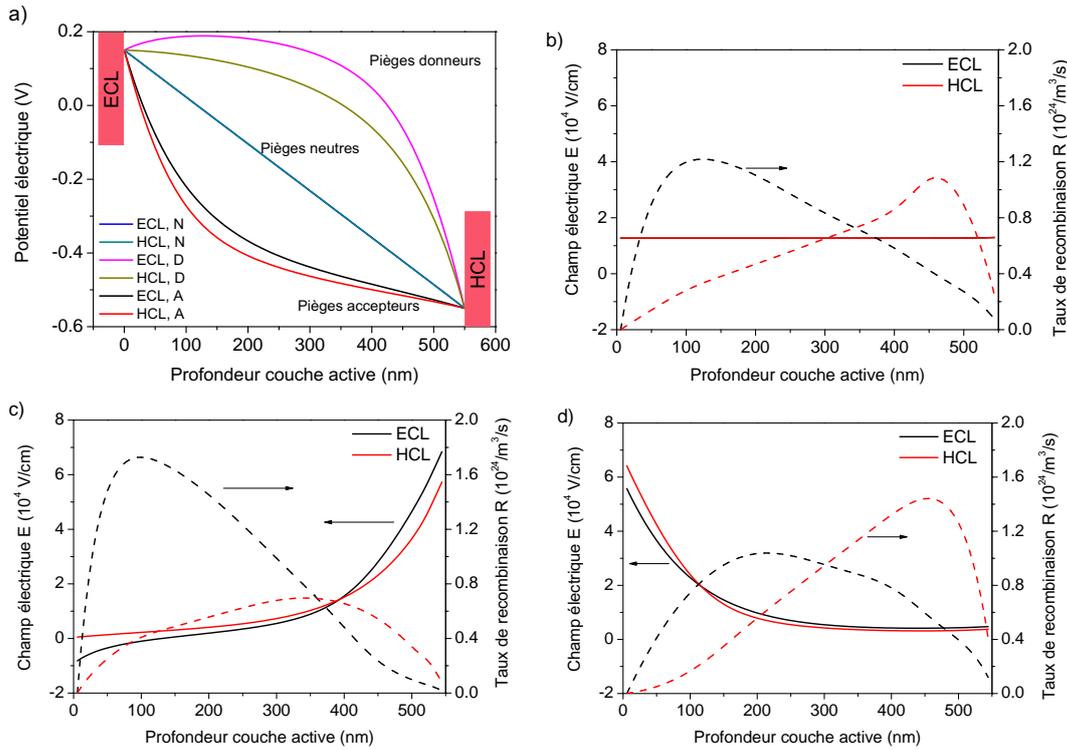


FIGURE 3.19 – Simulation numérique du potentiel électrique dans la couche active pour une polarisation externe nulle, suivant les deux côtés d'éclairage et suivant les 3 types de pièges a). Le taux de recombinaisons assistées par pièges et le champ électrique sont déterminés pour les pièges neutres b), les pièges donneurs c) et les pièges accepteurs d).

Afin de valider cette hypothèse, le potentiel électrique ainsi que le taux de recombinaisons assistées par pièges sont calculés numériquement pour les différents types de pièges (figure 3.19). En l'absence de pièges ou dans le cas de pièges neutres, le potentiel

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

électrique varie linéairement dans la couche active entre les deux électrodes alors que dans le cas de pièges accepteurs ou donneurs, le champ électrique rayonné par les pièges occupés induit une courbure du potentiel électrique (figure 3.19.a). Ainsi le champ électrique et donc le rendement de collection des charges est uniforme dans le cas de pièges neutres ou sans pièges (figure 3.19.b). Dans le cas de pièges accepteurs (figure 3.19.c) ou donneurs (figure 3.19.d), la courbure de potentiel induit une dissymétrie du champ électrique et donc du rendement de collection des charges photogénérées dans la couche active. Par ailleurs, l'impact de la non uniformité du champ électrique conduit également à une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges calculé numériquement. En conséquence, les pièges donneurs conduisent à l'apparition d'une zone de faible champ électrique qui induit à la fois un plus faible rendement de collection et une plus forte probabilité de recombinaison des paires électron-trou y sont générées (figure 3.19.c). De la même manière, la présence de pièges accepteurs conduit à l'apparition d'une zone de faible champ électrique au voisinage de la HCL où les recombinaisons assistées par pièges y sont plus favorables et le rendement de collection plus faible comparativement à un éclairage côté ECL (figure 3.19.d).

En conclusion, nous avons montré dans cette partie que les pièges de type accepteurs sont en mesure d'expliquer la dissymétrie d'EQE observée sur les photodiodes organiques de cette étude. Ces pièges de type accepteurs conduisent à une modification de la répartition du potentiel électrique entre la cathode et l'anode comme décrit par l'équation de Poisson. **La modification du potentiel électrique est à l'origine d'une dissymétrie du rendement de collection des charges photogénérées mais également d'une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges à proximité de la HCL.** Par ailleurs, la localisation de la zone de faible efficacité dans la couche active renseigne sur le type de pièges dans la couche active : accepteurs pour un EQE plus faible côté HCL ou donneurs s'il s'agit d'un faible EQE pour un éclairage côté ECL. L'hypothèse de pièges profonds dans la dissymétrie d'EQE est donc valable.

Dans la suite cette étude de la dissymétrie d'EQE, nous nous intéressons maintenant à la deuxième hypothèse qui est le dopage de la couche active.

2.2.3 Hypothèse du dopage dans la dissymétrie d'EQE

D'après l'équation de Poisson, le dopage de type P ou de type N est en mesure d'impacter également la répartition du champ électrique dans la couche active. Après analyse de l'équation, le dopage de type P et les pièges de type accepteurs, chargés négativement, rayonnent un champ électrique dans la même direction tandis que le dopage de type N et les pièges de type donneurs, chargés positivement, rayonnent un champ électrique de même direction mais opposé aux charges négatives. Ainsi le dopage de type P est une hypothèse plausible pour expliquer la dissymétrie d'EQE observée sur les photodiodes organiques de cette étude. On rappelle que c'est cette même hypothèse qui a été avancée par Dibb *et al* en conclusion de leur étude [Dibb 2013].

Par la suite, nous avons réalisé des simulations où le dopage de type P est implémenté dans le modèle de la photodiode et les pièges sont négligés. Une concentration en dopage

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

P identique à celle des pièges accepteurs dans la partie précédente de $3,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ est choisie. Le modèle numérique a été au préalable optimisé afin d'éviter les problèmes de divergence : un pas adaptatif sur la concentration en dopage a été introduit pour déterminer la solution à l'équilibre (0 V) ; la normalisation des densités de charges dans la résolution numérique des densités de courants a été modifiée de n_i , la densité intrinsèque de charge, à N_a la densité de dopant.

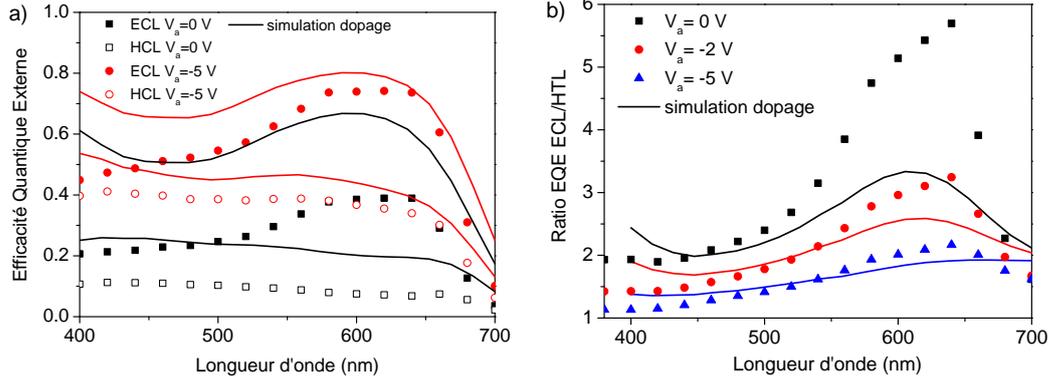


FIGURE 3.20 – Simulation numérique des EQE pour les deux côtés d'éclairage à différentes polarisations en régime inverse en tenant compte d'une densité de dopage de type P de $3,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ a) et du ratio d'EQE entre les deux côtés d'éclairage b). Les courbes simulées sont comparées aux caractéristiques expérimentales.

Les résultats de simulation sont présentés en figure 3.20. Comme prédit par l'analyse de l'équation de Poisson, le dopage de type P, en concentration suffisante dans la couche active conduit bien à une courbure de potentiel (figure 3.21).

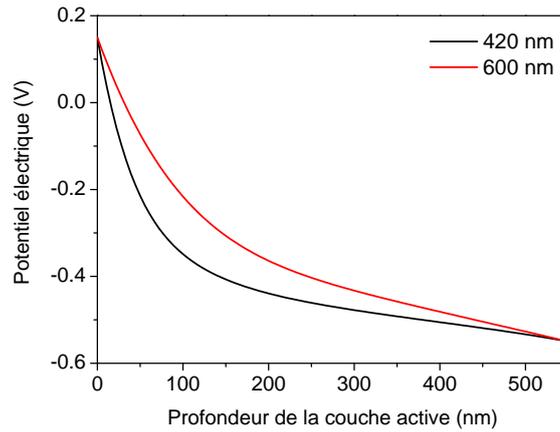


FIGURE 3.21 – Simulation numérique du potentiel électrique dans la couche active lorsque la photodiode est éclairée à 420 nm et 600 nm avec les paramètres de simulation de la figure 3.20.

Cette courbure de potentiel crée une dissymétrie dans le rendement de collection des charges libres suivant la profondeur de l'absorption des photons incidents dans la couche

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

active. D'ailleurs, il est à noter que cette courbure est plus importante dans le cas du dopage de type P que dans le cas des pièges accepteurs pour une concentration identique. Cette différence vient du fait que dans le modèle, tous les dopants présents dans la couche active sont ionisés alors que la probabilité d'occupation des pièges f_t est inférieure à 1. Dans l'équation de Poisson, $N_t f_t$ la concentration de pièges accepteurs occupés est plus faible que N_t la concentration totale de pièges accepteurs. Les EQE simulées sont un peu plus élevées que les caractéristiques expérimentales notamment à une polarisation de 0 V. Ainsi, l'amplitude de la dissymétrie d'EQE est plus faible dans le cas du dopage de type P que dans le cas de pièges accepteurs alors que la concentration d'états est la même. En effet le ratio d'EQE est deux fois plus faible que les résultats expérimentaux : 2,4 à 420 nm et 3,1 à 600 nm.

Afin de compenser l'impact moins important du dopage de type P sur la dissymétrie d'EQE comparativement aux pièges accepteurs, la concentration en dopage est augmentée afin de mieux reproduire les caractéristiques expérimentales. Cette possible sous estimation du dopage est justifiée également par la concentration de $1,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ déterminée par analyse Mott-Schottky sur la caractéristique CV de la photodiode, soit un facteur 3 au dessus de la concentration choisie dans la simulation numérique. Cette différence dans le cas des pièges n'est pas aberrante car il suffit de décaler le niveau d'énergie E_t du piège pour augmenter la concentration sans modifier le taux de recombinaisons qui est proportionnel à $N_t f_t (E_t)$ (avec la f_t la probabilité d'occupation du piège). En figure 3.22, le ratio d'EQE entre les éclairagements des côtés ECL et HCL est simulé à 0 V en fonction de la concentration en dopage de type P ou de pièges accepteurs, pour deux longueurs d'onde qui correspondent respectivement au pic d'absorption du fullerène (420 nm) et du polymère (600 nm).

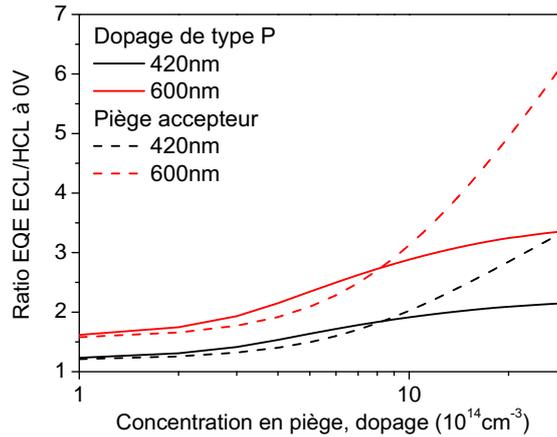


FIGURE 3.22 – Simulation numérique du ratio d'EQE à 420 nm et 600 nm entre un éclairagement côté ECL et un éclairagement côté HCL, pour une polarisation de 0 V, en fonction de la concentration en pièges de type accepteurs ou de dopage de type P.

Alors que le ratio augmente rapidement avec la concentration en pièges accepteurs, le ratio d'EQE sature à partir d'une concentration en dopage de type P de $3,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

Cependant, la valeur saturation reste bien en dessous de la valeur expérimentale ce qui suggère que le dopage de type P n'est pas en mesure d'expliquer les caractéristiques expérimentales de la photodiode organique. On note par ailleurs qu'au vue du résultat de simulation en figure 3.22, pour une concentration en dessous de $8,0 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ il n'est pas possible de distinguer piège ou dopage simplement par l'analyse de la dissymétrie d'EQE.

Ce résultat est fondamental dans la compréhension du mécanisme à l'origine de la dissymétrie d'EQE dans les photodiodes organiques suivant le côté d'éclairement. **Les pièges ont un impact bien plus important que le dopage dans la dégradation des performances des photodiodes organiques car non seulement le champ électrique rayonné par ces états chargés conduit à une dissymétrie de l'amplitude du champ électrique et donc à une dissymétrie du rendement de collection dans la couche active, mais aussi conduit à une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges.** En effet, on constate dans les simulations que les recombinaisons sont extrêmement fortes dans la zone de faible champ électrique ce qui conduit à une forte augmentation de dissymétrie d'EQE avec la concentration de pièges de type donneurs ou accepteurs.

Nous avons vu par ailleurs que l'analyse du ratio d'EQE ne permet pas de discerner le dopage des pièges si l'amplitude du ratio est en dessous d'un certains seuil. Dans cette étude, les résultats expérimentaux indiquant un ratio d'EQE supérieur à 3 montrent la prédominance des pièges sur le dopage.

2.2.4 Méthode pour distinguer le dopage des états de gap

Dans cette partie, l'évolution de la sensibilité de la photodiode organique est étudiée en fonction de la puissance lumineuse incidente dans le cas d'un dopage de type P ou de pièges profonds accepteurs. Nous cherchons à établir un moyen de distinguer pièges recombinants et dopage par une caractérisation électro-optique simple. Le rapport d'efficacité quantique suivant le côté d'éclairement nécessite en effet de fabriquer des photodiodes organiques semi-transparentes, ce qui nécessite une modification de l'empilement de la photodiode. D'après le modèle de dérive diffusion, tous les dopants sont ionisés dans la couche active quelque soit la puissance lumineuse incidente tandis que le taux de recombinaisons et la probabilité d'occupation des pièges ont une dépendance avec la concentration en porteurs photogénérés et donc avec la puissance lumineuse incidente.

Une concentration de $1,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ est choisie successivement pour les pièges profonds accepteurs en milieu de gap ou le dopage de type P. La puissance lumineuse incidente est modulée sur 10 ordres de grandeurs à partir d'un spectre AM 1.5 incident. Les sensibilités à 0 V sont calculées comme le ratio entre la densité de courant et le taux de génération moyen de paires électron-trou (moyenné sur la couche active). Sans pièges, ni dopants, la sensibilité est constante quelque soit la puissance lumineuse incidente (figure 3.23.a). D'après les résultats de simulation (figure 3.23), l'évolution de la sensibilité en fonction de la puissance lumineuse incidente diffère fortement suivant le cas d'un dopage de la couche active ou de la présence de pièges profonds. Pour une puissance lumineuse inférieure à un centième du spectre AM 1.5, la sensibilité est constante dans le

2. Étude de la dissymétrie de collection de charges dans une photodiode semi-transparente

cas d'un dopage de type P quelque soit la puissance lumineuse tandis qu'elle s'améliore avec la puissance lumineuse incidente, dans le cas de pièges profonds accepteurs. Au delà de ce seuil de puissance lumineuse, la sensibilité augmente dans le cas du dopage de type P, tandis qu'elle diminue dans le cas des pièges. **L'analyse de la sensibilité en fonction de la puissance lumineuse incidente est donc un moyen de distinguer le dopage, des pièges recombinants présents dans la couche active. En effet la dépendance en sensibilité avec la puissance lumineuse diffère entre dopage et pièges.**

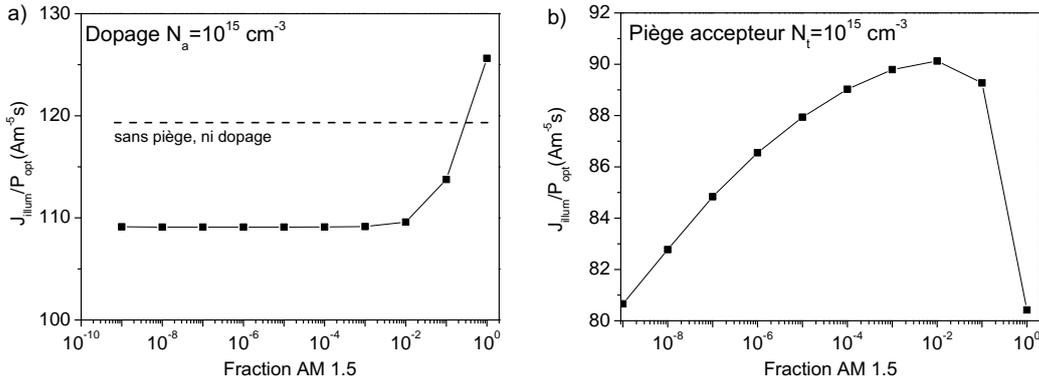


FIGURE 3.23 – Simulation numérique du rapport de la densité de courant à 0 V avec le taux de génération moyen de paires électron-trou en fonction de la puissance lumineuse incidente dans le cas d'un dopage de type P a) ou de pièges profonds accepteurs b). La concentration de ces états est de $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La photodiode organique simulée a une structure inverse et l'épaisseur de la couche active est de 550 nm.

Dans le cas du dopage de type P, le rendement de collection du photocourant est amélioré à partir d'une puissance lumineuse seuil de 1/100 AM 1.5 qui correspond au seuil lorsque la concentration du dopage devient négligeable devant la concentration en porteurs libres dans l'équation de continuité et l'équation de Poisson. Dans ce cas, la courbure du potentiel électrique est réduite.

Dans le cas de pièges profonds accepteurs, le taux de recombinaisons assistées par pièges normalisé par le taux de génération de paires électron-trou ainsi que la probabilité d'occupation des pièges sont calculés en fonction de la puissance lumineuse incidente et présentés en figure 3.24. D'après ces résultats de simulation, il apparaît que pour des faibles puissances lumineuses (10^{-9} AM 1.5), la faible concentration en porteurs libres diminue la probabilité d'occupation des pièges. Ainsi les recombinaisons SRH sont plus favorables dans ces pièges non occupés d'où une diminution de la sensibilité. En augmentant la puissance lumineuse, la probabilité d'occupation des pièges augmente ce qui diminue le taux de recombinaisons. C'est ainsi que la sensibilité augmente avec la puissance lumineuse incidente. Cependant, à fort éclaircissement (AM 1.5) le taux de recombinaisons augmente subitement à cause de l'apparition d'une courbure du potentiel électrique (figure 3.25) dont l'origine est l'amélioration de la probabilité d'occupation des pièges qui augmente la densité de charges piégées dans l'équation de Poisson.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

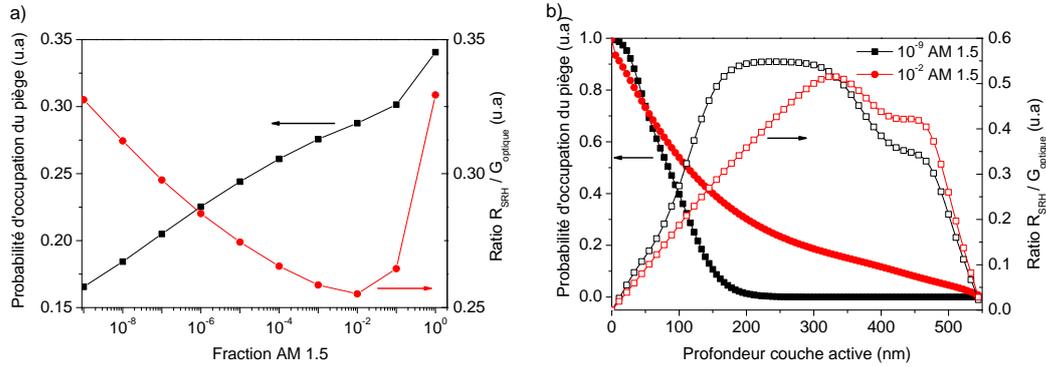


FIGURE 3.24 – Simulation numérique du taux de recombinaisons assistées par pièges normalisé par le taux de génération de paires électron-trou ainsi que la probabilité d'occupation des pièges en fonction de la puissance lumineuse incidente a) et en fonction de la profondeur dans la couche active pour deux puissances lumineuses différentes b).

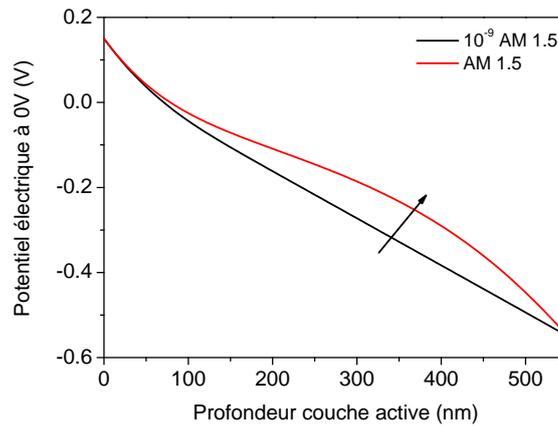


FIGURE 3.25 – Calcul du potentiel électrostatique dans la couche active entre l'anode et la cathode pour deux puissances lumineuses incidentes différentes, dans le cas de pièges profonds accepteurs.

L'analyse de la sensibilité d'une photodiode organique en fonction de la puissance lumineuse incidente est présentée en figure 3.26. Il s'agit d'une photodiode organique à base de P1:PC₆₀BM étudiée au début de ce chapitre. **Il apparaît que la sensibilité varie en fonction de la puissance lumineuse incidente de façon similaire que la simulation dans le cas de pièges profonds accepteurs. En conclusion, cette analyse est donc pertinente pour discerner dopage de type P et pièges profonds recombinants.**

Cette étude a montré le rôle prédominant des pièges profonds de type accepteurs sur la dissymétrie d'EQE. Le dopage de type P pouvant également expliquer cette dissymétrie, il a été montré que le ratio d'EQE sature pour des concentrations importantes en dopants de type P tandis que la cinétique d'augmentation est amplifiée dans le cas des pièges profonds de type accepteurs. Ainsi, cette dissymétrie d'EQE a trois composantes :

3. Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active

1. Une dissymétrie d'absorption optique des électrodes : la couche de PEDOT:PSS absorbe plus que la couche d'ITO/ZnO.
2. Une dissymétrie de collection de charges causée par la courbure de potentiel.
3. Une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges causée par la courbure de potentiel.

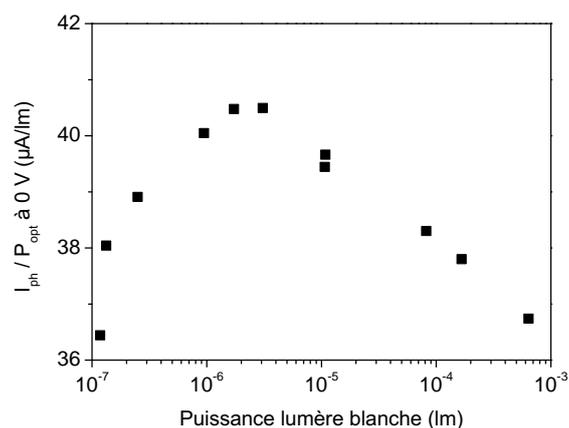


FIGURE 3.26 – Mesure de sensibilité d'une photodiode organique à base de P1:PC₆₀BM éclairée par le côté substrat.

A ce stade du manuscrit, nous allons nous intéresser aux possibles sources de pièges profonds. Deux axes de recherche ont été développés pour adresser l'origine de ces pièges. Dans un premier temps, le rôle des électrodes dans l'introduction de ces pièges dans la couche active sera analysé. Pour cela une structure directe sera finement caractérisée puis comparée à la structure inverse fabriquée dans l'étude précédente. Dans un second temps, le rôle de la couche active dans la formation de ces pièges profonds sera étudié à travers deux hypothèses : l'une sur les résidus de catalyseurs métalliques et la seconde sur l'oxygène.

3 Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active

Dans cette partie, nous cherchons à déterminer si les électrodes (anode et cathode) sont la cause de la formation de pièges profonds dans le polymère. En effet, la dissymétrie d'EQE suivant le côté d'éclairage entre HCL et ECL a été observée sur plusieurs polymères utilisés dans l'hétérojonction volumique (figure 3.3), ce qui suggère que ces états ne sont pas intrinsèques au polymère mais ont certainement une origine extérieure commune.

Ces états de gap sont susceptibles de provenir de la diffusion d'une espèce chimique dans la couche active à partir des électrodes. Ces espèces ont ensuite la possibilité de réagir chimiquement avec les chaînes de polymère, réactions potentiellement initiées par la

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

lumière ou la température [Jørgensen 2008]. Il est connu dans la littérature que des espèces ioniques telles que le PSS ou l'eau provenant de l'électrode de PEDOT:PSS diffusent dans la couche active [Girtan 2010]. De même la photocatalyse de l'électrode de ZnO avec les chaînes de polymère a également été caractérisée dans la littérature [Abdollahi 2011]. Dans ce cas, la distribution des pièges profonds n'est plus forcément uniforme dans la couche active comme nous l'avons simulé dans la partie précédente mais reflète le gradient de diffusion de ces espèces à partir de l'interface métal-semiconducteur (surtout si la couche active est épaisse).

L'hypothèse de la diffusion d'espèces ioniques réactives dans la couche active à l'origine de la création de pièges profonds est ainsi vérifiée en comparant les performances de deux structures : l'architecture directe et l'architecture inverse. Le but est de faire varier le type d'électrodes utilisées afin d'identifier si une des électrodes ZnO ou PEDOT:PSS dans la structure inverse est à l'origine de la formation de ces pièges. L'architecture directe est ici étudiée en utilisant le même polymère P1 que l'étude précédente. L'objectif du changement d'architecture est d'étudier si la dissymétrie d'EQE, suivant le côté d'éclairément entre HCL et ECL est présente quels que soient les contacts utilisés. Du côté ECL, l'oxyde de zinc est substitué par une fine couche d'aluminium. Concernant le contact collecteur de trous, on compare deux contacts différents, la première avec un contact ITO uniquement et la deuxième avec un contact ITO / PEDOT:PSS.

3.1 Fabrication du dispositif

Les photodiodes organiques sont fabriquées de la même manière que les photodiodes à base de P3HT:PC₆₀BM du chapitre précédent. Une couche active à base de P1:PC₇₀BM est préparée dans du xylène puis déposée sur un contact ITO/PEDOT:PSS ou ITO seul. Ainsi deux contacts HCL sont étudiés afin de vérifier le rôle de la couche de PEDOT:PSS comme source des pièges profonds accepteurs. L'empilement de la photodiode ainsi que les épaisseurs des différentes couches sont décrites en figure 3.27.

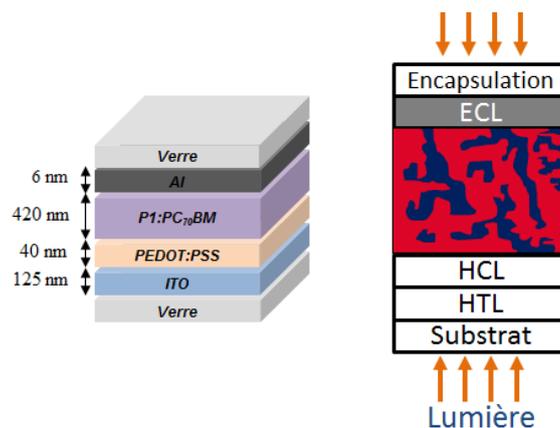


FIGURE 3.27 – Illustration de la structure directe étudiée et des épaisseurs des différentes couches.

L'électrode réfléchive d'aluminium est déposée par évaporation dans un bâti sous vide.

3. Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active

L'épaisseur est très fine afin de pouvoir mesurer un spectre d'efficacité quantique en éclairant la photodiode du côté ECL. Le spectre de transmission de la couche d'aluminium est mesuré (figure 3.28) à partir duquel l'épaisseur effective de la couche est déterminée à 6 nm par la loi de Beer-Lambert. Cette même épaisseur est utilisée dans le modèle optique de la photodiode. L'épaisseur de 6 nm assure à l'électrode d'aluminium une transmission optique de 41 % dans le spectre visible. Par la suite, les spectres EQE mesurés par l'éclairage de la photodiode du côté aluminium sont corrigés en tenant compte des pertes optiques par réflexion de la couche d'aluminium. Cette correction permet d'évaluer plus fidèlement la dissymétrie d'EQE entre les deux côtés d'éclairage. La HCL est constituée dans un cas d'une couche de PEDOT:PSS déposée par dépôt en tournette dont l'épaisseur est de 40 nm environ et dans un second cas, la couche active est déposée directement sur l'électrode d'ITO.

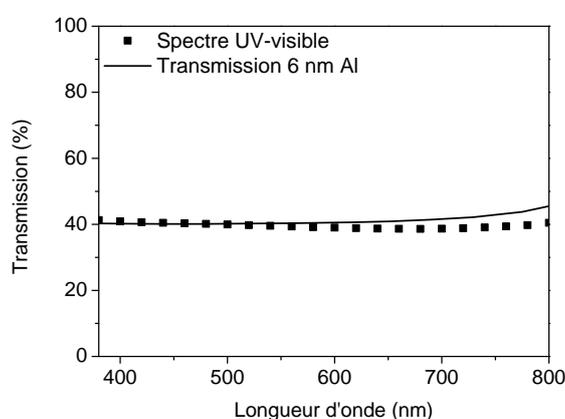


FIGURE 3.28 – Spectre de transmission de la couche d'aluminium dans la partie visible du spectre. Une épaisseur effective de 6 nm est déterminée par la loi d'absorption.

3.2 Caractérisation de la dissymétrie d'efficacité quantique

Comme dans les parties précédentes, les photodiodes organiques en architecture directe sont caractérisées en mesurant les EQE et leur ratio suivant les deux côtés d'éclairage (figure 3.29). Les spectres obtenus par éclairage de la photodiode côté ECL sont corrigés. On retrouve comme dans l'étude précédente une dissymétrie d'efficacité (facteur 2,5 à 600 nm). Celle-ci est réduite en polarisant la photodiode en régime inverse. Comme dans la structure inverse, le ratio d'EQE diminue quand on augmente la polarisation en inverse. Les EQE sont quasiment identiques avec ou sans l'électrode de PEDOT:PSS. Ce résultat suggère donc que malgré l'absence d'oxyde de zinc et de PEDOT:PSS dans la photodiode, une dissymétrie d'EQE entre ECL et HCL est présente. Par contre, on note que cette dissymétrie est beaucoup plus faible que dans la structure inverse.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

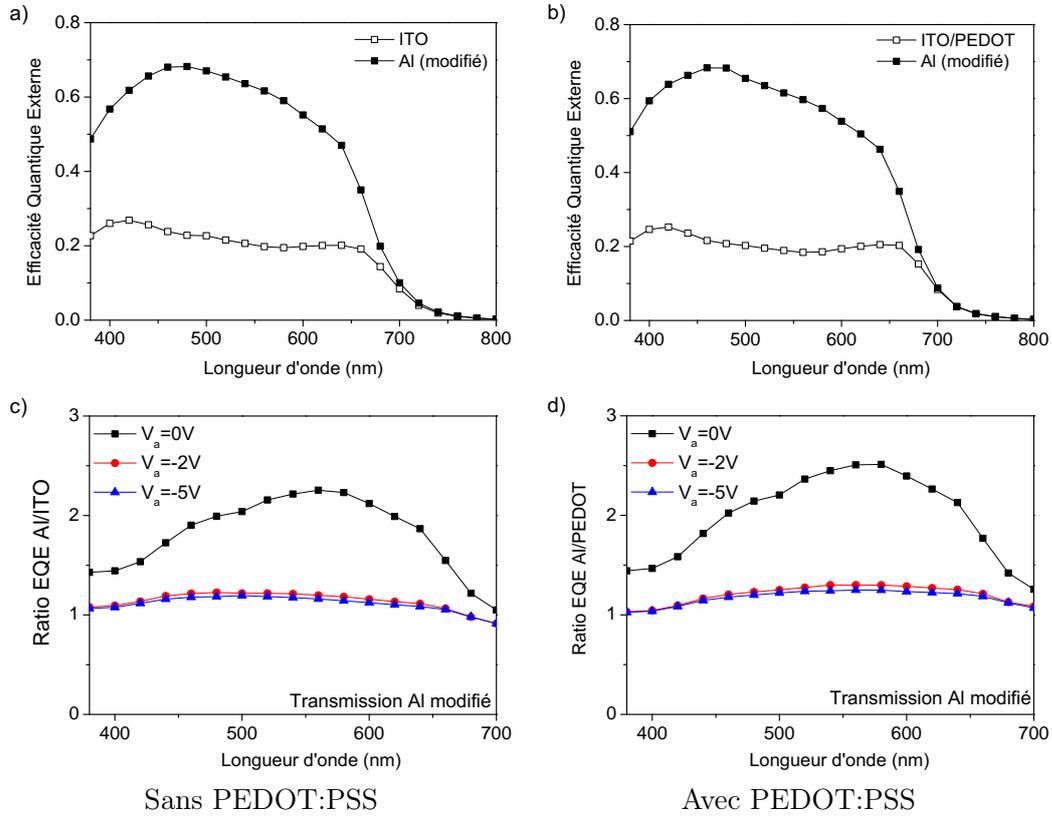


FIGURE 3.29 – Mesures des spectres EQE en fonction de la longueur d’onde des photons incidents pour l’architecture directe sans PEDOT:PSS a) et avec PEDOT:PSS b), ainsi que les ratios associées des efficacités entre les deux côtés d’éclairage (ETL/HTL) c) et d).

Les EQE mesurées à une polarisation de -5 V sont présentées en figure 3.30.

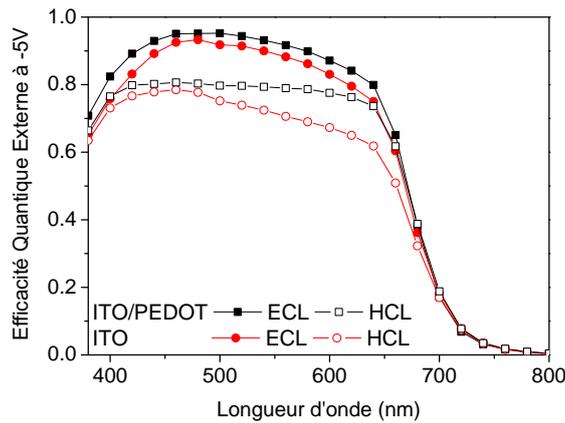


FIGURE 3.30 – Mesures des spectres d’EQE en fonction de la longueur d’onde des photons incidents à -5V pour l’architecture directe sans PEDOT:PSS a) et avec PEDOT:PSS b).

A cette polarisation, le photocourant est en saturation. On note que les caractéris-

3. Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active

tiques de la photodiode avec ou sans l'électrode de PEDOT:PSS diffèrent lorsque la photodiode est éclairée côté HCL pour des longueurs d'onde autour de 600 nm, dont l'origine est l'absorption de l'électrode de PEDOT:PSS dans cette zone du spectre lumineux.

Les caractéristiques courant-tension de la photodiode organique dans l'obscurité et sous lumière (LED à 530 nm de puissance $36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) sont mesurées côté HCL et présentées en figure 3.31.a. La génération thermique du courant d'obscurité en régime inverse est identique entre les deux dispositifs (avec ou sans électrode de PEDOT:PSS) ce qui suggère que la concentration de pièges profonds est identique. Ceci étant, le courant sous illumination diffère légèrement pour la photodiode avec l'électrode de PEDOT:PSS. Le courant sous illumination est également normalisé par sa valeur à -5 V (figure 3.31.b) afin de caractériser la dépendance en champ électrique qui apparaît identique entre les deux structures. On confirme donc que le PEDOT:PSS n'a pas d'impact sur la dépendance en champ électrique du photocourant.

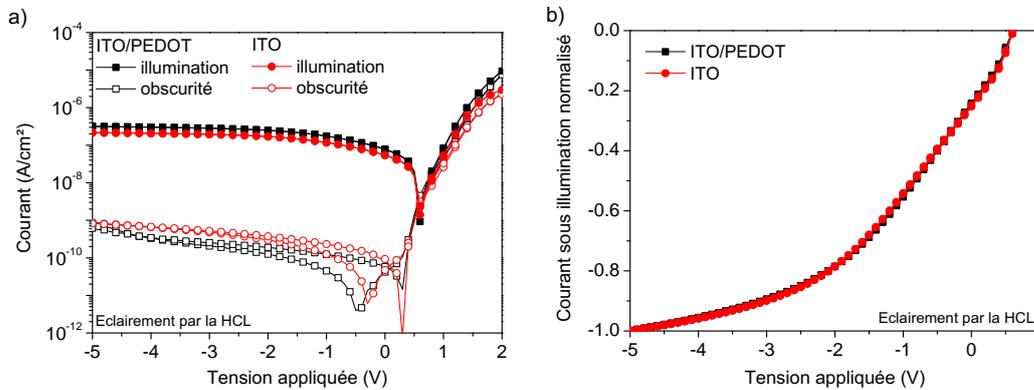


FIGURE 3.31 – Caractéristiques courant-tension dans l'obscurité et sous lumière (LED à 530 nm de puissance $36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) en éclairant côté substrat (HCL) a) et normalisation des courants sous illumination des deux structures avec ou sans électrode de PEDOT:PSS b).

Ces caractérisations électro-optiques ont montré que les électrodes de ZnO et PEDOT:PSS ne sont pas a priori à l'origine des états de pièges profonds car cette dissymétrie d'EQE est présente quelles que soient les électrodes utilisées. Ceci étant, la plus faible amplitude dans la dissymétrie d'EQE renseigne sur un taux de recombinaisons assistées par pièges moins important. On se propose d'en étudier l'origine.

Dans la suite de cette étude sur le rôle joué par les électrodes dans l'introduction de pièges profonds accepteurs dans la couche active, on se propose de modéliser les caractéristiques électriques de la structure directe afin de comprendre pourquoi l'amplitude de la dissymétrie d'EQE est plus faible dans la structure directe que dans la structure inverse. Il est à noter que l'épaisseur de la couche active et les travaux de sortie des contacts diffèrent entre ces deux architectures. De plus, le procédé de fabrication diffère également à cause du dépôt en chambre sous vide de l'électrode d'aluminium que n'a pas vu la photodiode en structure inverse. Ainsi la modélisation des caractéristiques va permettre d'identifier si la différence d'amplitude dans la dissymétrie d'EQE a pour origine les changements dans

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

l'empilement (épaisseur, contact) ou bien si la concentration en pièges profonds a changé à cause des paramètres environnementaux de fabrication (bâti sous vide secondaire par exemple).

3.3 Modélisation de la structure directe

Dans cette partie, les EQE sont simulées afin de comprendre l'origine du changement d'amplitude dans la dissymétrie d'EQE entre structure directe et structure inverse. Dans le modèle, seuls les pièges accepteurs en milieu de gap et uniformes dans la couche active sont pris en compte. La couche active est de 420 nm d'épaisseur. Une concentration de $1,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ permet de simuler des ratios d'efficacités les plus proches des courbes expérimentales (figure 3.32).

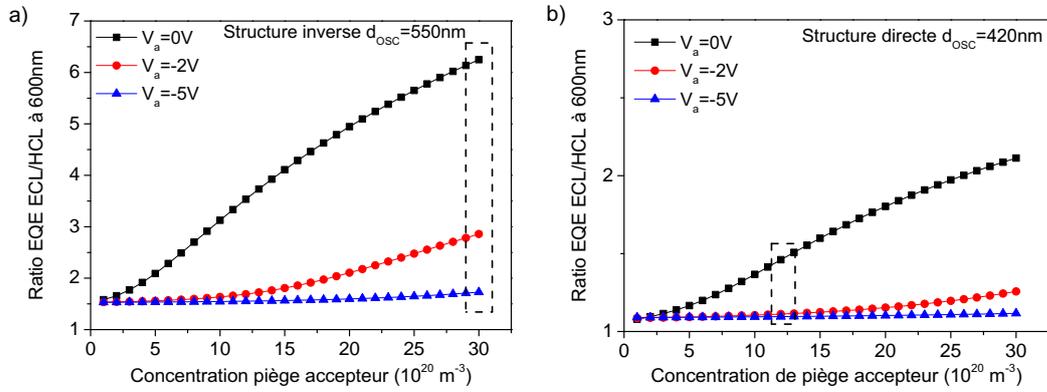


FIGURE 3.32 – Simulation numérique du ratio d'EQE entre ECL et HCL à 600 nm pour des polarisations externes de 0, -2 et -5 V en fonction de la concentration de pièges accepteurs pour la structure inverse a) et la structure directe b) de l'étude.

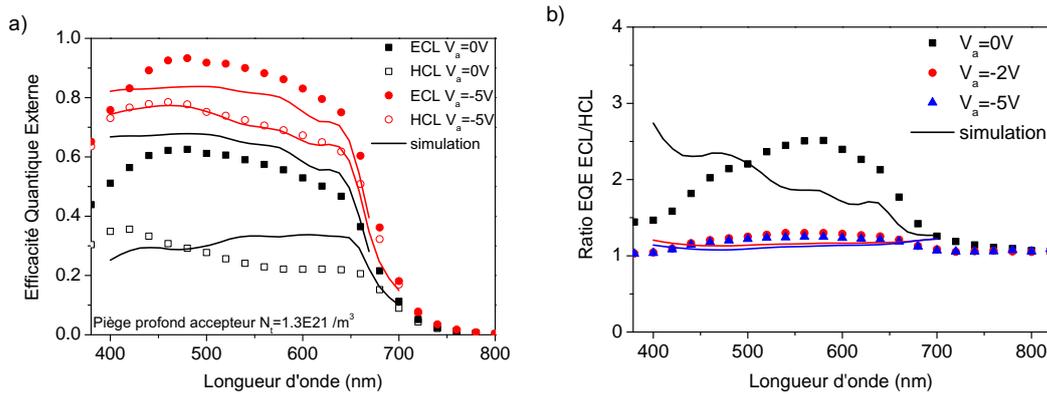


FIGURE 3.33 – Simulation numérique des EQE des photodiodes organiques en structure directe a) et leur ratio selon le côté d'éclairage b).

Les résultats de simulation sont comparés aux mesures expérimentales en figure 3.33. Tout d'abord, les courbes simulées présentent de nombreuses interférences optiques pro-

3. Rôle des électrodes dans l'introduction de pièges profonds dans la couche active

venant de l'électrode d'aluminium qui ne sont pas observées expérimentalement (peut être à cause du problème de diffusion de la lumière par les grains d'aluminium qui est non pris en compte). Ces interférences sont visibles sur la simulation du taux de génération de paires électron-trou dans la couche active lorsque la photodiode est éclairée par l'électrode d'aluminium (ECL) (figure 3.34).

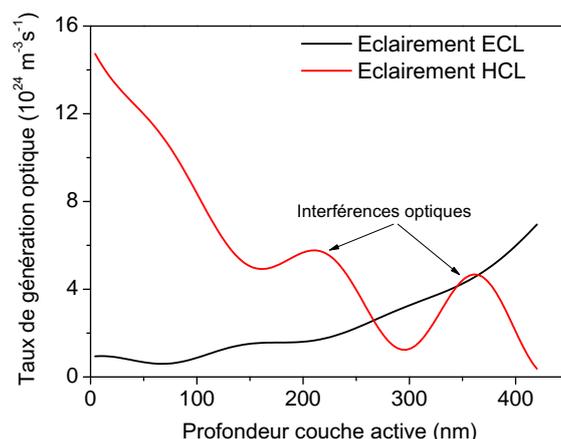


FIGURE 3.34 – Simulation numérique du taux de génération optique G dans la couche active suivant les deux côtés d'éclairement.

Ceci étant les niveaux EQE sont proches des valeurs expérimentales ce qui confirme une nouvelle fois le rôle prédominant des pièges profonds accepteurs dans la dégradation des caractéristiques des OPD. La simulation du potentiel, du champ électrique qui en est dérivé ainsi que du taux de recombinaisons assistées par pièges dans la couche active sont présentés en figure 3.35.

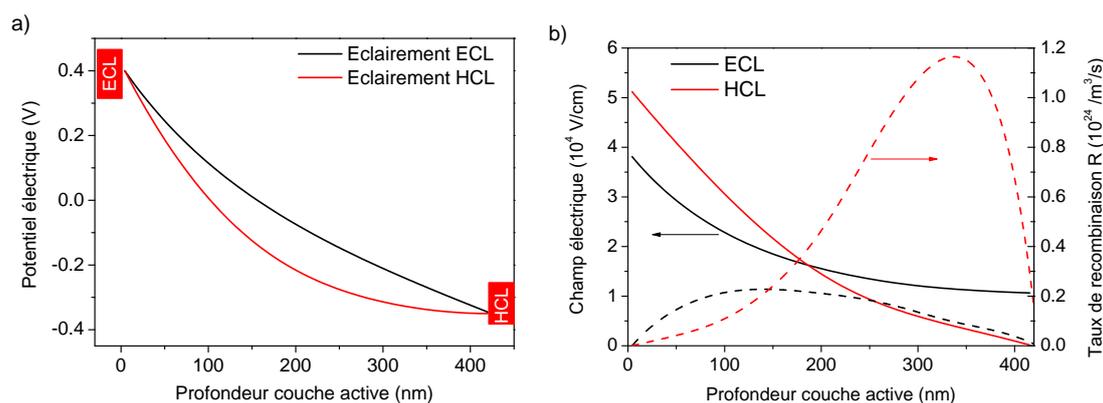


FIGURE 3.35 – Simulation numérique du potentiel électrique dans la couche active lorsque la photodiode est non polarisée et éclairée à un millièrme du spectre AM 1.5 selon les deux côtés d'éclairement a). Le champ électrique est dérivé du potentiel et le taux de recombinaisons assistées par pièges est calculé en fonction de la profondeur dans la couche active b).

Tout comme dans la structure inverse, la présence d'états de gap de type accepteurs

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

dans la couche active conduit à la formation d'une zone de faible champ électrique au voisinage de la HCL dans laquelle le rendement de collection des charges libres est plus faible et le taux de recombinaisons via ces pièges est plus importante (figure 3.35.b).

En conclusion, comme dans la structure inverse, nous avons montré par le biais de la modélisation de la photodiode que la dissymétrie d'EQE est causée par la présence de pièges profonds intrinsèques à la couche active et non induits par l'une ou l'autre des électrodes. Les contacts tels que le PEDOT:PSS et le ZnO ne sont donc pas à l'origine de la formation de ces pièges profonds. **Par ailleurs, la concentration de pièges profonds déterminée numériquement est trois fois plus faible dans la structure directe que dans la structure inverse alors que tous les paramètres de l'empilement de la photodiode ont été pris en compte dans la simulation.** Cette différence importante est peut-être due à l'environnement de fabrication de la structure directe : dépôt sous vide secondaire de l'électrode d'aluminium. Nous reviendrons par la suite sur l'impact des conditions de fabrication sur la dissymétrie d'EQE.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons dorénavant au rôle de la couche active comme source des pièges profonds accepteurs. Une analyse approfondie de la littérature sur les possibles sources de pièges accepteurs nous a conduit à considérer deux hypothèses fortes : les résidus de catalyseurs métalliques utilisés dans la synthèse des polymères et l'oxygène comme origine de la photo-oxydation des chaînes de polymère. Ces deux hypothèses sont étudiées séparément dans la suite de ce manuscrit.

4 Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

Dans cette partie, les différentes sources de pièges profonds liées à la couche active sont étudiées. Nous nous intéressons également au dopage de type P car nous verrons par la suite que dopage et pièges même s'ils sont fondamentalement différents, peuvent être confondus (via l'analyse Mott Schottky par exemple). Il est donc nécessaire de les étudier afin de pouvoir les discerner.

Les origines possibles des pièges profonds de type accepteurs dans les photodiodes organiques sont les suivantes :

- Photo-oxydation du polymère par la présence d'oxygène et de lumière.
- Résidus de catalyseurs métalliques.
- Photocatalyse du ZnO.
- Rayonnement UV et rayons X.

En ce qui concerne les pièges accepteurs, certaines espèces sont intrinsèques au polymère (espèces présentes avant la mise en solution du polymère) comme les résidus de catalyseurs. Dans d'autres cas, des espèces extrinsèques (espèces présentes après ou au cours de la mise en solution du polymère) sont à l'origine d'une réaction chimique avec le polymère qui conduit à la scission des chaînes de polymères et forment ainsi des pièges profonds. C'est le cas par exemple de l'oxygène qui par photo-oxydation du polymère crée des pièges accepteurs recombinants. Des quatre origines possibles citées au dessus, seules deux pourraient expliquer la présence des pièges profonds accepteurs dans les photodiodes

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

de cette étude : résidus de catalyseurs métalliques et oxygène. En effet, nous avons vu que l'absence de ZnO dans la structure directe n'évitait pas la présence d'une concentration importante de pièges accepteurs. L'UV étant filtré dans la salle blanche, cette possible source de rayonnement est également négligée. Ceci étant l'impact du rayonnement UV sur la formation d'états de gap à l'interface ZnO/fullerène a été récemment confirmé [Kuwabara 2013].

Les origines possibles du dopage de type P dans les polymères π conjugués sont les suivantes :

- L'oxygène assisté par lumière qui induit des charges O_2^- .
- Le PEDOT:PSS qui induit des charges PSS^- .
- Les composés nitrés de l'environnement.

Ces dopants sont réversibles par pompage sous vide ou par recuit thermique comme par exemple l'oxygène [Liao 2008, Hintz 2011] alors que les pièges profonds sont irréversibles.

Nous revenons ici sur l'ambiguïté dans la littérature du terme de dopage des polymères π conjugués. Dans les semiconducteurs inorganiques, un dopage est une espèce ionisante dont le niveau d'énergie se situe au niveau de la bande de transport à doper. Dans ce cas, le dopant est ionisé à l'équilibre et ce dopage n'est pas dépendant de la fréquence d'oscillation du champs électrique dans la couche active (étude en fréquence de la capacité). Par exemple dans les polymères π conjugués, le F4TCNQ [Deschler 2011, Zhang 2013] dont la LUMO est à 5,2 eV est un dopant de type P pour les polymères dont la HOMO se situe au dessus de 5,2 eV (P3HT par exemple). En effet, le dopage est activé par le transfert direct d'électrons de la HOMO du polymère à la LUMO plus basse du dopant. Le F4TCNQ correspond donc au mécanisme de dopage rencontré dans les semiconducteurs inorganiques. Par contre, l'oxygène est généralement considéré dans la littérature, à tort selon nous, comme un dopant de type P assisté par lumière [Seemann 2009]. Dans ce cas, l'oxygène, dont le niveau d'énergie est à 3,75 eV c'est à dire équivalent à un piège localisé dans la bande interdite du semiconducteur [Nicolai 2012], peut capturer des électrons photogénérés laissant les trous provenant de la paire polaronique, en excès : le dopage en trous est ainsi induit indirectement par l'oxygène. Or, rien n'interdit l'oxygène de jouer le rôle d'état recombinant. **Il y a donc confusion selon nous sur le terme de dopage pour l'oxygène venant probablement du caractère réversible du singulet polymère-oxygène. Le caractère recombinant de ce piège n'a cependant jamais été démontré. D'après nous, la position trop haute en énergie (3,75 eV) du niveau d'oxygène rend peu probable les recombinaisons. Pour cette raison, dans la suite du manuscrit nous continuerons à parler de dopage de type P pour l'oxygène.**

On note que l'oxygène a la capacité de doper (effet réversible) mais aussi de photoxyder les chaînes de polymères (effet irréversible) [Seemann 2009]. Dans les deux cas, il s'agit d'un effet assisté par lumière qui a été expliqué dans le premier chapitre, partie 5.1.3. Nous nous intéresserons particulièrement à ce facteur en plus des résidus de catalyseurs métalliques car sa présence induit à la fois du dopage de type P et des pièges profonds accepteurs. Ainsi un des moyens de prouver l'interaction entre l'oxygène et les chaînes de polymère sera d'étudier dans un premier temps la conductivité en trous du polymère sous exposition à l'air (dopage de type P) puis de valider la présence d'un possible

mécanisme de photo-oxydation.

4.1 Etude de l'impact des résidus de catalyseurs métalliques

Dans cette partie, les résidus de catalyseurs métalliques sont étudiés comme origine possible des pièges accepteurs présents dans la couche active.

Les polymères π conjugués sont synthétisés via des réactions chimiques complexes faisant intervenir des catalyseurs dans le but d'augmenter le rendement de la réaction. Une fois la synthèse terminée, l'étape de purification du polymère consiste à éliminer les éléments utilisés dans la réaction de synthèse tels que les catalyseurs métalliques. Dans la littérature, il a été montré que ces résidus ont un impact sur les performances des photodiodes organiques. Une étude sur l'ajout de palladium dans une solution de PTB7:PC₇₀BM [Nikiforov 2013] a déterminé que le palladium en concentration suffisante joue le rôle de pièges profonds recombinants. Une autre étude a montré que les impuretés liées à une mauvaise purification des polymères synthétisés sont à l'origine de pièges recombinants dans la bande interdite des polymères [Leong 2012]. Enfin, l'hypothèse des résidus de catalyseurs dans les polymères comme origine de la dissymétrie d'efficacité a été avancée par Dibb *et al* dans [Dibb 2013].

Un polymère, nommé P3 et fournit par la compagnie Polyera, a été synthétisé en faisant varier les étapes de purifications et donc les concentrations en résidus de catalyseurs métalliques. Le polymère a été synthétisé suivant une réaction de Stille [Stille 1986] entre un composé organostannique (comportant une liaison carbone-étain) et un dérivé halogéné hybridé sp^2 à l'aide d'un catalyseur au palladium. Les résidus de catalyseurs utilisés dans la synthèse du polymère sont l'étain et le palladium. Ils sont retirés par précipitation de la solution de synthèse. Leur concentration est déterminée par une technique de spectroscopie à résonance magnétique. Le dernier lot (D2) de polymère synthétisé voit en plus de l'étape de purification, une passivation de ses chaînes latérales par des thiophènes. Les différents lots étudiés du polymère P3 sont résumés dans le tableau 3.1 :

Lot	Palladium (ppm)	Etain (ppm)
10A	1300	340
10B	620	170
10C	490	98
10D	13	4.1
D2	800	67

TABLE 3.1 – Différents lots de polymère P3 utilisés dans l'étude des résidus de catalyseurs métalliques.

Les concentrations en résidus de catalyseurs métalliques sont modulées sur deux ordres de grandeur. Tous les lots de polymère P3 utilisés possèdent le même poids moléculaire et ont été produits à partir d'un même lot initial. On suppose donc que seule la concentration en résidus de catalyseurs diffère d'un lot à l'autre.

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

4.1.1 Fabrication des échantillons

Les photodiodes organiques réalisées dans cette étude ont été fabriquées suivant le même protocole que l'étude de la structure directe de ce chapitre. La couche active est déposée par technique de tournette à partir d'une solution de P3:PC₆₀BM avec une concentration de 17:34 mg/ml dans un mélange de xylène et de 5% de tétraline. Ces paramètres de dépôt permettent d'obtenir une épaisseur de 385 nm. L'électrode d'aluminium est semi-transparente grâce à une épaisseur déposée de 6 nm dans un bâti sous vide secondaire. De nouveau, les efficacités mesurées par éclairage du côté ECL sont corrigées du facteur de transmission à travers l'électrode d'aluminium. L'anode est une électrode de PEDOT:PSS déposée par jet d'encre. L'électrode est recuite 10 minutes à 200°C et la couche active 2 minutes à 100°C. Tous les échantillons sont réalisés successivement à raison de huit photodiodes par lot.

4.1.2 Caractérisations optique et électriques

Comme dans les parties précédentes de ce chapitre, les EQE sont mesurées suivant les deux côtés d'éclairage et le ratio d'efficacité entre ECL et HCL est calculé. Les caractérisations pour les concentrations les plus élevées et les moins élevées en résidus de catalyseurs ainsi que le lot dont les chaînes latérales ont été passivées, sont présentées en figure 3.36.

Une dissymétrie d'EQE, modulée par le champ électrique, est observée. Les caractéristiques de cette dissymétrie sont similaires aux études précédentes ce qui confirme la présence d'états de gap profonds dans le polymère P3 qui induisent des recombinaisons assistées par pièges. Les ratios d'EQE sont présentés pour des polarisations externes de 0 V (figure 3.37.a) et -2 V (figure 3.37.b). On note que la dissymétrie d'efficacité quantique présente une dépendance avec la concentration en résidus de catalyseurs. La dissymétrie d'EQE diminue avec la concentration en palladium et en étain dans le polymère P3. Par ailleurs, la photodiode présentant la dissymétrie d'EQE la plus faible correspond au polymère dont les chaînes latérales ont été passivées (malgré une concentration en palladium de 800 ppm et en étain de 67 ppm). L'étude démontre ainsi par la présence d'une dissymétrie d'EQE suivant le côté d'éclairage que les résidus de catalyseurs sont une source possible de pièges profonds dans les polymères π conjugués. Les polymères commercialisés ont généralement des concentrations en résidus de catalyseurs proches du lot 10A (celui qui présente les plus fortes concentrations en résidus de catalyseurs dans cette étude).

La réponse spectrale des photodiodes organiques ne présente pas de différence selon la concentration utilisée en résidus de catalyseurs (figure 3.38.a). L'accès aux pièges profonds est rendu ici difficile car la réponse en photocourant pour des énergies de photons inférieures à 1,2 eV est plus faible que le bruit électronique de la mesure.

Les mesures de capacité, présentées en figure 3.38.b, indiquent par ailleurs l'absence de large zone de désertion contrairement à ce qui avait été observé sur le polymère P1. La concentration en pièges profonds est donc bien moins importante que dans l'étude précédente avec la couche active à base de P1:PC₆₀BM car la réponse des pièges profonds et la zone de désertion autour de la tension de bande plate sont absentes. On note que la

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

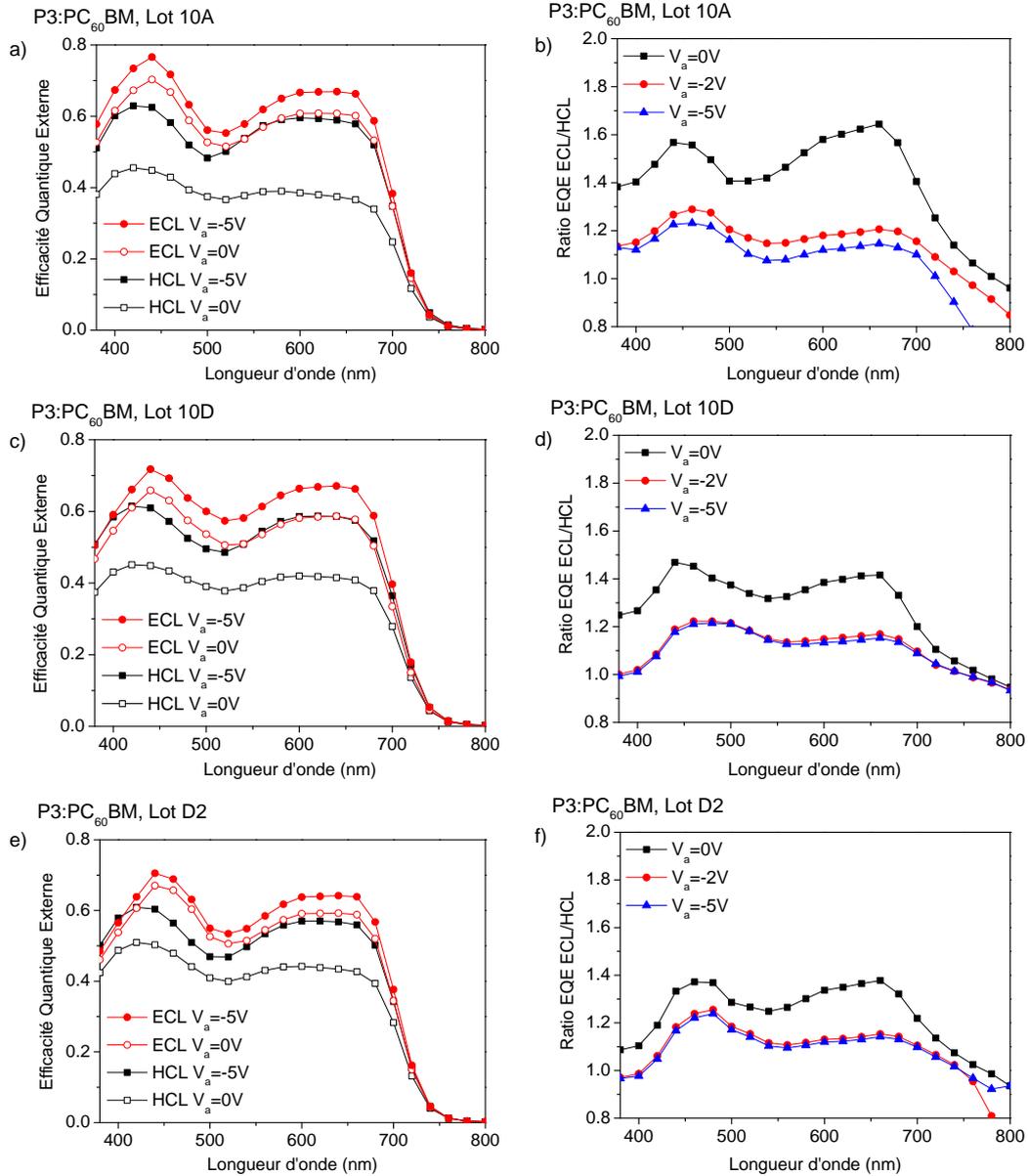


FIGURE 3.36 – Mesures EQE à 0 V et -5 V et calcul du ratio d’EQE entre ECL et HCL à 0 V, -2 V et -5 V pour les lots 10A (a,b), 10D (c,d) et D2 (e,f).

capacité géométrique est identique pour tous les lots ce qui indique qu’une même épaisseur de couches actives a été déposée.

Au vue de la faible amplitude de la dissymétrie d’EQE, il n’est pas possible à ce stade de déterminer si les résidus de catalyseurs sont des dopants ou des pièges profonds. Afin de déterminer la nature des résidus de catalyseurs (dopage ou pièges profonds), le facteur d’idéalité sous obscurité est extrait du régime d’injection de la photodiode sous obscurité (figure 3.39). Un facteur d’idéalité au dessus de 1 est la signature de pièges profonds dans la bande interdite du polymère ou aux interfaces

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

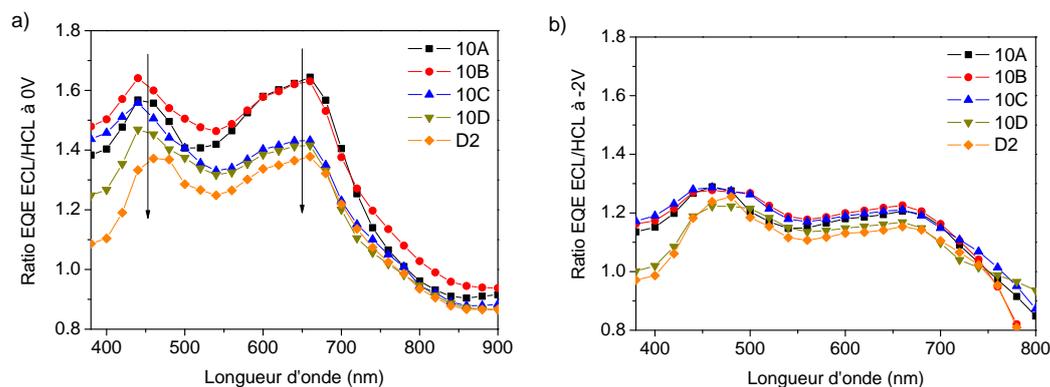


FIGURE 3.37 – Ratio d'EQE entre ECL et HCL à 0 V a) et -2 V) en fonction de la longueur d'onde.

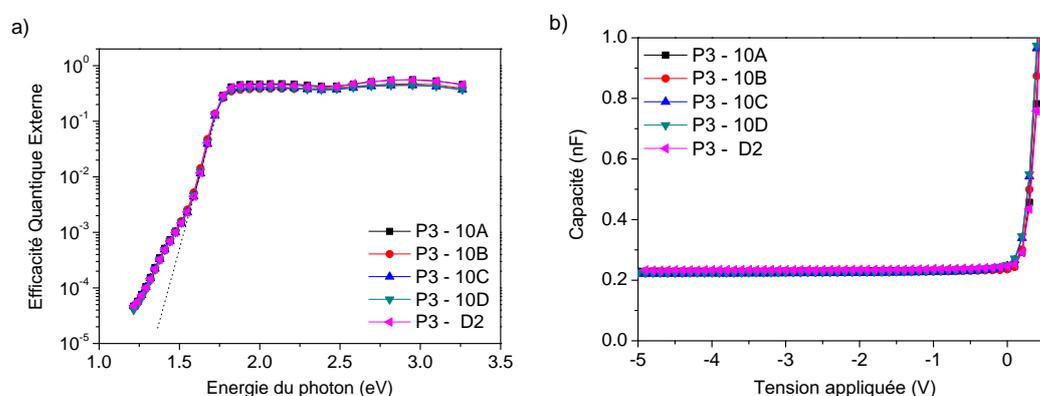


FIGURE 3.38 – Mesure de réponse spectrale en fonction de l'énergie du photon incident a) et mesure de capacité en fonction de la tension de polarisation (DC) b) des photodiodes pour les différents lots du polymère P3.

métal semiconducteurs alors que le dopage impacte de façon limitée le régime d'injection [Kirchartz 2011]. Une corrélation importante entre le facteur d'idéalité et la concentration en résidus de catalyseurs est observée. Le facteur d'idéalité est extrait à 1,9 pour le lot le moins purifié et de 1,6 pour le lot le plus purifié. On note par ailleurs que le lot ayant les chaînes latérales passivées présente un facteur d'idéalité similaire au lot 10B dont les concentrations en résidus de catalyseurs sont identiques. L'étude du facteur d'idéalité pour les différents lots de polymère P3 montre donc que les résidus de catalyseurs métalliques sont équivalents à des pièges profonds recombinants.

Dans cette étude, il a été montré que les résidus de catalyseurs métalliques contribuent à la dissymétrie de l'EQE dans la photodiode organique. **Ces résidus sont équivalents à des pièges profonds dans la bande interdite du polymère et sont recombinants.** Ainsi, la purification des polymères est nécessaire afin de réduire cette source de pièges profonds. En revanche, cette étude ne permet pas de savoir si c'est l'unique source de pièges ou s'il y en a d'autres.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

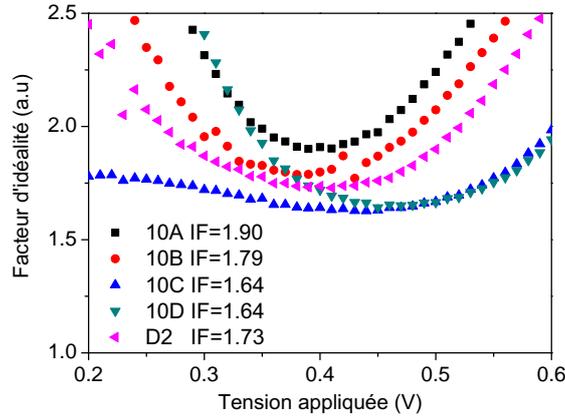


FIGURE 3.39 – Extraction du facteur d'idéalité à partir des courbes IV en régime d'injection de la photodiode sous obscurité.

4.2 Mise en évidence de l'oxygène comme dopage des couches par pompage sous vide

Dans la littérature, on dit souvent que l'oxygène joue le rôle de dopant de type P assisté par lumière [Liao 2008, Hintz 2011]. Après la génération d'une paire électron-trou, la capture de l'électron par l'oxygène conduit à l'augmentation de la concentration en trous dans l'hétérojonction volumique. L'oxygène forme alors avec l'électron un complexe de transfert de charge dont l'énergie de liaison est faible [Abdou 1997]. La formation de ce complexe est réversible par l'introduction d'un recuit thermique ou d'un vide secondaire [Hintz 2011]. Nous nous proposons ici d'étudier l'impact de l'oxygène sur la conductivité en trous du polymère P1. Pour cela, une couche active à base de P1:PC₆₀BM est déposée par technique de tournette sur un motif en peigne (figure 3.40) défini par des contacts en or au préalable nettoyés par un plasma oxygène. La structure obtenue est une photorésistance. L'épaisseur de la couche active est de 300 nm environ.

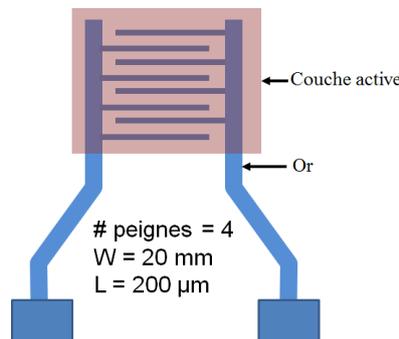


FIGURE 3.40 – Illustration du motif de test utilisé pour mesurer la conductivité d'une couche de P1:PC₆₀BM.

La conductivité est calculée en mesurant la caractéristique courant-tension entre les

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

deux contacts du peigne, à partir de la formule suivante :

$$I = \sigma \frac{W}{L} d_{ca} V_a \quad (3.4)$$

Avec σ la conductivité, W la longueur du peigne, L la distance entre les deux peignes, d_{ca} l'épaisseur de la couche active et V_a la tension appliquée entre les deux peignes. La conductivité de la couche active exposée sous air est de $8 \times 10^{-6} S/cm$.

L'échantillon est placé dans un bâti sous vide secondaire à 10^{-6} mbars pendant 14 jours afin d'éliminer complètement l'oxygène de la couche active. Une fois l'échantillon retiré du bâti, la conductivité au cours du temps d'exposition à l'environnement ambiant et sous lumière est mesurée (figure 3.41.a). On note tout d'abord que la conductivité après pompage sous vide a baissé de deux décades à $4 \times 10^{-8} S/cm$. Le travail de sortie de l'or étant évalué autour de 5,1 eV, soit proche de la HOMO du polymère (évalué par sonde de Kelvin à 4,8 eV), l'or forme un contact injecteur de trous avec le polymère. C'est donc la conductivité en trous du polymère qui est mesurée. Ainsi, le vide secondaire a bien permis de retirer les singulets d'oxygène qui se sont formés avec le polymère P1 dans la couche active.

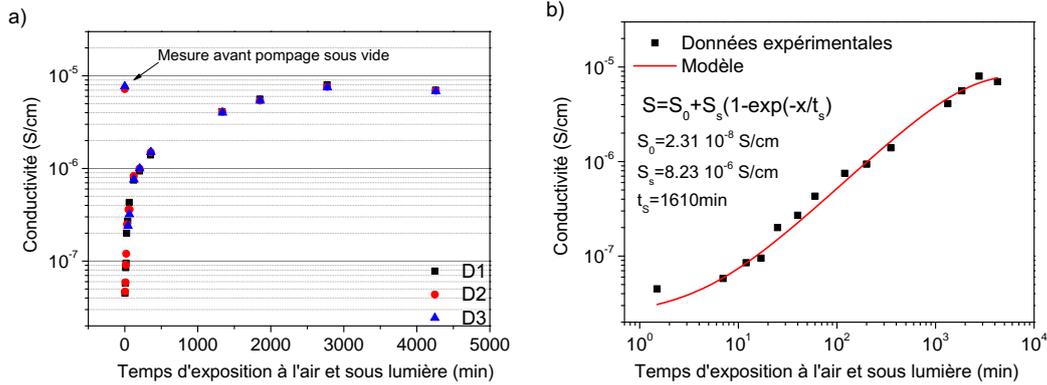


FIGURE 3.41 – Mesure de conductivité du polymère en fonction du temps d'exposition à l'air et à la lumière ambiante a). Modèle du dopage en oxygène de la couche active au cours du temps après sortie du bâti sous vide secondaire b).

La conductivité de l'hétérojonction volumique augmente au cours du temps en suivant une loi exponentielle au départ puis linéaire (à partir de 200 minutes d'exposition) comme montré en figure 3.41.b. La conductivité atteint sa valeur finale après deux jours d'exposition à l'air et sous lumière qui correspond à la valeur mesurée avant le tirage sous vide. On observe donc une réversibilité complète du processus de dopage. Cette augmentation débute dès la première minute sous exposition à l'air ce qui montre la grande diffusivité de l'oxygène dans les couches polymères comme cela a été caractérisé dans [Abdou 1997]. La conductivité a été mesurée successivement pour trois dispositifs et tous les résultats sont identiques. Par ailleurs, si on fait l'hypothèse que la concentration en dopage augmente de façon linéaire avec le temps d'exposition, ce résultat est alors en accord avec l'étude de Olthof *et al* [Olthof 2012] où une augmentation de la conductivité en électrons du C₆₀ suit ces deux même régimes (exponentiel puis linéaire) en fonction du dopage de

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

type N du fullerène. Le premier régime qui dépeint une dépendance exponentielle de la conductivité avec la concentration en dopage a pour origine la passivation des états de gap (en l'occurrence des queues de bande à proximité de la LUMO dans le cas du C_{60}). La dépendance linéaire de la conductivité avec la concentration en dopage est ce qui est attendu dans le cas d'un semiconducteur sans pièges. Cette mesure de conductivité de l'hétérojonction volumique confirme donc la présence de pièges dans la bande interdite du polymère ainsi que l'interaction du polymère P1 avec l'oxygène.

En conclusion, l'étude de la conductivité en trous du polymère P1 en fonction du temps d'exposition à l'air montre que l'oxygène se comporte comme un dopant. Cette étude illustre également la non perméabilité de la couche active contre l'oxygène. Exposé à l'air, l'oxygène diffuse dans toute la couche active. On peut donc s'interroger sur d'autres rôles que pourrait avoir l'oxygène. D'après la littérature, ce processus pourrait être la photo-oxydation du polymère comme éventuelle source de pièges profonds de type accepteurs. Nous nous intéressons désormais au mécanisme de photo-oxydation du polymère en présence d'oxygène et de lumière.

4.3 Mise en évidence de l'oxygène comme source de pièges profonds par photo-oxydation du polymère

Nous avons montré auparavant que le polymère P1 est sensible à l'oxygène car une augmentation de la conductivité en trous d'un film de P1:PC₆₀BM au cours de son exposition à l'air a été caractérisé, ce qui serait la signature d'un dopage de type P. Cette étude du dopage en oxygène a ainsi montré que l'interaction polymère-oxygène était possible. On se propose donc d'étudier dans cette partie la présence éventuelle d'un mécanisme de photo-oxydation du polymère comme source des pièges profonds de type accepteurs présents dans le mélange P1:PC₆₀BM. Ce mécanisme est notre seconde hypothèse sur l'origine des pièges profonds dans le polymère.

Le protocole expérimental consiste à faire subir un stress lumineux et électrique à la photodiode organique durant 2500 heures afin de favoriser la photo-oxydation du polymère. Ce protocole expérimental est similaire aux études réalisées sur les photodiodes organiques pour mettre en évidence ce mécanisme de photo-oxydation [Seemann 2009, Kawano 2006]. Dans ces deux études, la dégradation par photo-oxydation du polymère est beaucoup plus rapide (180 minutes d'exposition) car la dose en photons est elle beaucoup plus grande : éclairage de $1000W/m^2$ (spectre AM 1.5) comparé à un éclairage de $0,35W/m^2$ (led verte 532 nm) dans notre étude.

4.3.1 Dissymétrie de l'EQE sous stress électrique et lumineux

Des photodiodes ont été fabriquées et encapsulées sous environnement atmosphérique. Les efficacités quantiques externes (figure 3.42) montrent une dissymétrie d'EQE bien plus importante que celles des dispositifs qui ont été au préalable dégazés et encapsulés en boîte à gants sous argon (figure 3.9).

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

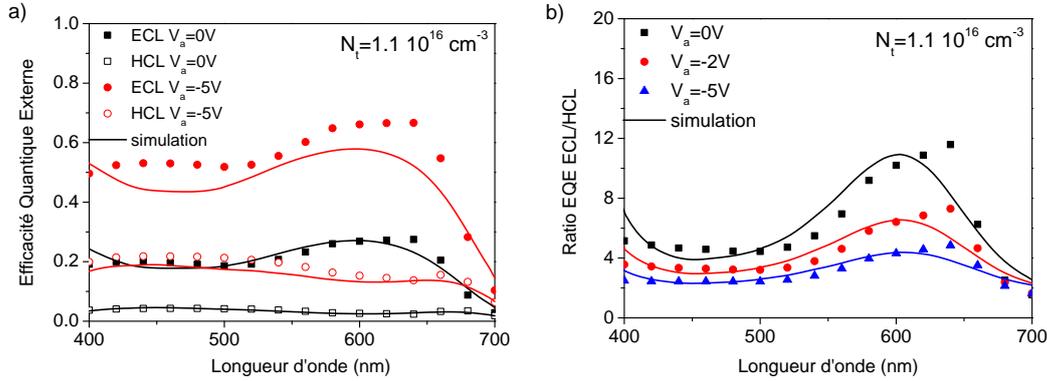


FIGURE 3.42 – Mesures d'efficacité quantique externe (0 V et -5 V) pour les deux côtés d'éclairage respectifs (ECL et HCL) a) et calcul de leur ratio d'EQE b). Les courbes d'efficacité ont été simulées avec une densité de pièges profonds accepteurs de $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Le ratio d'EQE est ainsi deux fois plus important à 0 V quand la photodiode n'est pas encapsulée en milieu inerte. Cette observation laisse penser que la densité de pièges profonds dans la couche active dépend des conditions dans lesquelles la photodiode est fabriquée et en particulier son exposition à l'oxygène ou l'humidité. Nous reviendrons plus tard sur l'impact des conditions environnementales sur la dissymétrie d'EQE. Les caractéristiques EQE sont ensuite modélisées par une concentration de pièges profonds de $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ soit 4 fois plus importante que la concentration mesurée sur les photodiodes encapsulées en environnement inerte.

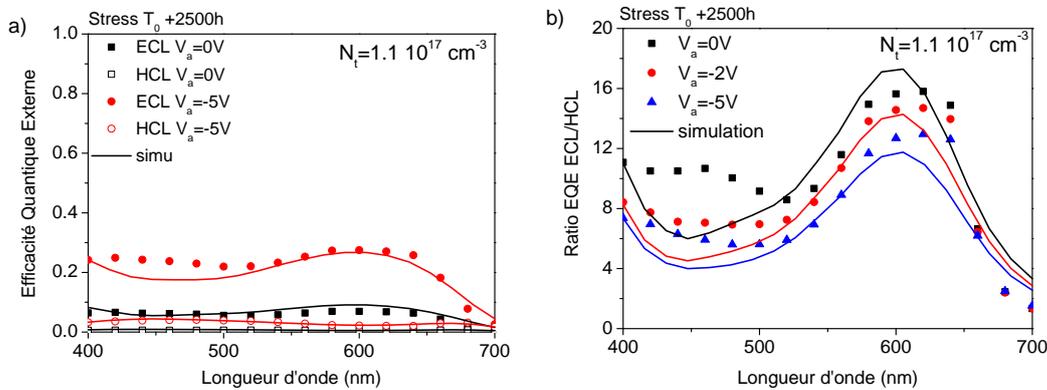


FIGURE 3.43 – Après 2500 heures de stress, mesures d'efficacité quantique externe (0 V et -5 V) a) et calcul de leur ratio entre les deux côtés d'éclairage (ECL et HCL) b). Les courbes d'efficacité ont été simulées avec une densité de pièges profonds accepteurs de $1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Ces photodiodes organiques subissent un stress lumineux (éclairage à 530 nm à $35 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) et électrique ($V = -2\text{V}$). Après 2500 heures, les EQE sont fortement dégradées (figure 3.43.a et .b) et le ratio d'EQE selon le côté d'éclairage a augmenté (figure 3.44). Il est à noter que les caractéristiques des diodes témoins stockées dans le noir n'ont pas vu leurs caractéristiques changer au cours de la même période.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

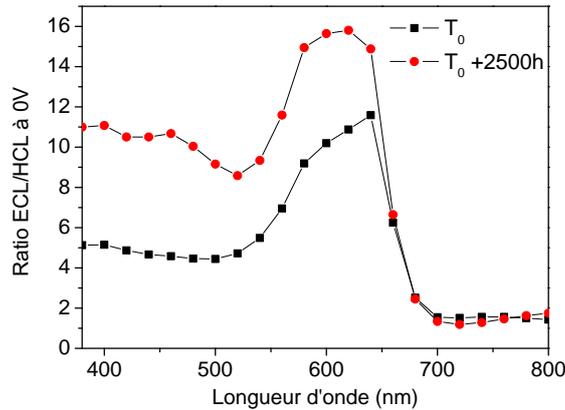


FIGURE 3.44 – Ratio d'EQE entre l'éclairement côté ECL et l'éclairement côté HCL en condition de circuit fermé pour les photodiodes avant et après stress de la photodiode.

Au vue de l'amplitude de la dissymétrie et les résultats de simulations sur la comparaison du dopage de type P avec les pièges profonds accepteurs, cette dégradation de la dissymétrie d'EQE ne peut être liée qu'à une augmentation de la concentration de pièges profonds dans la couche active.

Afin de vérifier cette hypothèse, la capacité en fonction de la polarisation est mesurée avant et après le stress lumineux et électrique de la photodiode dans le but de quantifier le changement dans la densité d'états de gap. En figure 3.45.a sont présentées les caractéristiques CV ainsi que le calcul de la caractéristique $1/C^2$ utilisée dans l'analyse Mott-Schottky (figure 3.45.b).

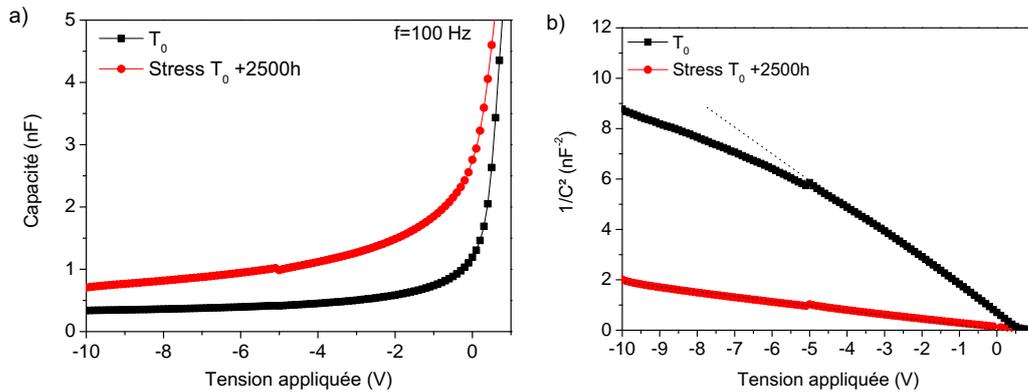


FIGURE 3.45 – Mesure de capacité en fonction de la tension de polarisation a) et calcul de la caractéristique $1/C^2$ b) de la photodiode organique avant et après stress lumineux et électrique de 2500 heures.

Une large zone de désertion est observée en régime inverse de la photodiode allant de 0V à une polarisation de -10 V. La densité de charges extraite de cette zone de désertion est estimée à $1,88 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ avant stress et $1,14 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ après stress, soit une augmentation d'un facteur 6 environ. On note par ailleurs que les valeurs extraites

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

par analyse Mott-Schottky et les valeurs de concentrations de pièges profonds utilisées pour modéliser les courbes expérimentales sont très proches. Cette concentration augmente d'un facteur 10 après 2500 heures de stress lumineux et électrique et entraîne une augmentation importante du taux de recombinaisons assistées par pièges. De plus, non seulement les performances globales se dégradent à cause du grand nombre de recombinaisons, mais la dissymétrie d'EQE suivant le côté d'éclairement s'accroît ce qui accroît la dégradation des caractéristiques pour un éclairement côté HCL.

En conclusion, cette partie a mis également en évidence l'impact des conditions d'encapsulation de la photodiode (environnement inerte ou atmosphérique) sur la concentration des pièges accepteurs profonds à T_0 . Par ailleurs, **on a montré que les caractéristiques électriques de la photodiode se dégradent au cours du stress lumineux et électrique en régime inverse. Cette dégradation est bien reproduite par une augmentation de la concentration de pièges profonds dans la couche active.** Dans la littérature, des études similaires ont conclu à la photo-oxydation du polymère comme origine de la dégradation des performances sous stress lumineux et en polarisation [Seemann 2009, Kawano 2006]. **On présente effectivement qu'un facteur extérieur comme l'oxygène ou l'humidité est à l'origine de la modulation de la concentration en pièges accepteurs profonds.** Au cours du stress, oxygène ou humidité sont susceptibles de diffuser dans les couches organiques à travers les barrières poreuses de l'encapsulation et induire une photo-oxydation du polymère.

La suite du chapitre a pour objectif de confirmer cette hypothèse de photo-oxydation du polymère.

4.3.2 Mise en évidence et quantification de la photo-oxydation

Les photodiodes organiques présentent plusieurs sources possibles de dégradations liées à leur fonctionnement ou simplement à leur stockage [Jørgensen 2008]. Ces dégradations peuvent avoir différentes origines : extérieure comme la photo-oxydation des polymères liée à l'air ou à l'humidité qui induisent des modifications chimiques des chaînes de polymères ou encore interne comme la diffusion d'indium dans la couche active, de particules métalliques liées à la HCL ou à la ECL, ou encore à la photo-catalyse du polymère par l'oxyde de zinc.

La présence initiale d'oxygène dans la couche active (confirmée par la mesure de conductivité) laisse supposer qu'un mécanisme de photo-oxydation par l'intermédiaire de l'oxygène et assisté par lumière est à l'origine de la variation de la concentration de pièges profonds au cours de son fonctionnement.

Le mécanisme de photo-oxydation des polymères par l'oxygène a été mentionné dans la littérature dès les années 90 [Holdcroft 1991, Abdou 1993]. Il consiste en la formation d'un complexe de transfert de charge entre l'oxygène et un électron sur la LUMO du polymère. On parle alors d'oxygène singulet qui est le premier état d'excitation de la molécule d'oxygène. Ce complexe peut conduire, dans certains cas, à une réaction chimique en chaîne induite par des radicaux libres. Cette réaction modifie alors la structure moléculaire du polymère. Un exemple de mécanisme de photo-oxydation par l'oxygène est donné en figure 3.46 sur une chaîne de P3HT. La réaction de l'oxygène avec la chaîne

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

de P3HT conduit à une dégradation des cycles aromatiques (formation d'un endoperoxyde, figure 3.46.2) et donc à une réduction de la longueur de conjugaison de la chaîne. Cette réaction peut conduire jusqu'à la scission de la chaîne (formation de groupements trans-dicétone et sulfine). On rappelle que la photo-oxydation est irréversible alors que le dopage en oxygène est réversible. La réversibilité du dopage vient de la faible liaison en énergie du complexe de transfert de charge entre l'oxygène et le polymère [Hintz 2011]. On rappelle que le potentiel d'oxydation de l'oxygène étant situé à 3,75 eV, le PC₆₀BM n'est pas sujet à l'oxydation, voire, joue même le rôle d'anti-oxydant pour le polymère puisque le transfert de charge du polymère sur le fullerène concurrence la formation du complexe de transfert de charge entre l'électron et la molécule d'oxygène [Nicolai 2012, Hoke 2012].

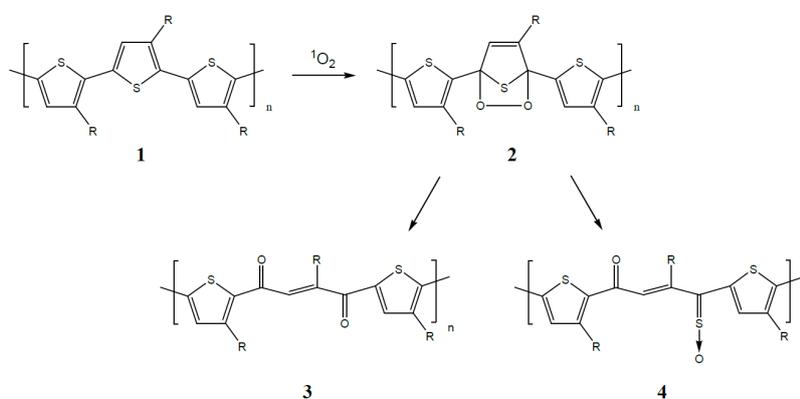


FIGURE 3.46 – Illustration du mécanisme de photo-oxydation d'une chaîne de P3HT extrait de [Abdou 1993]. Chaîne initiale 1), formation d'un endoperoxyde 2), de groupements de trans-dicétone 3) et sulfine 4).

Le caractère irréversible de la dégradation des performances de la photodiode organique est étudié en plaçant la photodiode dégradée dans un bâti sous vide secondaire (10^{-6} mBar) pendant 4 jours. On note que la photodiode est encapsulée avec un film barrière mais que cette barrière n'est pas hermétique (test calcium réalisé). En figure 3.47 est présenté le ratio d'EQE pour la photodiode avant, après stress lumineux et électrique, et après les 4 jours de tirage sous vide secondaire. On observe que le ratio d'EQE diminue légèrement après 4 jours de tirage sous vide ce qui indique qu'une partie de la dégradation des caractéristiques de la photodiode est réversible par la désorption en l'oxygène : la dopage de type P est donc une des composantes de la dissymétrie d'EQE. **On confirme par ailleurs qu'une majorité de la dégradation du ratio d'EQE observée après 2500 heures en fonctionnement est elle irréversible, ce qui est la signature du mécanisme de photo-oxydation.** Cette étude est intéressante par le caractère couplé d'un dopage et de pièges profonds à l'origine de la dissymétrie d'EQE. Auparavant ces deux hypothèses étaient étudiées séparément.

La mesure de capacité en fonction de la tension appliquée révèle une diminution de la concentration des états déplétés entre la mesure après 2500 heures de stress et la mesure après 4 jours de tirage sous vide (figure 3.48.a).

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

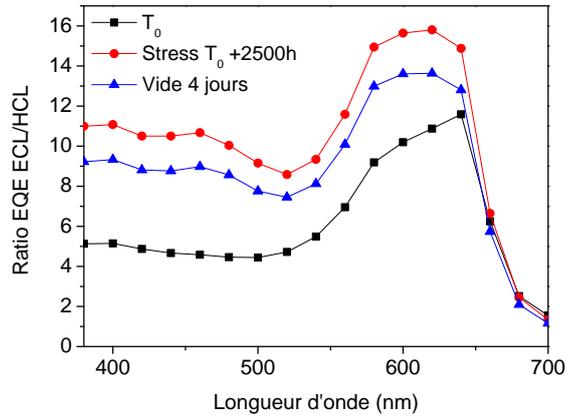


FIGURE 3.47 – Ratio d'efficacité quantique entre l'éclairement côté ECL et l'éclairement côté ECL en condition de circuit fermé pour les photodiodes avant et après le stress lumineux et électrique de la photodiode ainsi qu'après 4 jours de tirage sous vide secondaire.

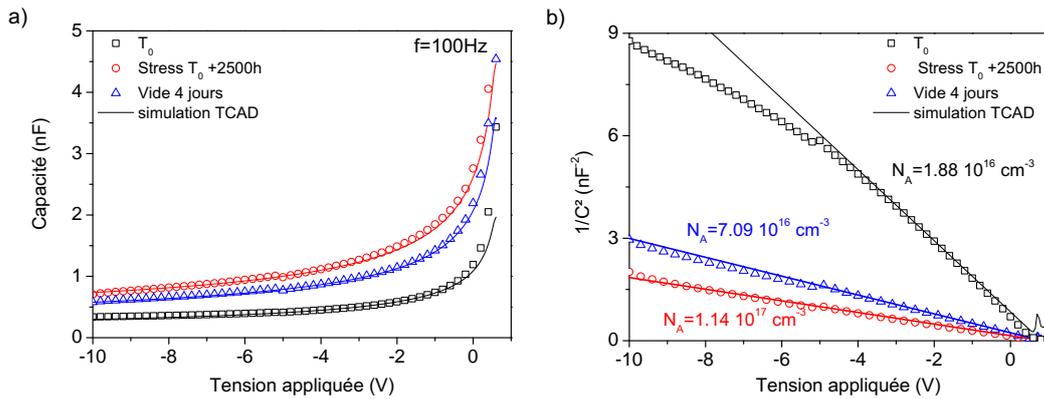


FIGURE 3.48 – Mesure de capacité en fonction de la tension de polarisation a) et calcul de la caractéristique $1/C^2$ b) de la photodiode organique avant et après stress lumineux et électrique de 2500 heures ainsi qu'après 4 jours sous vide secondaire. Les caractéristiques ont été modélisés par des simulations TCAD.

A partir de l'analyse Mott-Schottky une concentration de $7,09 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est déterminée. Ce résultat démontre donc que la concentration d'états provenant de la zone de désertion a deux contributions : pièges profonds ainsi que le dopage. Il est donc difficile de distinguer les deux contributions dans l'analyse Mott-Schottky. Cette non distinction vient en partie du caractère assisté par lumière du dopage dans les polymères organiques. Dans les semiconducteurs inorganiques, le dopage est assuré en implantant des espèces dont le niveau d'énergie est très proche des bandes de transport (idéalement moins de $k_B T$ afin d'assurer la ionisation du dopant). Dans le cas des polymères absorbant, le dopage peut être assisté par lumière ce qui permet à des états bien plus profonds dans le gap de pouvoir doper des bandes de transport (figure 3.49). On rappelle que le potentiel d'oxydation de l'oxygène est de 3,75 eV alors que les niveaux HOMO sont en dessous

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

de 5 eV. Il y a donc une similitude d'un point de vue énergétique entre dopage de type P, ici, et pièges profonds (que nous confirmerons plus tard sur l'analyse fréquentielle des capacités). La différence majeure entre dopage et pièges profonds réside dans l'absence de recombinaisons au sein de ces dopants contrairement aux pièges accepteurs.

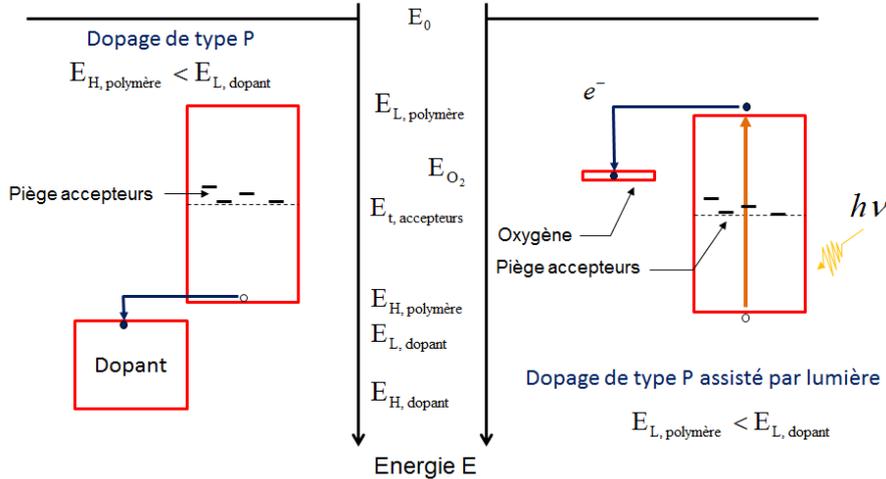


FIGURE 3.49 – Schéma des deux mécanismes de dopage de type P : l'un similaire aux semi-conducteurs inorganiques (F4TCNQ par exemple) et le second assisté par lumière (oxygène par exemple).

Le modèle de capacité n'étant pas implémenté dans le code numérique utilisé jusqu'à maintenant, des simulations comprenant le modèle de dérive diffusion unidimensionnel ont été réalisées sur le logiciel commercial Silvaco. Ce dernier comprend un module pouvant calculer les caractéristiques CV quasi statique et fréquentielle de la photodiode. Une densité de pièges dont le niveau d'énergie est fixé au milieu du gap est introduite. La concentration est fixée par les valeurs extraites expérimentalement sur les analyses Mott-Schottky des photodiodes. Les caractéristiques expérimentales CV et les résultats de simulation sont comparés (figure 3.48). On note que les caractéristiques simulées reproduisent fidèlement les caractéristiques expérimentales. Une même densité de pièges profond prédit fidèlement les efficacités quantiques des photodiodes organiques ainsi que les capacités en fonction de la polarisation en régime inverse en utilisant le modèle unidimensionnel de dérive diffusion.

Afin de confirmer le mécanisme de photo-oxydation dans la couche active, l'analyse chimique du polymère avant et après dégradation du polymère est réalisée. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy ou FTIR) est une technique largement utilisée par les chimistes afin d'analyser les groupements chimiques constitutifs d'un polymère. La technique consiste à visualiser le spectre de transmission dans l'infra-rouge d'une molécule afin d'identifier les groupements à l'origine de l'absorption de raies bien spécifiques. Cette absorption se fait par vibration moléculaire.

Dans cette expérience une couche de polymère P1 est déposée sur une pastille de

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

bromure de potassium (KBr) qui présente l'avantage d'être transparente dans l'infrarouge ($T > 90\%$ entre $0.3 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$) contrairement au verre qui absorbe l'IR à cause de ses liaisons Si-O. Le spectre IR du polymère est mesuré initialement puis une seconde fois après avoir placé l'échantillon sous simulateur solaire pendant 3 jours. Le mode d'analyse se fait par mesure de transmission du spectre à travers la couche P1. Les deux courbes sont décalées sur l'axe des ordonnées afin de faciliter leur comparaison.

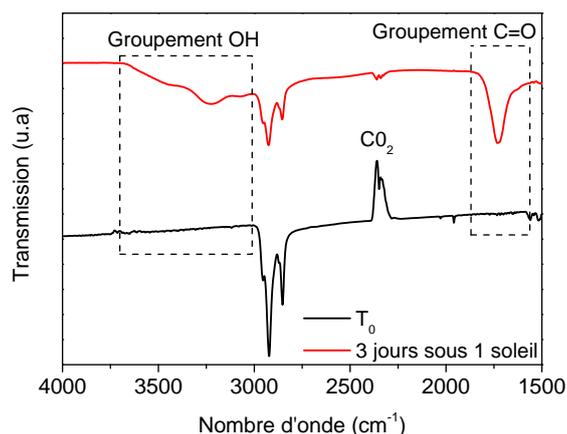


FIGURE 3.50 – Spectres IR du polymère P1 avant et après exposition sous simulateur solaire pendant 3 jours.

En comparant les deux spectres IR sur la figure 3.50 avant et après irradiation, de nouvelles bandes apparaissent dans le domaine des carbonyles ($1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) et des hydroxyles ($3600\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux groupements sont la signature d'une photo-oxydation du polymère sous l'effet de la lumière. Des résultats similaires ont été observés dans [Manceau 2011]. Le changement de pic autour de 2300 cm^{-1} est lié à la modulation du CO_2 dans la chambre d'analyse.

Ces spectres IR montrent donc que le polymère P1 est bien sujet à un mécanisme de photo-oxydation grâce à la présence de groupements hydroxyles et carbonyles. Par ailleurs, après irradiation sous soleil, le polymère initialement de couleur bleutée est devenu complètement transparent, signe d'une modification importante des cycles aromatiques. La présence de pièges profonds accepteurs dans la couche active de la photodiode semble ainsi liée à une photo-oxydation importante du polymère P1 lorsque ce dernier est exposé à l'oxygène et à la lumière.

Au vue de ces résultats sur l'étude du mécanisme de photo-oxydation du polymère P1, **une dernière étude consiste à vérifier que sans oxygène, les pièges profonds accepteurs sont bien absents dans la bande interdite de la couche active.** Par ailleurs, nous avons observé un changement dans la concentration de pièges profonds suivant les conditions environnementales d'encapsulation de la photodiode (sous air ou dans BAG). Nous suggérons donc de fabriquer et d'encapsuler les photodiodes en BAG afin d'éliminer toute source d'oxygène pouvant initier le mécanisme de photo-oxydation du polymère.

4.3.3 Fabrication des dispositifs en environnement inerte

Compte-tenu que la photo-oxydation est conditionnée par la présence d'oxygène, dans cette dernière étude les conditions environnementales de fabrication et d'encapsulation des dispositifs sont améliorées. Ainsi, des photodiodes organiques sont entièrement fabriquées et encapsulées en BAG sous atmosphère inerte (argon). Il est à noter que l'étape de dépôt de la couche de PEDOT:PSS, formulée en solution aqueuse, est réalisée à l'extérieur de la BAG afin d'éviter toute contamination en eau de la BAG. Ceci étant, l'étape de recuit de la couche est réalisée en BAG.

Les efficacités quantiques sont ensuite mesurées pour les deux côtés d'éclairage (figure 3.51). On note tout d'abord que les EQE des diodes fabriquées en BAG sont plus élevées que celles fabriquées à l'air (amélioration d'un facteur 3 des EQE à 0 V). La dépendance en champ électrique du ratio de la dissymétrie d'EQE est quasiment absente avec un ratio proche des simulations de la photodiode idéale (ni pièges, ni dopants) lorsque le procédé est réalisé en BAG. **La disparition de la dissymétrie d'EQE et les meilleures efficacités quantiques sont la signature d'un taux de recombinaisons assistées par pièges bien plus faible voire inexistant quand la photodiode, ou certaines étapes clés de fabrication de la photodiode, sont réalisées en l'absence d'oxygène. Le mécanisme de photo-oxydation du polymère par la présence d'oxygène est donc bien confirmé.**

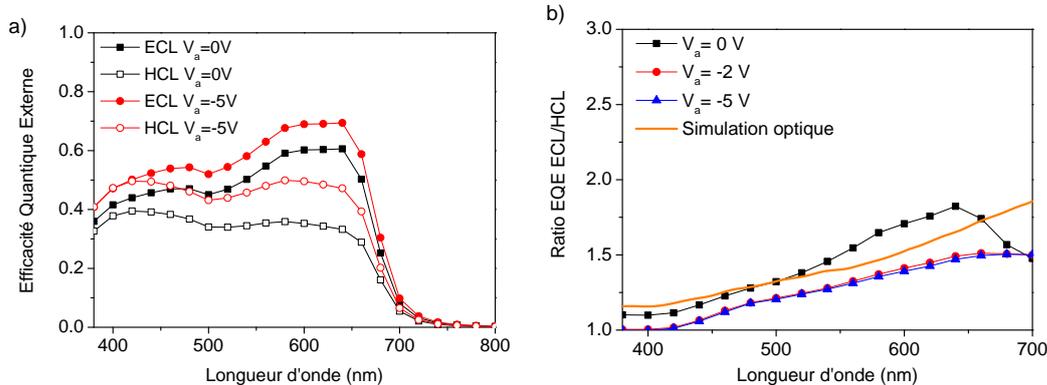


FIGURE 3.51 – Mesures d'efficacité quantique externe (0 V et -5 V) a) et calcul de leur ratio selon les deux côtés d'éclairage (ECL et HCL) b).

Les ratios d'EQE à 0V sont présentés en figure 3.52 entre les trois conditions expérimentales testées jusqu'à maintenant : fabrication sous air et encapsulation sous air ou en BAG ; fabrication et encapsulation en BAG. La comparaison des différentes caractéristiques est ici possible car l'épaisseur de la couche active est strictement identique entre les différents échantillons. **On déduit de ces résultats que la présence d'oxygène durant l'étape de fabrication ou que l'oxygène piégé dans la photodiode durant l'encapsulation du dispositif conduisent à une augmentation de la concentration en pièges profonds accepteurs dans la couche active.** Par ailleurs, ces résultats suggèrent que le mécanisme de photo-oxydation est initié dès la fabrication du dispositif. La modulation de la concentration en pièges accepteurs par l'exposition de la

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

couche active à l'oxygène est ainsi confirmée par cette étude en BAG.

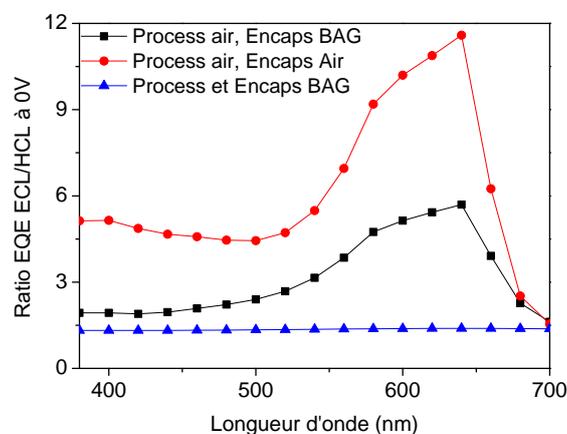


FIGURE 3.52 – Ratio d'efficacité quantique entre l'éclairement côté cathode et l'éclairement côté anode en condition de circuit fermé pour les photodiodes fabriquées respectivement à l'air (encapsulation à l'air ou en BAG) et en BAG avec encapsulation BAG.

Par ailleurs, les mesures de capacité en fonction de la polarisation (figure 3.53.a) révèlent la quasi absence de zone de désertion.

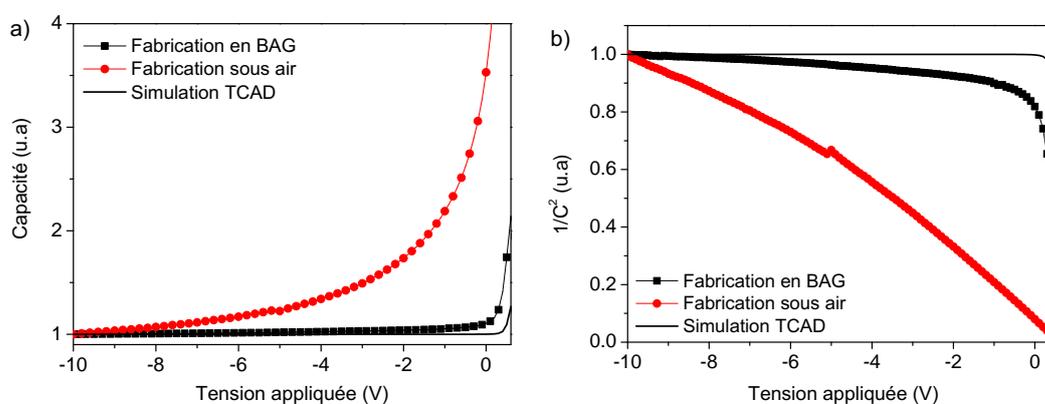


FIGURE 3.53 – Mesure de capacité (normalisées à cause de la légère différence en épaisseur de la couche active entre les deux dispositifs) en fonction de la tension de polarisation a) et calcul de la caractéristique $1/C^2$ pour les photodiodes fabriquées à l'air et en BAG.

Ceci confirme l'absence de pièges profonds quand le procédé est réalisé en BAG. Ainsi la caractéristique $1/C^2$ présente une linéarité sur une zone très étroite autour de la tension de bande plate et rend alors difficile l'extraction d'une concentration d'états par l'analyse Mott-Schottky (figure 3.53.b). Cette extraction est d'autant plus difficile que la diffusion des porteurs aux contacts dans la couche active est en concurrence avec la faible concentration d'états de gap en volume de l'hétérojonction volumique [Kirchartz 2012a].

Malgré un ratio d'EQE proche des simulations optiques, les niveaux d'EQE sont bien en dessous des simulations dans le cas où pièges et dopage sont absents. Ce résultat

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

suggère donc qu'un mécanisme de perte, modélisé ici par les pièges profonds de type accepteurs, est présent. Finalement, en figure 3.54 sont présentées les EQE idéalement modélisées par une concentration de pièges accepteurs de $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$: l'introduction de pièges recombinants conduit à une baisse des niveaux EQE à 40 et 60 % suivant la polarisation alors que sans recombinaisons, les niveaux EQE sont supérieurs à 80 %.

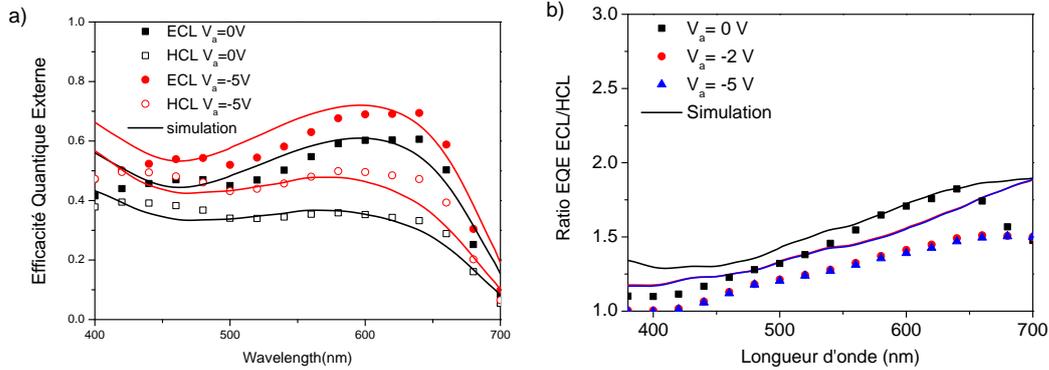


FIGURE 3.54 – Mesures d'efficacité quantique externe (0 V et -5 V) pour les deux côtés d'éclairément respectifs (ECL et HCL) a) et calcul du ratio d'efficacité entre l'éclairément côté cathode et l'éclairément côté anode b). Les courbes expérimentales sont modélisées en fixant un taux de pièges profonds de type accepteurs de $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$.

Pour cette concentration en pièges profonds accepteurs, la distribution du potentiel reste proche du cas linéaire d'après les simulations numériques (figure 3.55). De plus, les caractéristiques CV ont été simulées en TCAD et ont confirmés l'absence de zone de désertion à une telle concentration de pièges profonds accepteurs (figure 3.53). En conséquence, la dissymétrie d'EQE est ainsi absente (limitée à la dissymétrie d'absorption optique des électrodes) mais le taux de recombinaisons assistées par pièges, uniforme dans la couche active, impacte bien le niveau des efficacités quantiques quelque soit le côté d'éclairément.

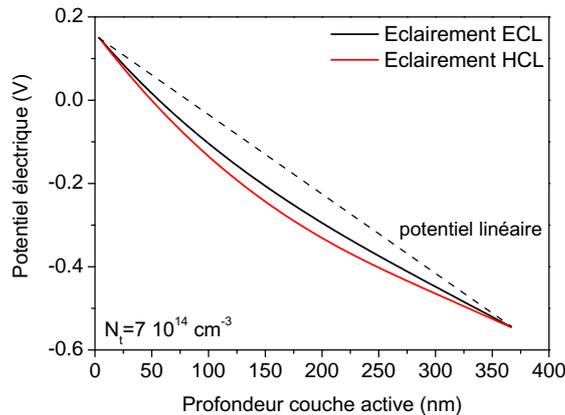


FIGURE 3.55 – Simulation numérique du potentiel électrique dans la photodiode avec une densité de pièges accepteurs de $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ pour un éclairément de 10^{-3} AM 1.5.

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

En conclusion, **cette étude a montré le rôle prédominant de l'oxygène dans la création de pièges profonds de type accepteurs dans la couche active à cause de la photo-oxydation du polymère.** La source d'oxygène est liée aux conditions environnementales de fabrication et d'encapsulation de la photodiode organique. On remarque d'ailleurs que les études des photodiodes en structure directe ont montré que la densité en pièges profonds était bien plus faible du fait du dépôt sous vide secondaire de l'électrode d'aluminium avant encapsulation dans une BAG sous argon qui a eu pour effet de retirer l'oxygène de la couche active. Nous soulignons aussi que les films d'encapsulation ont été dégazés sous vide primaire à 80°C pendant 24 heures avant de les coller aux photodiodes car ces derniers peuvent être également une source d'oxygène et d'eau.

Par ailleurs, nous avons montré que l'absence de dissymétrie d'EQE suivant le côté d'éclairement n'est pas pour autant signe de l'absence de recombinaisons assistées par pièges. Une concentration limitée de pièges accepteurs est en mesure de réduire les niveaux EQE de la photodiode organique sans pour autant être en mesure de modifier la distribution du potentiel électrique dans la photodiode. Dans ce cas la nature du piège est indifférente car les pièges chargés sont négligeables dans l'équation de Poisson.

Dans la suite de ce manuscrit, nous cherchons à distinguer par des mesures électriques le dopage de type P, des pièges accepteurs et notamment d'en mesurer leur concentration respective dans le gap. La mesure fréquentielle de la capacité est suggérée comme un moyen de les distinguer.

4.3.4 Distinguer dopage et piège : étude en fréquence de la capacité

Dans la littérature, piège profond et dopage assisté par lumière (piège peu profond) sont souvent confondus car il n'est pas possible de les distinguer simplement avec l'analyse Mott-Schottky [Dibb 2013]. Cela a été confirmé par l'impact du vide pendant 4 jours sur la photodiode montrant que la densité N_A extraite de l'analyse Mott-Schottky contient deux composantes : la première irréversible des pièges profonds et la deuxième réversible des singulets d'oxygène. L'originalité du dopage dans les matériaux organiques est que ce dernier peut être assisté par la lumière ce qui permet à des pièges peu profonds de doper une bande de transport. L'exemple le plus parlant est le dopage en trous assuré par l'oxygène dont le potentiel d'oxydation est de 3,75 eV pour des niveaux HOMO autour de 5 eV.

Dans cette étude, les mesures fréquentielles de la capacité sont analysées afin d'identifier la profondeur en énergie des charges déplétées en régime inverse. La photo-oxydation, qui conduit à la scission de chaîne et le dopage en oxygène (formation d'un singulet d'oxygène faiblement profond dans le gap) sont deux mécanismes différents ce qui laisse supposer une signature différente de la capacité en fréquence : temps de réponse différent venant d'une profondeur différente en énergie de ces états de gap.

Tout d'abord, des courbes CV sont simulées en TCAD en fonction de différentes profondeur de pièges (figure 3.56). La fréquence d'oscillation de la composante sinusoïdale est de 10 kHz contre 100 Hz dans les mesures quasi statiques. Cette fréquence est choisie car elle correspond à un temps de réponse critique pour les états de gap. En effet, pour les pièges les plus profonds, le temps de réponse des charges piégées est de l'ordre de

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

quelques millisecondes. Dans le cas de pièges profonds pour des fréquences d'oscillations plus grandes que leur temps de réponse, les charges ne répondent plus, ces charges ne sont plus déplétées : la capacité mesurée est alors égale à la capacité géométrique de la photodiode. Le temps de réponse des pièges les plus proches des bandes de transport étant plus rapide, la capacité mesurée en fréquence est égale à la caractéristique quasi statique et la signature de ces pièges est alors observée.

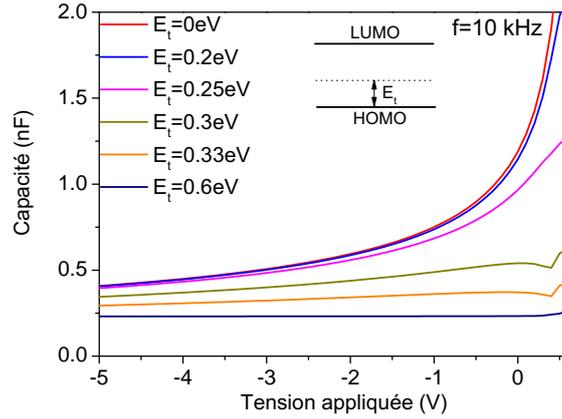


FIGURE 3.56 – Simulation numérique TCAD des caractéristiques CV de la photodiode organique pour une fréquence AC de 10 kHz pour différentes profondeurs de pièges E_t par rapport à la bande HOMO.

Les caractéristiques CV des photodiodes avant et après stress lumineux et électrique de 2500 heures sont simulées pour différentes fréquences de signal (100 Hz, 10 kHz et 100 kHz) à partir du modèle TCAD.

Dans un premier cas (figure 3.57.a et .b), les pièges accepteurs ont un niveau d'énergie aligné sur la HOMO de tel sorte qu'ils agissent comme dopant de type P (dopage idéal). Dans ce cas, les courbes CV calculées sont toutes identiques à la caractéristique quasi statique.

Dans un deuxième cas, les courbes expérimentales sont modélisées par un niveau d'énergie optimal de piège, obtenu à 0,33 eV au dessus de la bande HOMO. A cette profondeur, les caractéristiques CV simulées en fréquence reproduisent assez fidèlement les caractéristiques expérimentales pour les fréquences de 100 Hz et 100 kHz. Cette profondeur de piège suggère donc que le niveau d'énergie à l'origine du dopage ou des pièges recombinants est 0,33 eV en dessous de la bande de transport au vue de la dépendance en fréquence. Cependant, la transition de la capacité autour de 10 kHz n'est pas correctement prédite. Dans la simulation, la présence d'un seul niveau de piège induit une transition abrupte entre capacité quasi statique et capacité géométrique tandis qu'expérimentalement la transition est spectralement beaucoup plus étendue : **cette large transition est le signe que la distribution de piège profonds ne se limite pas qu'à un seul niveau mais à une distribution plus large de pièges.** Une analyse en fréquence de la capacité pour des distributions gaussiennes de pièges profonds serait à poursuivre.

4. Étude des sources de pièges profonds internes à la couche active

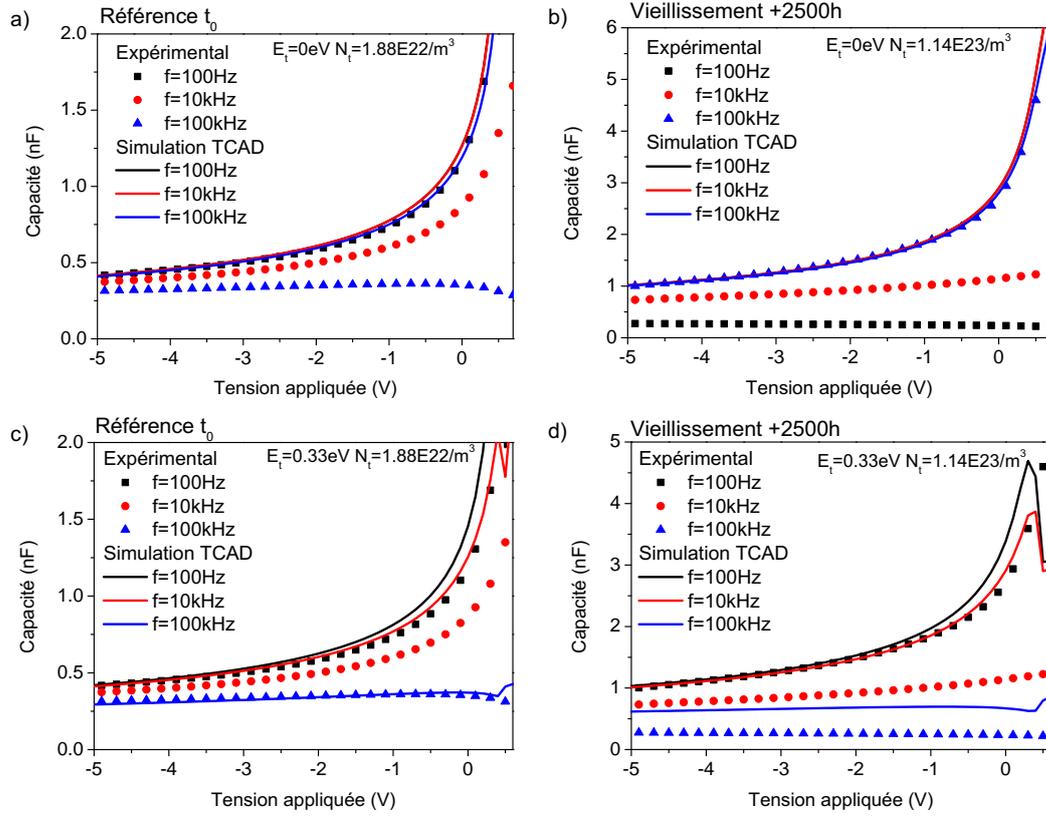


FIGURE 3.57 – Comparaison des caractéristiques CV mesurées expérimentalement pour différentes fréquences avec le modèle numérique développé sur TCAD pour deux profondeurs de pièges différentes.

L'analyse fréquentielle de la capacité a montré que les charges déplétées ont pour origine des états de gap ayant une large distribution. Leur profondeur a été estimée par simulation en moyenne à 0,33 eV en dessous de la bande de transport. Cette profondeur de piège permet de prédire assez fidèlement les courbes CV aux fréquences de 100 Hz et de 100 kHz. Cette dépendance en fréquence réfute ainsi l'hypothèse selon laquelle les charges déplétées ont pour origine du dopage au sens classique du terme (dopant proche des bandes de transports). Une meilleure prise en compte de la zone de transition entre caractéristique statique (100 Hz) et capacité géométrique (100 kHz) serait à poursuivre dans la continuité de ces travaux. Une hypothèse plausible serait que le dopage en oxygène et les pièges issus de la photo-oxydation du polymère ont deux distributions de pièges profonds respectives qui expliqueraient alors la large transition fréquentielle observée sur les caractéristiques en fréquence.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

En conclusion de cette étude, nous avons montré que les pièges profonds de type accepteurs qui conduisent à la dissymétrie d'EQE ont pour origine la photo-oxydation du polymère par l'intermédiaire de l'oxygène dans la couche active. L'oxygène, dont la présence initiale est reliée aux conditions de fabrication et d'encapsulation de la photodiode organique, conduit à la fois à un dopage de type P du polymère et à une photo-oxydation du polymère. Ces deux mécanismes sont strictement différents. Comme nous avons pu le voir, le dopage en oxygène est réversible (vide ou température) tandis que la photo-oxydation est irréversible (modification chimique des chaînes de polymère). La mise en évidence du mécanisme de photo-oxydation a été possible grâce à l'étude sous stress lumineux et électrique de la photodiode ainsi que par l'analyse FTIR des liaisons carbonyles et hydroxyles dans le polymère exposé à l'air. Une deuxième source de pièges accepteurs et recombinants sont les résidus de catalyseurs métalliques. Leur trace est suffisante pour induire une dissymétrie d'EQE autour de la polarisation nulle. Cette deuxième étude suggère donc que la purification du polymère est nécessaire pour réduire cette source de pièges.

A ce stade, l'origine physique des pièges profonds et du dopage a été mise en évidence. Dans la suite de ce manuscrit, les leviers permettant de réduire leur concentration ou leur impact sur la dissymétrie d'EQE sont étudiés plus finement.

5 Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique

Dans le but de limiter l'impact des pièges profonds sur les caractéristiques de la photodiode organique, différents leviers sont étudiés. Nous nous sommes concentrés sur quelques uns des principaux paramètres. Pour réduire l'impact des pièges profonds ou du dopage, deux chemins d'optimisation se présentent : limiter leur concentration dans le polymère (exemple : exposition à l'oxygène durant la fabrication de la photodiode) ou minimiser leur effet par une optimisation de l'empilement de la photodiode organique (exemple : épaisseur de la couche active).

5.1 Impact de l'épaisseur de la couche active

Nous avons montré auparavant que la dissymétrie d'EQE entre les deux côtés d'éclairément est dépendante de l'amplitude du champ électrique dans la couche active. Une plus forte polarisation en régime inverse ou une épaisseur de couche active plus fine réduisent ainsi l'effet des pièges profonds chargés sur la courbure de potentiel (équation de Poisson). Dans cette partie, l'impact de l'épaisseur sur le ratio d'EQE est étudié expérimentalement et numériquement.

Les photodiodes organiques ont été fabriquées sur des substrats en PET de $32 \times 38 \text{ cm}^2$, permettant de réaliser un peu plus de 800 photodiodes par feuillet. La ligne de fabrication est localisée dans la plate-forme PICTIC du CEA LITEN. Le nombre important de photodiodes permet de contrôler la reproductibilité du procédé de fabrication et l'homogénéité des caractéristiques électro-optiques des photodiodes. La couche active est déposée par technique d'enduction fente dans le but de contrôler l'épaisseur effective de

5. Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique

semi-conducteur déposé. L'épaisseur de la couche active est modulée expérimentalement suivant trois épaisseurs : 350, 550 et 850 nm.

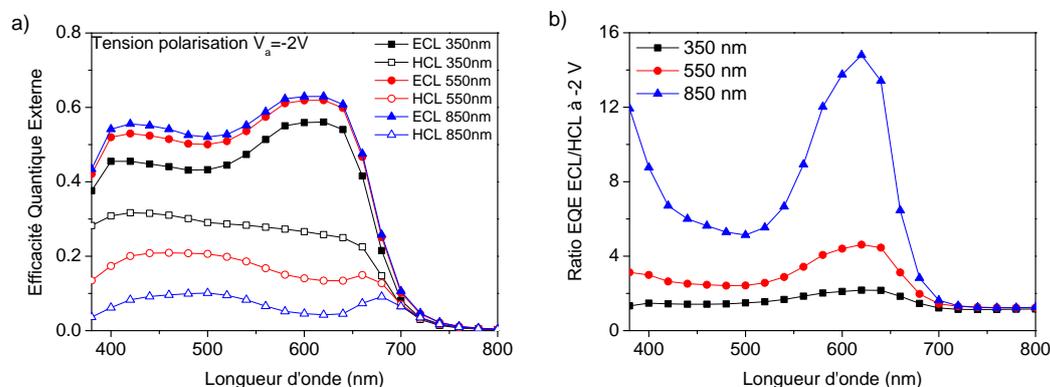


FIGURE 3.58 – Mesures EQE a) et leur ratio respectif b) à -2 V entre les deux côtés d'éclairement pour 3 épaisseurs différentes de couche active en P1:PC₆₀BM : 350 nm, 550 nm et 850 nm.

Les EQE ainsi que leur ratio entre les deux côtés d'éclairement sont présentés en figure 3.58. Tout d'abord, la dissymétrie d'EQE est réduite lorsque l'épaisseur de la couche active diminue. Alors que le niveau d'efficacité quantique augmente côté HCL lorsque l'épaisseur de la photodiode est diminuée, côté ECL, l'EQE diminue. Deux mécanismes différents sont donc à l'origine de ces tendances opposées, que nous allons chercher à déterminer.

Dans le cas de l'éclairement côté HCL, une diminution de l'épaisseur de la couche active conduit à une réduction de la zone de faible champ électrique et donc des recombinaisons assistées par pièges. Dans le cas de l'éclairement côté ECL, la perte d'efficacité quantique est liée à une diminution de l'efficacité d'absorption du flux lumineux incident. L'efficacité d'absorption est définie comme le ratio entre le taux de génération moyen G_{moyen} de la couche active et le taux de génération maximal G_{sat} obtenu pour une épaisseur de couche active semi-infinie. En effet, la simulation numérique de l'efficacité d'absorption (figure 3.59) montre que pour une couche active de 350 nm, 36 % du flux lumineux incident n'est pas absorbé. Ce taux diminue à 20 % pour une épaisseur de 550 nm et à 10 % pour une épaisseur de 850 nm.

La faible efficacité d'absorption du flux lumineux pour des épaisseurs de couche active autour de 300 à 600 nm est liée à la faible longueur d'absorption du polymère P1 : 200 nm contre 90 nm pour le P3HT à 600 nm de longueur d'onde. A l'opposé, il est à noter que plus l'épaisseur de la couche active est importante, plus la quantité de pièges profonds est grande ce qui augmente les recombinaisons assistées par piège et la dissymétrie d'EQE entre les deux côtés d'éclairement. **Ainsi, un compromis est à trouver entre la dissymétrie d'EQE et l'efficacité d'absorption. Cette optimisation dépendra du sens d'éclairement dans l'application visée au vue des résultats expérimentaux et de simulation.** Concernant le côté d'éclairement HCL, une solution intermédiaire serait de placer un réflecteur métallique côté ECL afin d'améliorer l'efficacité d'absorption tout en minimisant l'épaisseur de la couche active et donc la dissymétrie d'EQE (la

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

lumière traversant alors 2 fois la couche active). Ce réflecteur métallique correspond à la simulation en structure directe en figure 3.59 avec une électrode d'aluminium de 100 nm en remplacement de l'électrode de ZnO.

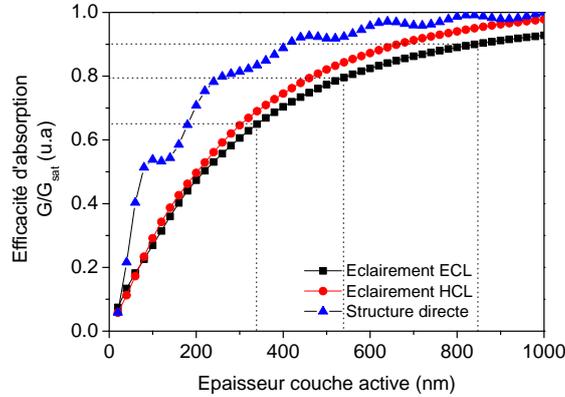


FIGURE 3.59 – Simulation numérique de l'efficacité d'absorption du flux lumineux dans la couche active en fonction de son épaisseur.

L'impact de l'épaisseur de la couche active sur les niveaux d'EQE et leur ratio respectif suivant le côté d'éclairement sont modélisés par simulations numériques (figure 3.60).

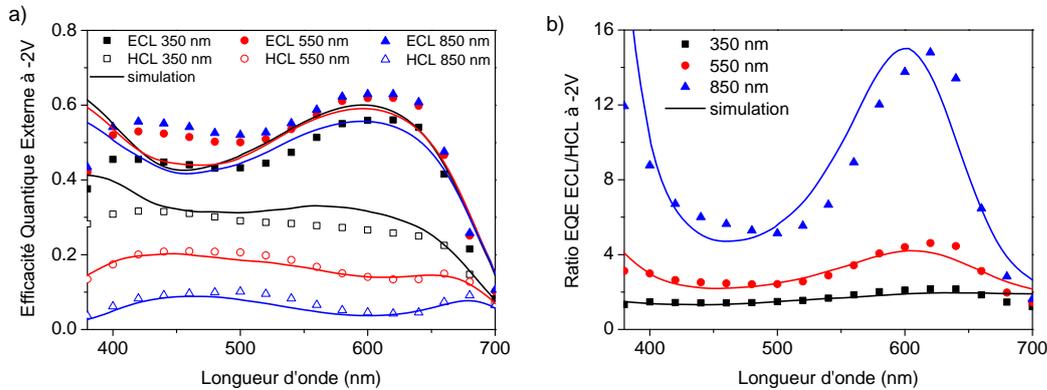


FIGURE 3.60 – Simulation numérique des EQE a) et de leur ratio respectif b) à -2 V selon les deux côtés d'éclairement pour 3 épaisseurs différentes de couche active en P1:PC₆₀BM : 350 nm, 550 nm et 850 nm. Une concentration de pièges profonds accepteurs de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ est prise en compte.

La variation des niveaux d'EQE en fonction de l'épaisseur de la couche active est correctement prédite sans modifier la concentration en pièges profonds dans la couche active. On déduit de cette étude que la distribution de pièges profonds est uniforme dans la couche active et qu'elle n'est donc pas liée à la diffusion d'une quelconque interface (exemple diffusion d'eau de l'électrode de PEDOT:PSS) ou la présence de pièges localisée à l'interface métal-semiconducteur.

Par la suite, avec la même concentration de pièges profonds, les EQE sont déterminées

5. Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique

en modulant l'épaisseur de la couche active (figure 3.61). Il est intéressant de noter que pour une épaisseur de couche active autour de 100-200 nm, aucune dissymétrie d'EQE n'est présente. Ceci est en accord avec les résultats des cellules photovoltaïques semi-transparentes [Chen 2012a] pour lesquelles aucune dissymétrie d'EQE n'a été mise en évidence. Par contre, à une telle épaisseur, l'efficacité d'absorption est très faible avec le polymère P1 de cette étude (figure 3.59) ce qui explique les niveaux EQE autour de 20 % seulement. Le compromis entre efficacité d'absorption et taux de recombinaisons des pièges profonds est obtenu pour une épaisseur de 300 nm pour l'éclairage côté HCL. **Concernant l'éclairage côté ECL, les niveaux EQE sont bien moins impactés pour des couches actives épaisses car la courbure de potentiel assure aux charges générées près de la ECL d'être efficacement dissociées et collectées par l'augmentation du champ électrique au niveau de la ECL.**

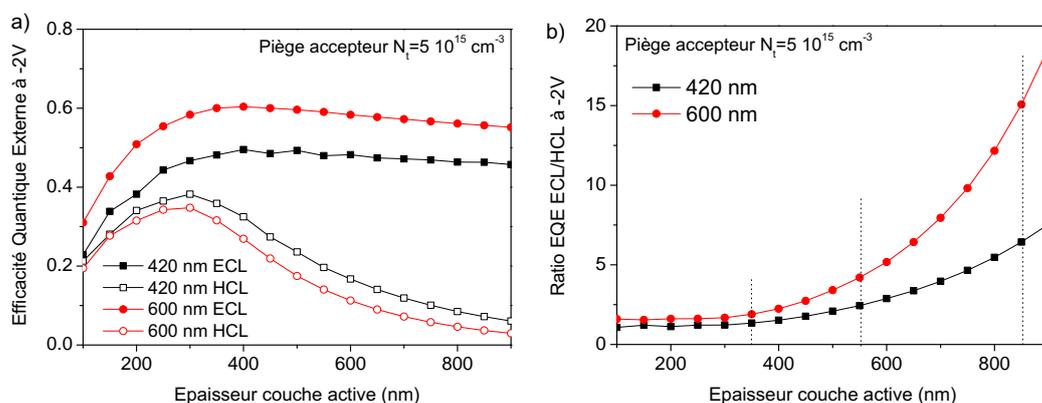


FIGURE 3.61 – Simulation numérique des EQE (à 420 et 600 nm) a) et de leur ratio respectif b) à -2 V selon les deux côtés d'éclairage en fonction de l'épaisseur de la couche active. Une concentration de pièges profonds accepteurs de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ est prise en compte.

En conclusion, la modulation du champ électrique de la photodiode par l'épaisseur de la couche active est un moyen direct de réduire les effets électrostatiques liés aux pièges profonds d'une part et de réduire les recombinaisons assistées par piège d'autre part. Ceci étant, l'absorption du flux optique incident doit être également prise en compte. Une épaisseur optimale de couche active est alors obtenue entre pièges profonds et absorption optique pour un éclairage côté HCL.

Une alternative à la diminution de l'épaisseur de la couche active et au changement de couche active, est d'augmenter l'efficacité d'absorption en structurant un réseau photonique sur la couche active [Ko 2009, Tumbleston 2009] ou encore en déposant un réflecteur métallique en face arrière de la photodiode.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

L'analyse des EQE et de leur ratio selon les deux côtés d'éclairement pour des photodiodes avec une couche active épaisse (au dessus de 500 nm) est aussi un moyen rapide de mettre en évidence la présence de pièges profonds dans la couche active. **L'approche développée dans cette thèse était d'étudier expérimentalement une photodiode de couche active épaisse et à utiliser le modèle unidimensionnel de dérive diffusion afin d'identifier et quantifier la concentration en pièges profonds.** En effet, nous avons vu que ces pièges profonds sont difficiles d'accès par la technique de réponse spectrale. Des techniques d'analyse alternatives comme la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), capables d'identifier finement ces pièges profonds, pourraient être envisagées mais néanmoins très complexes à analyser notamment pour étudier l'impact des différents paramètres de la photodiode sur la densité des pièges profonds [Neugebauer 2012, Lauwaert 2011].

5.2 Étude temporelle des photodiodes sous stress lumineux et électrique

L'impact des conditions environnementales de fabrication et d'encapsulation des dispositifs sur la dégradation de leur sensibilité sous stress lumineux et électrique est étudié. Nous avons vu auparavant qu'une photodiode soumise à un stress prolongé en lumière et en polarisation (2500 heures) voyait sa concentration en pièges profonds augmenter sensiblement (estimée à un facteur 6 par la mesure CV et à un facteur 10 par le modèle). Dans cette partie, la cinétique de dégradation de la photodiode est suivie au cours de ce stress afin d'identifier les possibles mécanismes de photo-oxydation rentrant en jeu et les différentes sources d'oxygène qui y sont liées.

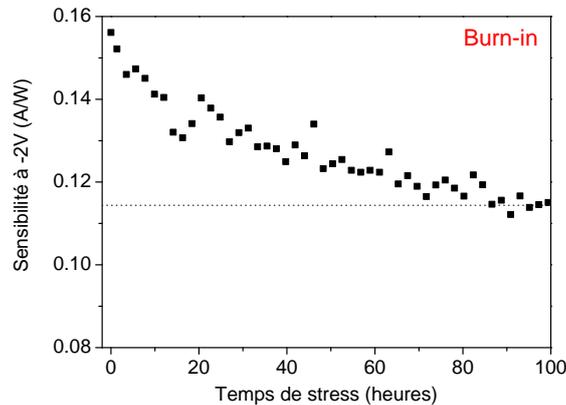


FIGURE 3.62 – Mesures de sensibilité en régime inverse ($V_a = -2$ V) au cours du stress lumineux et électrique d'une photodiode organique (condition standard).

Tout d'abord, une mesure de sensibilité au cours du temps de stress en lumière (illuminateur plan de puissance nominale de $35 \mu\text{mW}/\text{cm}^2$ et de lumière verte (530 nm)) et en polarisation (-2 V) est présentée en figure 3.62. Un régime de dégradation est observé au cours des 60 premières heures de stress, comme il est communément observé dans la

5. Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique

littérature [Jørgensen 2008]. Ce régime, caractérisé par une baisse rapide de la sensibilité, est le burn-in. Dans la suite de cette étude, nous proposons d'étudier ce mécanisme de burn-in et d'identifier les leviers permettant de le réduire.

Trois lots de photodiodes sont réalisées afin d'étudier l'impact des conditions de fabrication des dispositifs sur la dégradation sous stress de la sensibilité des photodiodes. Un premier lot de photodiodes est fabriqué à l'air, un second à l'air également mais la couche active a été préparée en BAG. Enfin, un troisième lot est entièrement préparé en BAG (dont la préparation de la couche active). L'encapsulation de ces trois lots de photodiodes est réalisée en BAG et le stress lumineux et électrique est fait dans un environnement à l'air.

Dix photodiodes par lot sont sélectionnées afin d'avoir un minimum de statistique sur cette étude. La médiane des dix caractéristiques est tracée en figure 3.63 pour chacun des trois lots. De ces caractérisations, on déduit que les conditions de fabrication impactent fortement le burn-in ainsi que le niveau de la sensibilité à T_0 . En détails, les photodiodes fabriquées en BAG sous argon ne présentent pas de burn-in alors que les photodiodes préparées à l'air présentent une dégradation de la sensibilité d'environ 4 % au cours des 100 premières heures de stress. L'absence d'oxygène durant la fabrication du dispositif est donc un levier important sur la réduction du burn-in de la photodiode. Ce mécanisme correspond ainsi à la photo-oxydation du polymère par la présence d'oxygène, même à l'état de traces, dans la couche active provenant de l'étape de fabrication à l'air. Une étude similaire a été présentée en 2012 dans [Peters 2012].

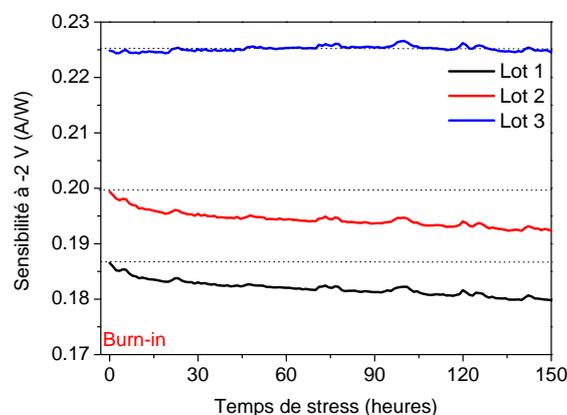


FIGURE 3.63 – Mesures de sensibilité en régime inverse ($V_a = -2$ V) au cours du stress lumineux et électrique de photodiodes organiques à l'air : fabrication à l'air et encapsulation BAG (lot1) ; fabrication à l'air mais couche active préparée en BAG et encapsulation BAG (lot 2) ; fabrication et encapsulation en BAG (lot3).

Par ailleurs, la préparation de la couche active en BAG améliore sensiblement la sensibilité de la photodiode à T_0 comparativement aux photodiodes dont la couche active a été préparée dans des flacons à l'air. Ceci étant, seul un décalage en sensibilité de la courbe est observé. Le burn-in reste identique pour les deux lots. Cette observation suggère donc que le polymère se photo-oxyde lorsqu'il est mis en solution et agité pendant

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

plusieurs heures dans un flacon contenant de l'air. La présence d'oxygène dissout dans la solution a été mesurée et confirmée par une sonde d'oxygène.

Nous avons vu dans cette partie que l'oxygène joue un rôle crucial dans la dégradation des performances de la photodiode organique au cours du burn-in. Cette dégradation se fait selon deux phases bien distinctes :

1. La mise en solution du polymère dans un environnement à l'air conduit à l'introduction d'oxygène et à une éventuelle photo-oxydation du polymère entraînant la création de pièges profonds alors que la couche active n'a toujours pas été déposée sur le substrat.
2. Le burn-in durant les 120 premières heures d'utilisation de la photodiode dont l'amplitude est modulée par la quantité d'oxygène piégée dans la couche active durant la fabrication du dispositif et son encapsulation.

Classiquement dans la micro-électronique, ce mécanisme de burn-in est connu. Les dispositifs sont vendus après cette phase de burn-in qui est réalisée en usine. Dans cette étude, après le mécanisme de burn-in, les traces d'oxygène étant consommées par la photo-oxydation du polymère, les performances des photodiodes organiques se stabilisent si le composant est correctement encapsulé.

Il est enfin intéressant de noter que l'étude de la dissymétrie d'EQE dans la photodiode organique, dont l'origine est la présence de pièges accepteurs profonds, a permis d'identifier des mécanismes de dégradation du dispositif au cours de son utilisation et de mettre en évidence le rôle majeur de l'oxygène.

5.3 Dopage de type N comme passivation des pièges profonds accepteurs

L'identification d'états de gap pouvant être à l'origine de recombinaisons n'est qu'une première étape. L'ingénierie des pièges passe également par la réduction de la distribution des pièges et de leur effet. Dans le cas des pièges profonds de type accepteurs, le contrôle de l'exposition de la couche active à l'oxygène est un levier important. Cependant, les contraintes liées aux coûts de fabrication ne permettant pas de s'affranchir totalement de l'exposition à l'oxygène, un moyen alternatif de réduire l'impact des états de gap dans la dissymétrie d'EQE est de les passiver par l'introduction d'un dopage contrôlé. Dans cette dernière étude, nous étudions par l'intermédiaire de la modélisation, le mécanisme de passivation de ces pièges profonds.

La passivation d'un piège par un dopant revient à modifier la nature du piège (accepteur ou donneur) en un état neutre par un transfert de charge du dopant dans le piège. Le piège chargé et le dopant ionisé rayonnent un champ électrique opposé qui s'annule dans l'équation de Poisson. L'impact des pièges chargés sur la distribution du potentiel électrique est alors moindre. Une étude de Zhang *et al* [Zhang 2010] a montré que les états accepteurs du MEH-PPV sont passivés par l'introduction du decaméthylcobaltoène (DMC) qui joue le rôle de dopant de type N.

La passivation de pièges profonds accepteurs dont la concentration est fixée à $1,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, par l'introduction d'un dopant de type N est étudiée grâce à la simulation.

5. Leviers pour limiter l'impact des pièges profonds dans la photodiode organique

Ce dopant est considéré comme idéal (ionisé à l'équilibre) et sa concentration modulée de 10^{14} (très faible impact) à 10^{16} cm^{-3} . Le taux de recombinaisons assistées par pièges (SRH) ainsi que la probabilité d'occupation du piège sont calculés (figure 3.64) en fonction de la concentration en dopage de type N suivant les deux côtés d'éclairement (ECL et HCL respectivement). Nous montrons par la modélisation que la probabilité d'occupation du piège augmente avec la concentration en dopage de type N et donc que les pièges accepteurs sont passivés. Le mécanisme de passivation décrit dans l'étude de Zhang *et al* [Zhang 2010] est donc confirmé par la modélisation.

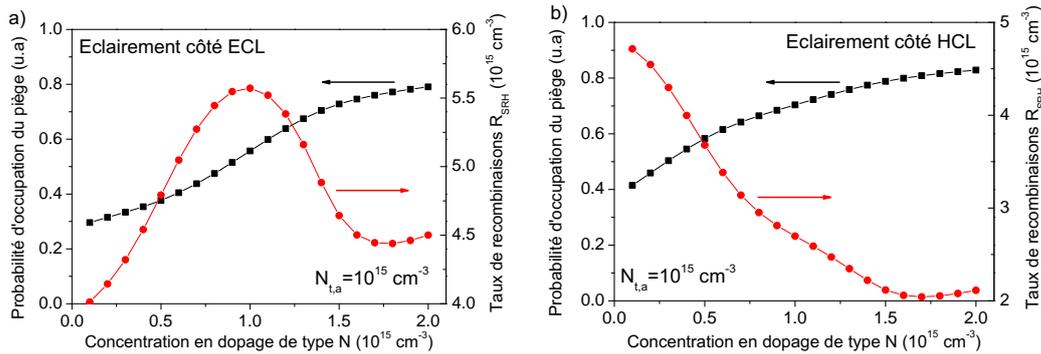


FIGURE 3.64 – Simulation du taux de recombinaisons assistées par pièges et de la probabilité d'occupation des pièges en milieu de gap suivant les deux côtés d'éclairement ECL a) et HCL b) en fonction de la concentration en dopage de type N.

Cependant, la variation du taux de recombinaisons est différente selon le côté d'éclairement. Pour un éclairage côté HCL, le taux de recombinaisons diminue continuellement avec le dopage de type P tandis que pour un éclairage côté ECL, le taux de recombinaisons augmente jusqu'à une concentration en dopage égale à celle des pièges accepteurs puis diminue au delà. Cette dépendance au côté d'éclairement est liée à une évolution différente du champ électrique au voisinage des deux électrodes (figure 3.65.b). En effet, initialement la courbure de potentiel est défavorable pour la génération de paires électron-trou côté HCL à cause des pièges accepteurs. En introduisant un dopage de type N, cette courbure de potentiel est limitée voire annulée lorsque la concentration égale celle des pièges accepteurs. Dans ce cas l'amplitude du champ électrique augmente côté HCL et diminue côté ECL ce qui explique les variations différentes du taux de recombinaisons SRH et de la densité de courant suivant le côté d'éclairement (figure 3.65). **Lorsque la concentration en dopage n'est plus contrôlée, c'est à dire qu'elle dépasse celle des pièges accepteurs, une courbure de potentiel et donc une dissymétrie du champ électrique sont à nouveau présentes dans la couche active.** Côté HCL, la variation plus importante du potentiel augmente l'amplitude du champ électrique et donc la densité de courant grâce à un taux de recombinaisons plus faible. Côté ECL, une courbure de potentiel est également présente de sens opposé. Le champ électrique au voisinage de la ECL s'oppose dans ce cas à la collection des porteurs. Ainsi côté ECL, l'apparition de cette courbure de potentiel réduit fortement le rendement de collection, d'où la diminution de la densité de courant malgré un taux de recombinaisons qui diminue.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

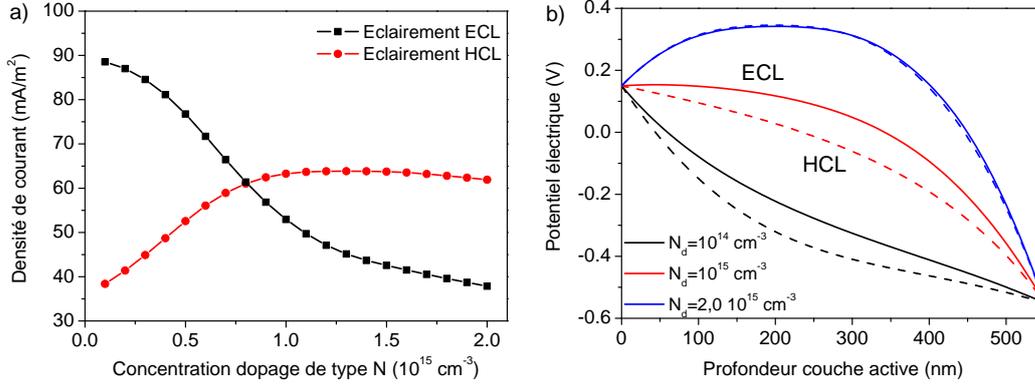


FIGURE 3.65 – Simulation de la densité de courant à 0 V a) et le potentiel électrique b) sont simulés suivant les deux côtés d’éclairement ECL en fonction de la concentration en dopage de type N.

Nous avons vu dans cette étude théorique que l’introduction du dopage de type N dans une couche active contenant des pièges accepteurs impacte différemment les caractéristiques électriques selon le côté éclairé. Côté HCL, les caractéristiques sont nettement améliorées grâce à une diminution de la zone de faible champ électrique : le rendement de collection est amélioré et le taux de recombinaisons diminue. Côté ECL, les caractéristiques sont dégradées à cause de la diminution du champ électrique dans un premier temps puis à l’apparition d’un champ électrique qui s’oppose à la collection des charges photogénérés. Le rendement de collection est dans ce cas fortement diminué. L’introduction d’un dopage pour passer ces pièges profonds doit donc être contrôlé et adapté selon le côté d’éclairé dans l’application.

Il est à noter qu’une fois les états de gap passivés, la conductivité en porteurs libres (électrons pour le dopage de type N et trous pour le dopage de type P) augmente linéairement avec la concentration en dopant [Olthof 2012].

6 Conclusion et ouverture

En conclusion de ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence la présence de pièges profonds de type accepteurs et de dopant de type P à l’origine d’une dissymétrie d’efficacité quantique selon le côté d’éclairement de la couche active (ECL ou HCL). Nous avons pu voir que cette dissymétrie d’EQE est caractérisée par une forte dépendance en champ électrique : polarisation et épaisseur de couche active sont les deux leviers directs pour atténuer cette dissymétrie d’efficacité. Cette dissymétrie est causée par le champ électrique rayonné de ces états, lorsqu’ils sont chargés, qui conduit à une courbure du potentiel électrique : dopants ionisés ou pièges occupés sont la cause de cette redistribution du potentiel dans la couche active (équation de Poisson). Le champ électrique n’étant plus uniforme, une dissymétrie dans le rendement de collection et le taux de recombinaisons (pour les pièges uniquement) est présente dans la couche active.

A l’aide du modèle de dérive diffusion, dopage de type P et pièges de type accepteurs

6. Conclusion et ouverture

peuvent être discernés par l'amplitude de la dissymétrie d'EQE. En effet le dopage n'a qu'un impact limité sur la dissymétrie d'EQE qui sature à partir d'une concentration seuil en dopage. Dans le cas des pièges profonds accepteurs, ce ratio augmente continuellement avec la concentration de pièges à cause de leur nature recombinante. En effet, la dépendance en champ du taux de recombinaisons assistées par pièges est favorisée dans la zone de faible champ électrique au voisinage de la HCL. La dissymétrie d'EQE est ainsi accrue par la présence de pièges recombinants non neutres comparativement au dopage.

A la fin du chapitre, nous avons étudié les différentes sources possibles de pièges accepteurs :

- La photo-oxydation du polymère par la présence combinée d'oxygène et de lumière à l'origine d'une réaction chimique avec le polymère qui peut conduire à la scission des chaînes de polymères.
- Les résidus de catalyseurs métalliques (étain et palladium) issus de la synthèse du polymère.

Ce sont les deux hypothèses mises en évidence dans ce manuscrit. On note que l'interaction polymère-oxygène a été mise en évidence grâce à l'étude de la conductivité en trous du polymère sous exposition à l'air (dopage de type P).

Enfin, différents leviers pour réduire ces états de gap ont été étudiés. Un compromis est à trouver entre épaisseur de couche active et efficacité d'absorption du flux lumineux. L'environnement de fabrication, d'encapsulation et de vieillissement de la photodiode organique à travers la présence d'oxygène peut être à l'origine d'un mécanisme de photo-oxydation du polymère qui dégrade les performances des photodiodes organiques. L'exposition à l'air des cellules doit donc être limitée.

Afin de limiter le mécanisme de photo-oxydation dans le mélange polymère:accepteur, différentes voies d'optimisations sont possibles :

- Réduction de l'affinité électronique du polymère et du fullerène [Hoke 2012]. La réduction de l'affinité électronique du fullerène est au prix d'un V_{CO} plus faible.
- Le fullerène jouant le rôle d'anti-oxydant pour le polymère [Zeinalov 2001], l'insertion de fullerène dans les domaines de polymères doit être améliorée [Cates 2009, Mayer 2009]. Une étude approfondie de la morphologie de l'hétérojonction volumique comme levier important du mécanisme de photo-oxydation est à privilégier d'après nous.
- Synthèse de polymères dont l'affinité électronique des états triplets est en dessous du potentiel d'oxydation du polymère [Cumpston 1995, Hoke 2012]. Le temps de vie de ces états triplets étant très long comparativement aux états singulets, la probabilité de capture de l'électron de cet exciton par l'oxygène est grande.
- Synthèse de polymères moins sensibles aux radicaux anioniques : délocalisation des complexes singulets d'oxygène sur le polymère afin d'éviter la scissions des chaînes et remplacement des liaisons hydrogènes alpha par fluoration des chaînes alkyles [Hoke 2012].
- La passivation des pièges accepteurs grâce à l'introduction du dopage de type N. Nous avons montré par l'intermédiaire de la simulation que l'introduction de dopage de type N a la capacité d'inhiber l'impact des pièges sur la courbure de potentiel et donc sur la dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges.

Chapitre 3. Influence des états de gap profonds et du dopage non intentionnel sur la collection des charges photogénérées

Ces différentes suggestions sont des études qui pourraient donner suite aux travaux de recherche présentés dans ce chapitre.

Discussion et conclusion

Bilan général

Les états de gap (ou pièges) pourtant très étudiés dans les photodiodes à base de silicium amorphe avaient été très peu étudiés dans les photodiodes organiques (OPD) avant 2010, année durant laquelle Street *et al* ont mis en évidence leur présence dans les polymères π conjugués et leur caractère recombinant aux interfaces de l'hétérojonction volumique [Street 2010b]. Ces travaux ont ainsi ouvert la voie à l'étude approfondie de ces états de gap et notamment de leur impact sur les performances des photodiodes organiques. L'objectif de cette thèse, qui a débuté en 2011, soit un an après les travaux de Street *et al*, était d'étudier les états de gap comme le mécanisme de pertes électriques dominant dans les photodiodes organiques et de comprendre leur effet sur les performances électro-optiques.

La démarche adoptée consistait à fabriquer systématiquement des dispositifs spécifiques, à les caractériser électro-optiquement, puis à les modéliser. Deux études distinctes ont ainsi été menées, correspondant aux deux types de pièges dans les polymères π conjugués. Dans un premier temps, des photodiodes à base de P3HT:PC₆₀BM (poly 3-hexylthiophène, P3HT avec du [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PC₆₀BM) ont été fabriquées dans le but d'étudier l'impact de la morphologie de l'hétérojonction volumique sur les états de queues de bande présents dans le polymère. Puis dans un second temps, des photodiodes semi-transparentes constituées de polymères amorphes ont été fabriquées pour étudier les différences de performances suivant le côté d'éclairement de la photodiode, mettant en évidence le rôle critique des pièges profonds de type accepteurs.

Les principes de base de la compréhension physique de la photodiode organique ont été présentés au début de ce manuscrit. A l'aide d'un modèle basé sur le transport unidimensionnel en dérive diffusion des porteurs et couplé à un modèle optique basé sur le formalisme des matrices de transfert, nous avons rappelé le rôle prédominant des contacts dans les caractéristiques courant-tension de la photodiode. Nous avons par ailleurs étudié les paramètres d'optimisation des performances de la photodiode organique tels que le type d'architecture de la photodiode, l'épaisseur de la couche active ou encore les travaux de sortie des contacts.

Cette approche a été étendue à l'étude expérimentale des caractéristiques courant-tension ainsi que des efficacités quantiques d'OPD à base de P3HT:PC₆₀BM. **Or, même en prenant en compte le modèle d'Onsager Braun, qui décrit la dissociation des polarons à l'interface de l'hétérojonction volumique, ainsi que les recombinaisons de type Langevin (mécanisme bimoléculaire) dans le modèle, les caractéristiques théoriques et expérimentales différaient fortement.** Les courbes simulées surestimaient typiquement d'un facteur 8 l'efficacité quantique de la photodiode,

le courant d'obscurité en régime inverse était quant à lui, sous estimé de plusieurs décades et la dépendance en champ électrique du photocourant était absente des simulations, contrairement aux mesures expérimentales. Grâce à la compréhension physique du dispositif et à l'aide de simulations numériques, nous avons donc pu souligner le décalage entre le modèle théorique et les mesures expérimentales.

Ce décalage mettait en avant l'absence, dans le modèle, d'un mécanisme de pertes électriques à l'origine de la dégradation des performances des photodiodes organiques. **Nous avons alors suggéré l'hypothèse que les recombinaisons induites par les états de gap étaient le mécanisme de pertes dominant dans les photodiodes organiques. Ces recombinaisons assistées par pièges dégradent fortement les performances des OPD, ce que nous avons pu confirmer dans la suite du manuscrit, et à illustrer dans plusieurs cas de figure.**

Une bibliographie sur les états de gap, incluant le domaine du silicium amorphe, a montré que deux types de pièges prédominent : les queues de bande, caractérisées par une distribution exponentielle décroissante d'états de gap à partir des bandes de transport et s'étendant jusqu'au milieu du gap, et les distributions de pièges profonds situées au milieu du gap. Dans un premier temps, les queues de bande, dont l'origine est le désordre des chaînes de polymères dans l'hétérojonction volumique, ont été étudiées de façon approfondie. Des études théoriques avaient montré au préalable que ces états de queues de bande étaient également une caractéristique des polymères semi-cristallins [Rivnay 2011]. Ils auraient pour origine le désordre structurel de l'empilement des orbitales π . Le P3HT étant un polymère semi-cristallin très largement étudié dans la littérature, des photodiodes à base de P3HT:PC₆₀BM ont été fabriquées et caractérisées. Avant ces travaux, il était souvent évoqué que l'amélioration des performances des photodiodes organiques à base de P3HT:PC₆₀BM, grâce à l'introduction d'un recuit thermique de la couche active, était liée à une cristallisation des zones amorphes de la couche active et donc à une augmentation de la mobilité des porteurs. En utilisant un additif dans la préparation de la couche active, **nous avons montré que les performances des photodiodes fabriquées s'amélioraient avec le recuit thermique, alors que les mobilités des porteurs restaient, quant à elle, inchangées.**

À l'aide de mesures en réponse spectrale, la présence et l'évolution des queues de bande ont été caractérisées tout au long du recuit thermique. De même, les recombinaisons assistées par pièges ayant lieu à l'interface de l'hétérojonction volumique, des caractérisations morphologiques du mélange P3HT:PC₆₀BM par AFM (microscope à force atomique) et XRD (diffraction de rayons X) au cours du recuit thermique ont été réalisées. En prenant en compte l'évolution des queues de bande et de la taille moyenne des domaines de P3HT et de fullerènes dans le modèle, les caractéristiques expérimentales sous lumière et l'évolution de l'amplitude du courant d'obscurité en régime inverse ont été correctement simulées. Cependant, la dépendance exponentielle du courant d'obscurité en régime inverse avec le champ électrique, observé sur les courbes expérimentales, n'a pas été prédite par le modèle de Shockley Read Hall (SRH). **Le modèle de génération thermique a donc été modifié en prenant en compte l'émission par effet tunnel des charges piégées dans les états de gap. Ce mécanisme supplémentaire a donné lieu à**

une meilleure estimation de la dépendance en champ électrique des courants d'obscurité en régime inverse. Nous avons alors supposé que la déviation du modèle était liée au transport par sauts des charges dans les polymères π conjugués.

Ainsi, nous avons montré que l'amélioration des performances de la photodiode à base de P3HT:PC₆₀BM dans l'obscurité et sous lumière, au cours du recuit thermique de la couche active, est liée à une réorganisation énergétique des queues de bande et donc à une diminution du taux de recombinaisons assistées par pièges. De plus, des mesures de spectroscopie en photoémission ultraviolet (UPS) ont permis d'identifier directement la queue de bande majoritaire au voisinage de la HOMO du P3HT et ont confirmé l'hypothèse d'une telle réorganisation énergétique au cours du recuit thermique.

Le dernier chapitre a porté sur la mise en évidence et la compréhension des pièges profonds dans les polymères amorphes. Ces états de gap, contrairement aux queues de bande, ne sont pas accessibles directement par les techniques utilisées précédemment (réponse spectrale ou UPS). Ceci étant, leur présence a été révélée par l'étude de la dissymétrie d'EQE observée sur des photodiodes semi-transparentes selon le côté d'éclairement. **Nous avons montré que cette dissymétrie d'EQE, qui est réduite avec le champ électrique (polarisation et épaisseur de couche active), a pour origine les pièges profonds de type accepteurs. Ces pièges, lorsqu'ils sont occupés, rayonnent un champ électrique qui conduit à une courbure du potentiel et donc à une non uniformité du champ électrique dans la couche active. Cette dissymétrie de champ électrique a deux conséquences : une dissymétrie de rendement de collection dans la photodiode et une dissymétrie du taux de recombinaisons assistées par pièges.**

Par ailleurs, nous avons établi que le dopage de type P est également en mesure d'expliquer en partie une telle dissymétrie d'EQE. Cependant, les pièges profonds de type accepteurs et le dopage de type P ont été discriminés par leur impact sur l'amplitude de la dissymétrie d'EQE. Au delà d'une concentration seuil en dopage, le ratio d'EQE sature tandis que dans le cas de pièges profonds accepteurs, le ratio d'EQE ne sature pas à cause du taux de recombinaisons qui est amplifié dans la zone de faible champ électrique (au voisinage de l'électrode collectrice de trous (HCL)). À la fin de cette étude, nous avons étudié les différentes sources possibles de pièges accepteurs : les résidus de catalyseurs métalliques (étain et palladium) issus de la synthèse du polymère ainsi que la photo-oxydation du polymère par la présence combinée d'oxygène et de lumière, sont les deux hypothèses qui ont été envisagées. La présence d'oxygène dans la couche active a été mise en évidence par l'étude de la conductivité du polymère (dopage en oxygène), par l'identification sur des spectres FTIR des groupements hydroxyles et carbonyles après exposition de la couche active à la lumière et à l'air, et enfin par la variation de concentrations de pièges profonds accepteurs dans le gap de la couche active suivant les conditions de fabrication et d'encapsulation de la photodiode.

Différents leviers pour réduire ces pièges profonds ont été identifiés. Un compromis est à trouver sur l'épaisseur de couche active entre quantité de pièges profonds et efficacité d'absorption du flux lumineux. Nous avons montré que l'environnement de fabrication et

d'encapsulation de la photodiode organique à travers la présence d'oxygène est un paramètre fondamental à prendre en compte. L'exposition à l'air des cellules doit être limitée afin de minimiser la présence d'oxygène dans la couche active.

La recherche de polymères plus stables à l'air, l'étude de la passivation des pièges accepteurs par des dopants de type N ou l'optimisation de la morphologie de l'hétérojonction volumique afin de réduire la cinétique de dégradation des performances des photodiodes organiques liées à la photo-oxydation du polymère, sont différentes directions à poursuivre et à approfondir.

Discussion et analyse critique

À la suite de ce bilan général, différents points sont soulevés par les études qui ont été décrites auparavant. Ces points pourraient donner lieu à de futures études sur ces états de gap.

Dans le chapitre sur l'analyse des queues de bande, la caractérisation morphologique de l'hétérojonction volumique dans le but de déterminer la taille moyenne des fibrilles de P3HT a été réalisée en combinant une caractérisation de surface par AFM et une caractérisation en profondeur par diffraction de rayons X. Cette analyse a été justifiée par l'absence d'insertion de fullerènes dans les domaines de P3HT (ratio optimal de polymère:fullerène à 1:1) et le caractère lamellaire du polymère. **Leur utilisation est cependant limitée à l'analyse de polymères cristallins uniquement.**

En ce qui concerne les polymères amorphes, la caractérisation morphologique du mélange donneur:accepteur par la technique de TOF SIMS (mesure de temps de vol couplée à un spectromètre de masse) a été initiée. Le TOF SIMS a l'avantage d'analyser directement les éléments chimiques. Cette technique consiste à abraser la surface d'une couche, à l'aide d'un jet d'ions électropositifs à base de césium ou d'argon, tout en analysant les éléments chimiques qui y sont arrachés. La résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre et de 100 nanomètres dans le plan d'abrasion. Une collaboration portant sur l'analyse tri-dimensionnelle de la composition du mélange polymère:fullerène avec une équipe du CEA LETI [Terlier 2014] a été menée durant deux années mais il est difficile à ce jour de distinguer les domaines de polymères des domaines de fullerènes à cause de la finesse de la morphologie de l'hétérojonction volumique. Dans la littérature une telle analyse a déjà été présentée [van Duren 2004] mais les conclusions étaient similaires aux nôtres. L'analyse TOF-SIMS qui est une mesure rapide (temps d'abrasion d'une couche de 300 nm et d'une surface de $10 \mu\text{m}^2$ réalisée en moins d'une minute) et statistique (analyse tri-dimensionnelle) des couches actives permettra à terme d'améliorer la compréhension de l'impact de la morphologie sur les performances des photodiodes organiques. Une alternative au TOF-SIMS serait d'analyser par mesure TEM les échantillons même si la préparation des échantillons est notoirement délicate.

La caractérisation des pièges par les techniques de réponse spectrale ou d'UPS, n'a pas été couplée avec d'autres analyses spectroscopiques telles que la spectroscopie d'impédance, la DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) ou la TSC (Thermally Stimulated

Current) comme cela a été mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit. Ces techniques ont été bien établies dans le domaine des semiconducteurs inorganiques mais l'analyse des spectres reste à approfondir dans le domaine des semiconducteurs organiques : sans cet approfondissement, l'analyse peut être erronée. Nous rappelons en exemple l'analyse Mott-Schottky qui a été appliquée parfois à tort dans les OPD car l'hypothèse de diffusion de porteurs des contacts dans le volume du semiconducteur organique n'avait jamais été envisagée [Mingebach 2011, Nigam 2013, Kirchartz 2012a].

Par ailleurs, les caractérisations de la capacité et des facteurs d'idéalité en lumière ayant été développées qu'à la fin de la thèse, ces deux techniques n'ont pas pu être appliquées à l'étude des queues de bande. Nous suggérons qu'une étude approfondie de ces deux paramètres sur l'étude des queues de bande serait à envisager.

Une ouverture de ce travail serait d'étudier les polymères à faible gap optique qui absorbent dans le proche infra-rouge. Leur intérêt est grandissant dans les photodiodes organiques pour l'imagerie en proche infrarouge, comme expliqué en introduction de ce manuscrit de thèse. Dans la mesure où les états de gap sont soit présents dans les polymères sous la forme de queues de bande, soit sous la forme de pièges profonds, les deux études de ce manuscrit sont très certainement applicables pour les polymères à plus faible gap. Cependant le gap plus faible pourrait conduire à une augmentation du courant de génération thermique en régime inverse dans l'obscurité et à une augmentation des pièges en milieu de gap par une plus court extension des queues de bande dans le gap.

Une seconde ouverture de ce manuscrit serait d'étudier le fonctionnement temporel de la photodiode organique maintenant que les caractéristiques statiques ont été bien comprises. En effet, une étude récente [Popescu 2013] a montré que la fréquence de coupure de ces photodiodes sous faible éclaircissement est un indicateur de la concentration d'états de gap localisés à l'interface métal-semiconducteur. La spectroscopie d'impédance pour l'étude des états de gap serait notamment à envisager.

1 Bibliographie des imageurs organiques

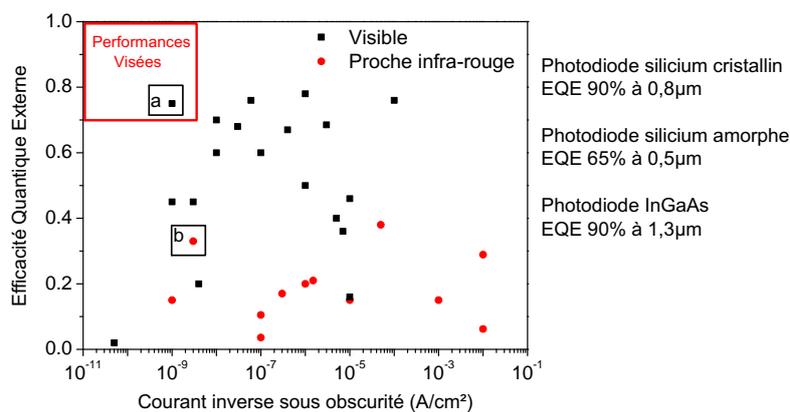


FIGURE 66 – Graphique résumant les différentes publications des travaux sur les photodiodes organiques dans le domaine visible et le domaine proche infra-rouge. Les publications sont représentées en abscisse par le courant inverse sous obscurité et en ordonnée l’efficacité quantique externe au pic d’absorption du polymère.

Dans certaines publications, EQE et courant inverse sous obscurité ne sont pas donnés à la même polarisation ce qui n’est pas très rigoureux d’un point de vue de l’application.

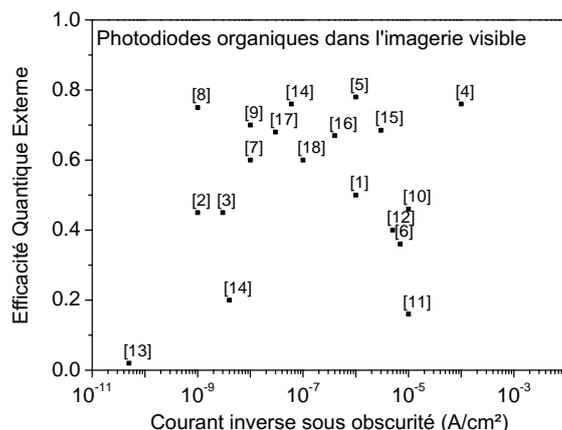


FIGURE 67 – Graphique résumant les différentes publications des travaux sur les photodiodes organiques dans le domaine de l’imagerie visible. Les références sont reportées en tableau 2

Numéro	Courant d'obscurité A/cm ²	EQE	Année	Référence
1	1E-6	0,5	1994	[Yu 1994]
2	1E-9	0,45	1999	[Yu 1999]
3	3E-9	0,45	2001	[Fan 2001]
4	1E-4	0,76	2002	[Schilinsky 2002]
5	1E-6	0,78	2004	[Schilinsky 2004]
6	7E-6	0,36	2007	[Punke 2007]
7	1E-8	0,6	2007	[Tedde 2007]
8	1E-9	0,75	2008	[Ng 2008]
9	1E-8	0,7	2008	[Ramuz 2008]
10	1E-5	0,46	2008	[Keivanidis 2008]
11	1E-5	0,16	2008	[Keivanidis 2008]
12	5E-6	0,4	2008	[Agostinelli 2008a]
13	5E-11	0,02	2001	[Street 2001]
14	6E-8	0,76	2009	[Tedde 2009]
15	4E-9	0,2	2009	[Keivanidis 2009]
16	3E-6	0,69	2011	[Lilliu 2011]
17	4E-7	0,67	2012	[Valouch 2012]
18	3E-8	0,68	2012	[Valouch 2012]
19	1E-7	0,6	2013	[Gelinck 2013]

TABLE 2 – Tableau résumant les publications des photodiodes organiques dans l'imagerie visible

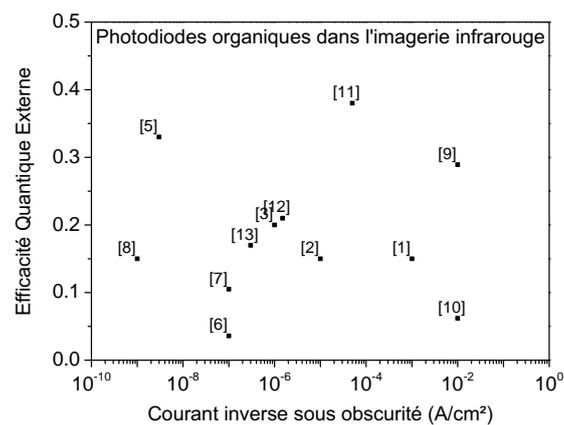


FIGURE 68 – Graphique résumant les différentes publications des travaux sur les photodiodes organiques dans le domaine de l'imagerie infra-rouge. Les références sont reportées en tableau 3

2. Analyse du bruit des photodétecteurs

Numéro	Longueur d'onde nm	Courant d'obscurité A/cm ²	EQE	Année	Référence
1	1064	1E-3	0,15	2009	[Campbell 2009]
2	1120	1E-5	0,15	2009	[Rauch 2009]
3	1100	1E-6	0,20	2009	[Gong 2009]
4	775	–	0,15	2010	[Koppe 2010]
5	800	3E-9	0,33	2010	[Gong 2010]
6	1130	1E-7	0,04	2011	[Zimmerman 2011]
7	1400	1E-7	0,11	2010	[Zimmerman 2010]
8	700	1E-9	0,15	2011	[Binda 2011]
9	1000	1E-2	0,29	2011	[Chen 2011]
10	1100	1E-2	0,06	2011	[Chen 2011]
11	750	5E-5	0,38	2012	[Liu 2012]
12	800	1E-6	0,20	2014	[Li 2014]
13	800	3E-7	0,17	2013	[Hu 2013]

TABLE 3 – Tableau résumant les publications des photodiodes organiques dans l'imagerie infra-rouge

2 Analyse du bruit des photodétecteurs

En régime statique, le seuil de détection d'une photodiode est fixé par son niveau de courant sous obscurité en régime inverse. En régime dynamique, les photodiodes peuvent être en plus affectées par le *bruit électronique* [Street 2000]. Ce dernier fixe en dynamique le seuil de sensibilité d'une photodiode à un signal optique modulé.

Il existe 3 contributions principales au bruit dans les photodiodes :

1. Bruit quantique (ou *shot noise*).
2. Bruit thermique (ou *Johnson noise*).
3. Bruit de scintillation (ou *Flicker noise*).

Le bruit quantique est considéré comme la source de bruit principale dans les photodiodes organiques [Gong 2009]. Son origine physique est la fluctuation aléatoire des charges en mouvement dans un semiconducteur à cause de la nature discrète des charges.

Le bruit thermique a pour origine la nature Brownienne des charges, c'est à dire le mouvement aléatoire des charges dans un matériaux en équilibre thermique.

Le bruit de scintillation ou bruit $1/f$ est une source de bruit dont la densité spectrale a une dépendance temporelle. L'origine physique de ce bruit peut notamment provenir des impuretés ou défauts de gap dans le semiconducteur.

Une figure de mérite couramment utilisée dans les photodiodes pour quantifier le seuil de détection à un signal optique modulé est la puissance équivalente de bruit (Noise Equivalent Power ou NEP).

$$NEP = \frac{P_{opt} I_{bruit}}{I_{ph}} \quad (5)$$

Avec P_{opt} la puissance en Watt du flux lumineux incident, I_{bruit} le courant de bruit électronique mesuré sur le détecteur (A/\sqrt{Hz}), I_{ph} le photocourant mesuré sous flux lumineux en ampère. L'unité du NEP est donnée en A/\sqrt{Hz} .

La détectivité spécifique D^* est l'inverse du NEP normalisée par la surface de la photodiode et par la bande passante électrique.

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot B}}{NEP} \quad (6)$$

Avec A la surface du photodétecteur (cm^2) et B la bande passante (Hz). L'unité est le Jones ou $cm\sqrt{Hz}/W$.

Dans le cas où le bruit électronique est limité par le bruit quantique dont l'origine est le courant sous obscurité en régime inverse, D^* peut être simplifiée par :

$$D^* = \frac{I_{ph}}{P_{opt}\sqrt{2qI_{obs}}} \quad (7)$$

3 Impact du travail de sortie des contacts sur l'efficacité des cellules solaires organiques

Le travail de sortie de la cathode a été modulé tout en gardant le travail de sortie de l'anode constant à exactement $E_g/4$ en dessous du niveau de Fermi. L'impact de la variation du travail de sortie est étudié sous éclairage.

Sous éclairage, on montre tout d'abord que l'augmentation de la différence de travail de sortie entre la cathode et le niveau de Fermi du semiconducteur conduit à une augmentation du rendement de la cellule grâce à une augmentation linéaire de la tension de circuit ouvert alors que le courant de court-circuit est faiblement impacté. Ces résultats sont résumés figure 69. On note la saturation du V_{CO} lorsque le travail de sortie se rapproche de la LUMO du méta-matériaux.

3. Impact du travail de sortie des contacts sur l'efficacité des cellules solaires organiques

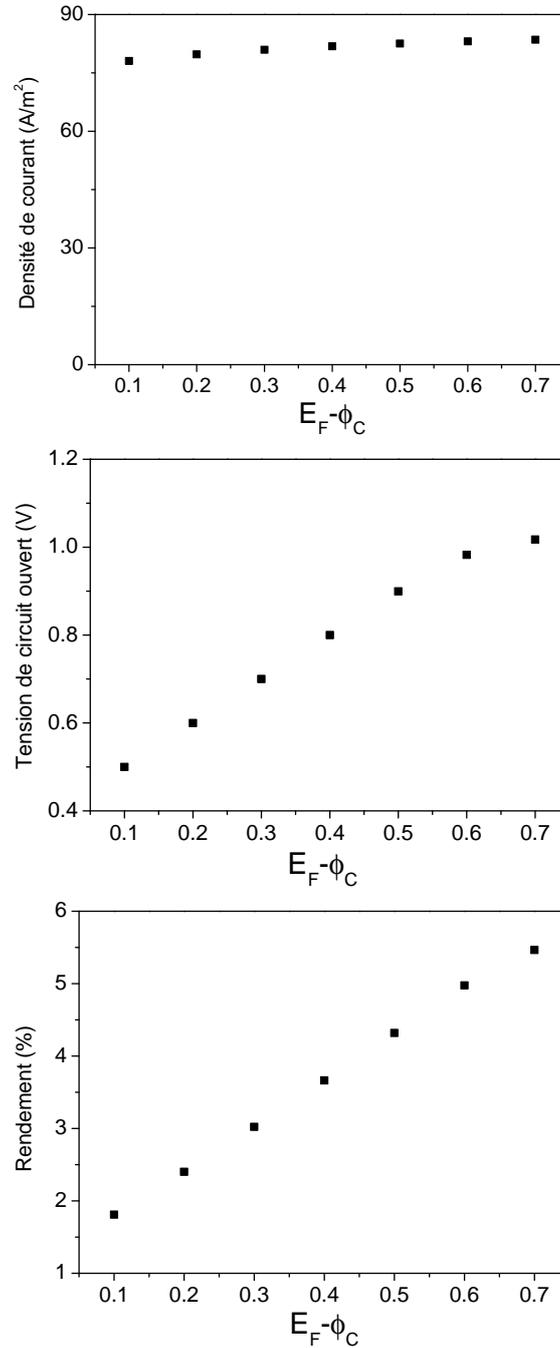


FIGURE 69 – Simulation numérique de l'impact de la variation du travail de sortie de la cathode par rapport au niveau de Fermi du semiconducteur sur la densité de courant en court circuit, la tension de circuit ouvert et le rendement d'une cellule en P3HT:PC₆₀BM. L'éclairement est fixé à AM 1.5. L'épaisseur de la couche active a été fixée à 150 nm et $\Delta\Phi_2=0,4$ eV pour l'anode. Les autres paramètres de simulation sont les mêmes qu'en figure 1.35

Bibliographie

- [Abdollahi 2011] Yadollah Abdollahi, Abdul Halim Abdullah, Zulkarnain Zainal et Nor Azah Yusof. *Photodegradation of p-cresol by Zinc Oxide under Visible Light*. *Int. J. Appl. Sci. Technol*, vol. 1, 2011. (Cité en page 154.)
- [Abdou 1993] Mohamed SA Abdou et Steven Holdcroft. *Mechanisms of photodegradation of poly (3-alkylthiophenes) in solution*. *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pages 2954–2962, 1993. (Cité en pages 171 et 172.)
- [Abdou 1997] Mohamed SA Abdou, Francesco P Orfino, Yongkeun Son et Steven Holdcroft. *Interaction of oxygen with conjugated polymers : charge transfer complex formation with poly (3-alkylthiophenes)*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 19, pages 4518–4524, 1997. (Cité en pages 166 et 167.)
- [Agostinelli 2008a] T Agostinelli, M Caironi, D Natali, M Sampietro, G Dassa, EV Canesi, C Bertarelli, G Zerbi, J Cabanillas-Gonzalez, S De Silvestri et al. *A planar organic near infrared light detector based on bulk heterojunction of a heteroquarter-phenoquinone and poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene]*. *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 11, pages 114508–114508, 2008. (Cité en page 200.)
- [Agostinelli 2008b] T Agostinelli, M Campoy-Quiles, JC Blakesley, R Speller, DDC Bradley et J Nelson. *A polymer/fullerene based photodetector with extremely low dark current for x-ray medical imaging applications*. *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 20, pages 203305–203305, 2008. (Cité en page 91.)
- [Altazin 2011a] S Altazin, R Clerc, R Gwoziecki, G Pananakakis, G Ghibaudo et C Serbutoviez. *Analytical modeling of organic solar cells and photodiodes*. *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 14, page 143301, 2011. (Cité en pages 38 et 39.)
- [Altazin 2011b] Stephane Altazin. *Caractérisation et modélisation de la diode organique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011. (Cité en pages 37 et 41.)
- [Baeg 2013] Kang-Jun Baeg, Maddalena Binda, Dario Natali, Mario Caironi et Yong-Young Noh. *Organic light detectors : photodiodes and phototransistors*. *Advanced Materials*, vol. 25, no. 31, pages 4267–4295, 2013. (Cité en page 90.)
- [Ballantyne 2008] Amy M Ballantyne, Lichun Chen, Justin Dane, Thomas Hammant, Felix M Braun, Martin Heeney, Warren Duffy, Iain McCulloch, Donal DC Bradley et Jenny Nelson. *The Effect of Poly (3-hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer : Fullerene Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 16, pages 2373–2380, 2008. (Cité en page 68.)
- [Bao 1996] Zhenan Bao, Ananth Dodabalapur et Andrew J Lovinger. *Soluble and processable regioregular poly (3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*. *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 26, pages 4108–4110, 1996. (Cité en page 9.)

- [Bässler 1993] H Bässler. *Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study*. *physica status solidi (b)*, vol. 175, no. 1, pages 15–56, 1993. (Cité en pages 3, 4, 5 et 67.)
- [Beiley 2011] Zach M Beiley, Eric T Hoke, Rodrigo Noriega, Javier Dacu a, George F Burkhard, Jonathan A Bartelt, Alberto Salleo, Michael F Toney et Michael D McGehee. *Morphology-Dependent Trap Formation in High Performance Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pages 954–962, 2011. (Cité en pages 59 et 98.)
- [Binda 2011] M Binda, A Iacchetti, D Natali, L Beverina, M Sassi et M Sampietro. *High detectivity squaraine-based near infrared photodetector with nA/cm² dark current*. *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 7, page 073303, 2011. (Cité en page 201.)
- [Bisquert 2008] Juan Bisquert, Germ  Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Michele Sessolo, Alejandra Soriano et Henk J Bolink. *Band unpinning and photovoltaic model for P3HT : PCBM organic bulk heterojunctions under illumination*. *Chemical Physics Letters*, vol. 465, no. 1, pages 57–62, 2008. (Cité en pages 34, 35 et 139.)
- [Blouin 2007] Nicolas Blouin, Alexandre Michaud et Mario Leclerc. *A low-bandgap poly (2, 7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells*. *Advanced Materials*, vol. 19, no. 17, pages 2295–2300, 2007. (Cité en pages 9 et 130.)
- [Boix 2009] Pablo P Boix, Germ  Garcia-Belmonte, Udane Mu ecas, Marios Neophytou, Christoph Waldauf et Roberto Pacios. *Determination of gap defect states in organic bulk heterojunction solar cells from capacitance measurements*. *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, page 233302, 2009. (Cité en page 139.)
- [B ttiger 2012] Arvid PL B ttiger, Mikkel Jørgensen, Andreas Menzel, Frederik C Krebs et Jens W Andreasen. *High-throughput roll-to-roll X-ray characterization of polymer solar cell active layers*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 42, pages 22501–22509, 2012. (Cité en page 14.)
- [Brabec 2001] Christoph J Brabec, Antonio Cravino, Dieter Meissner, N Serdar Sariciftci, Thomas Fromherz, Minze T Rispens, Luis Sanchez et Jan C Hummelen. *Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 5, pages 374–380, 2001. (Cité en page 47.)
- [Brabec 2008] Christoph J Brabec et James R Durrant. *Solution-processed organic solar cells*. *MRS bulletin*, vol. 33, no. 07, pages 670–675, 2008. (Cité en page 18.)
- [Braun 1984] Charles L Braun. *Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production*. *The Journal of chemical physics*, vol. 80, no. 9, pages 4157–4161, 1984. (Cité en page 8.)
- [Brédas 2002] Jean-Luc Brédas, Jean Philippe Calbert, DA da Silva Filho et Jérôme Cornil. *Organic semiconductors : A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 9, pages 5804–5809, 2002. (Cité en page 4.)
- [Br tting 2001] Wolfgang Br tting, Stefan Berleb et Anton G M ckl. *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*. *Organic electronics*, vol. 2, no. 1, pages 1–36, 2001. (Cité en page 5.)

Bibliographie

- [Burroughes 1990] JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, RN Marks, K Mackay, RH Friend, PL Burns et AB Holmes. *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. *nature*, vol. 347, no. 6293, pages 539–541, 1990. (Cité en page 3.)
- [Bussolotti 2013] Fabio Bussolotti, Satoshi Kera, Kazuhiro Kudo, Antoine Kahn et Nobuo Ueno. *Gap states in Pentacene Thin Film Induced by Inert Gas Exposure*. *Physical review letters*, vol. 110, no. 26, page 267602, 2013. (Cité en pages 65 et 104.)
- [Campbell 2009] Ian H Campbell et Brian K Crone. *A near infrared organic photodiode with gain at low bias voltage*. *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 26, pages 263302–263302, 2009. (Cité en page 201.)
- [Campoy-Quiles 2008] Mariano Campoy-Quiles, Toby Ferenczi, Tiziano Agostinelli, Pablo G Etchegoin, Youngkyoo Kim, Thomas D Anthopoulos, Paul N Stavrinou, Donal DC Bradley et Jenny Nelson. *Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer : fullerene solar cell blends*. *Nature materials*, vol. 7, no. 2, pages 158–164, 2008. (Cité en pages 76, 90 et 121.)
- [Carr 2013] John A Carr et Sumit Chaudhary. *The identification, characterization and mitigation of defect states in organic photovoltaic devices : a review and outlook*. *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 12, pages 3414–3438, 2013. (Cité en page 62.)
- [Cates 2009] Nichole C Cates, Roman Gysel, Zach Beiley, Chad E Miller, Michael F Toney, Martin Heeney, Iain McCulloch et Michael D McGehee. *Tuning the properties of polymer bulk heterojunction solar cells by adjusting fullerene size to control intercalation*. *Nano letters*, vol. 9, no. 12, pages 4153–4157, 2009. (Cité en page 191.)
- [Cates 2010] Nichole C Cates, Roman Gysel, Jeremy EP Dahl, Alan Sellinger et Michael D McGehee. *Effects of intercalation on the hole mobility of amorphous semiconducting polymer blends*. *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 11, pages 3543–3548, 2010. (Cité en page 15.)
- [Chen 2009] Hsiang-Yu Chen, Hoichang Yang, Guanwen Yang, Srinivas Sista, Ruben Zaydoyan, Gang Li et Yang Yang. *Fast-grown interpenetrating network in poly (3-hexylthiophene) : methanofullerenes solar cells processed with additive*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 18, pages 7946–7953, 2009. (Cité en page 14.)
- [Chen 2010] Dian Chen, Atsuhiko Nakahara, Dongguang Wei, Dennis Nordlund et Thomas P Russell. *P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics : correlating efficiency and morphology*. *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pages 561–567, 2010. (Cité en page 102.)
- [Chen 2011] En-Chen Chen, Shin-Rong Tseng, Yu-Chiang Chao, Hsin-Fei Meng, Chih-Feng Wang, Wen-Chang Chen, Chian-Shu Hsu et Sheng-Fu Horng. *Polymer infrared photo-detector with high sensitivity up to 1100nm*. *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 15, pages 1618–1622, 2011. (Cité en page 201.)
- [Chen 2012a] Chun-Chao Chen, Letian Dou, Rui Zhu, Choong-Heui Chung, Tze-Bin Song, Yue Bing Zheng, Steve Hawks, Gang Li, Paul S Weiss et Yang Yang. *Visibly*

- transparent polymer solar cells produced by solution processing*. *Acs Nano*, vol. 6, no. 8, pages 7185–7190, 2012. (Cité en pages 132, 133 et 185.)
- [Chen 2012b] Kung-Shih Chen, José-Francisco Salinas, Hin-Lap Yip, Lijun Huo, Jianhui Hou et Alex K-Y Jen. *Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications*. *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pages 9551–9557, 2012. (Cité en page 132.)
- [Chiang 1977] C K_ Chiang, CR Fincher Jr, YW Park, AJ Heeger, H Shirakawa, EJ Louis, SC Gau et Alan G MacDiarmid. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 17, page 1098, 1977. (Cité en page 3.)
- [Chirvase 2004] D Chirvase, J Parisi, JC Hummelen et V Dyakonov. *Influence of nano-morphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites*. *Nanotechnology*, vol. 15, no. 9, page 1317, 2004. (Cité en page 90.)
- [Chua 2005] Lay-Lay Chua, Jana Zaumseil, Jui-Fen Chang, Eric C-W Ou, Peter K-H Ho, Henning Sirringhaus et Richard H Friend. *General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors*. *Nature*, vol. 434, no. 7030, pages 194–199, 2005. (Cité en page 22.)
- [Colsmann 2012] Alexander Colsmann, Manuel Reinhard, Tae-Hyuk Kwon, Christian Kayser, Felix Nickel, Jens Czolk, Uli Lemmer, Noel Clark, Jacek Jasieniak, Andrew B Holmes et al. *Inverted semi-transparent organic solar cells with spray coated, surfactant free polymer top-electrodes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pages 118–123, 2012. (Cité en page 132.)
- [Cowan 2011a] Sarah R Cowan, Wei Lin Leong, Natalie Banerji, Gilles Dennler et Alan J Heeger. *Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solar Cells : Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC84BM Traps in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 16, pages 3083–3092, 2011. (Cité en page 50.)
- [Cowan 2011b] Sarah R Cowan, RA Street, Shinuk Cho et AJ Heeger. *Transient photoconductivity in polymer bulk heterojunction solar cells : Competition between sweep-out and recombination*. *Physical Review B*, vol. 83, no. 3, page 035205, 2011. (Cité en page 67.)
- [Cumpston 1995] Brian H Cumpston et Klavs F Jensen. *Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices*. *Synthetic Metals*, vol. 73, no. 3, pages 195–199, 1995. (Cité en page 191.)
- [Daami 2012] Anis Daami, Jérôme Vaillant, Romain Gwoziecki et Christophe Serbutoviez. *A complete SPICE subcircuit-based model library for organic photodiodes*. *Solid-State Electronics*, vol. 75, pages 81–85, 2012. (Cité en page 23.)
- [Dai 2013] An Dai, Yinhua Zhou, Andrew L Shu, Swagat K Mohapatra, He Wang, Canek Fuentes-Hernandez, Yadong Zhang, Stephen Barlow, Yueh-Lin Loo, Seth R Marder, Bernard Kippelen et Antoine Kahn. *Enhanced Charge-Carrier Injection*

Bibliographie

- and Collection Via Lamination of Doped Polymer Layers p-Doped with a Solution-Processible Molybdenum Complex.* *Advanced Functional Materials*, 2013. (Cité en page 51.)
- [Dante 2008] Mark Dante, Jeffrey Peet et Thuc-Quyen Nguyen. *Nanoscale charge transport and internal structure of bulk heterojunction conjugated polymer/fullerene solar cells by scanning probe microscopy.* *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 18, pages 7241–7249, 2008. (Cité en pages 79 et 81.)
- [De Boer 2004] RWI De Boer, M Jochemsen, TM Klapwijk, AF Morpurgo, J Niemax, AK Tripathi et J Pflaum. *Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals : A comparative study.* *Journal of applied physics*, vol. 95, no. 3, pages 1196–1202, 2004. (Cité en page 88.)
- [De Jong 2000] MP De Jong, LJ Van Ijzendoorn et MJA De Voigt. *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes.* *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 14, pages 2255–2257, 2000. (Cité en page 21.)
- [De 2009] Sukanta De, Thomas M Higgins, Philip E Lyons, Evelyn M Doherty, Peter N Nirmalraj, Werner J Blau, John J Boland et Jonathan N Coleman. *Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films : extremely high DC to optical conductivity ratios.* *ACS nano*, vol. 3, no. 7, pages 1767–1774, 2009. (Cité en page 26.)
- [Deibel 2008] Carsten Deibel, Alexander Wagenpfahl et Vladimir Dyakonov. *Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells.* *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 2, no. 4, pages 175–177, 2008. (Cité en page 59.)
- [Deibel 2010] Carsten Deibel et Alexander Wagenpfahl. *Comment on 'Interface state recombination in organic solar cells'.* *Physical Review B*, vol. 82, no. 20, page 207301, 2010. (Cité en page 55.)
- [Deschler 2011] Felix Deschler, Enrico Da Como, Thomas Limmer, Raphael Tautz, Tillmann Godde, Manfred Bayer, Elizabeth von Hauff, Seyfullah Yilmaz, Sybille Al-lard, Ullrich Scherf et al. *Reduced charge transfer exciton recombination in organic semiconductor heterojunctions by molecular doping.* *Physical review letters*, vol. 107, no. 12, page 127402, 2011. (Cité en pages 51 et 161.)
- [Dibb 2013] George FA Dibb, Mathis-Andreas Muth, Thomas Kirchartz, Sebastian Engmann, Harald Hoppe, Gerhard Gobsch, Mukundan Thelakkat, Nicolas Blouin, Steve Tierney, Miguel Carrasco-Orozco et al. *Influence of doping on charge carrier collection in normal and inverted geometry polymer-fullerene solar cells.* *Scientific Reports*, vol. 3, pages 1–7, 2013. (Cité en pages 133, 138, 147, 162 et 179.)
- [Dou 2013] Letian Dou, Jingbi You, Ziruo Hong, Zheng Xu, Gang Li, Robert A Street et Yang Yang. *25th Anniversary Article : A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research.* *Advanced Materials*, vol. 25, no. 46, pages 6642–6671, 2013. (Cité en pages 9, 10, 11, 13, 58 et 60.)

- [Fan 2001] Q. Fan, B. Mcquillin et A. B. Seddon. *A blue-green light sensitive photodiode made from sol-gel processed material and a polymer*. Journal of Materials Science Letters, vol. 20, pages 1077–1079, 2001. (Cité en page 200.)
- [Forrest 1997] Stephen R Forrest. *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chemical Reviews, vol. 97, no. 6, pages 1793–1896, 1997. (Cité en page 7.)
- [Garcia-Belmonte 2008] Germ  Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Eva M Barea, Juan Bisquert, Irati Ugarte et Roberto Pacios. *Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy*. Organic Electronics, vol. 9, no. 5, pages 847–851, 2008. (Cité en pages 34, 35 et 139.)
- [Garcia-Belmonte 2010] Germ  Garcia-Belmonte, Pablo P Boix, Juan Bisquert, Michele Sessolo et Henk J Bolink. *Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT : PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, no. 2, pages 366–375, 2010. (Cité en pages 34 et 139.)
- [Gelinck 2013] Gerwin H Gelinck, Abhishek Kumar, Date Moet, Jan-Laurens van der Steen, Umar Shafique, Pawel E Malinowski, Kris Myny, Barry P Rand, Matthias Simon, Walter R tten et al. *X-ray imager using solution processed organic transistor arrays and bulk heterojunction photodiodes on thin, flexible plastic substrate*. Organic Electronics, vol. 14, no. 10, pages 2602–2609, 2013. (Cité en pages 131 et 200.)
- [Giebink 2010a] Noel C Giebink, Brian E Lassiter, Gary P Wiederrecht, Michael R Wasielewski et Stephen R Forrest. *Ideal diode equation for organic heterojunctions. II. The role of polaron pair recombination*. Physical Review B, vol. 82, no. 15, page 155306, 2010. (Cité en page 54.)
- [Giebink 2010b] Noel C Giebink, Gary P Wiederrecht, Michael R Wasielewski et Stephen R Forrest. *Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application*. Physical Review B, vol. 82, no. 15, page 155305, 2010. (Cité en page 54.)
- [Girtan 2010] Mihaela Girtan et M Rusu. *Role of ITO and PEDOT : PSS in stability/degradation of polymer :fullerene bulk heterojunctions solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, no. 3, pages 446–450, 2010. (Cité en page 154.)
- [Glatthaar 2005] M Glatthaar, N Mingirulli, B Zimmermann, T Ziegler, R Kern, M Niggemann, A Hinsch et A Gombert. *Impedance spectroscopy on organic bulk-heterojunction solar cells*. physica status solidi (a), vol. 202, no. 11, pages R125–R127, 2005. (Cité en page 35.)
- [Gong 2009] Xiong Gong, Minghong Tong, Yangjun Xia, Wanzhu Cai, Ji Sun Moon, Yong Cao, Gang Yu, Chan-Long Shieh, Boo Nilsson et Alan J Heeger. *High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm*. Science, vol. 325, no. 5948, pages 1665–1667, 2009. (Cité en pages ii, 33 et 201.)
- [Gong 2010] Xiong Gong, Ming-Hong Tong, Sung Heum Park, Michelle Liu, Alex Jen et Alan J Heeger. *Semiconducting polymer photodetectors with electron and hole*

Bibliographie

- blocking layers : High detectivity in the near-infrared.* Sensors, vol. 10, no. 7, pages 6488–6496, 2010. (Cité en pages [iii](#) et [201](#).)
- [Gong 2011] Xiong Gong, Minghong Tong, Fulvio G Brunetti, Junghwa Seo, Yanming Sun, Daniel Moses, Fred Wudl et Alan J Heeger. *Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage : Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset.* Advanced Materials, vol. 23, no. 20, pages 2272–2277, 2011. (Cité en page [6](#).)
- [Goris 2006] Ludwig Goris, A Poruba, L Hod’akova, M Van ček, Ken Haenen, Milos Nesl dek, Patrick Wagner, Dirk Vanderzande, Luc De Schepper et JV Manca. *Observation of the subgap optical absorption in polymer :fullerene blend solar cells.* Applied physics letters, vol. 88, no. 5, page 052113, 2006. (Cité en pages [58](#) et [59](#).)
- [Guan 2010] Ze-Lei Guan, Jong Bok Kim, He Wang, Chernoo Jaye, Daniel A Fischer, Yueh-Lin Loo et Antoine Kahn. *Direct determination of the electronic structure of the poly (3-hexylthiophene) : phenyl-[6, 6]-C61 butyric acid methyl ester blend.* Organic Electronics, vol. 11, no. 11, pages 1779–1785, 2010. (Cité en pages [9](#), [20](#), [63](#) et [102](#).)
- [Gudem 1995] Prasad S Gudem et Savvas G Chamberlain. *A realistic trap distribution model for numerical simulation of amorphous silicon thin-film transistors and phototransistors.* Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 42, no. 7, pages 1333–1339, 1995. (Cité en page [58](#).)
- [Hall 1952] Re N Hall. *Electron-hole recombination in germanium.* Physical Review, vol. 87, no. 2, page 387, 1952. (Cité en page [55](#).)
- [Halls 1995] JJM Halls, CA Walsh, NC Greenham, EA Marseglia, RH Friend, SC Moratti et AB Holmes. *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks.* Nature, vol. 376, pages 498–500, 1995. (Cité en page [7](#).)
- [Hartenstein 1995] B Hartenstein et H Bässler. *Transport energy for hopping in a Gaussian density of states distribution.* Journal of non-crystalline solids, vol. 190, no. 1, pages 112–116, 1995. (Cité en page [37](#).)
- [Häusermann 2009] R Häusermann, E Knapp, M Moos, NA Reinke, Th Flatz et B Ruhs-taller. *Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells : Parameter extraction and sensitivity analysis.* Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 10, page 104507, 2009. (Cité en pages [37](#), [41](#), [47](#) et [106](#).)
- [He 2010] Youjun He, Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou et Yongfang Li. *Indene- C60 bis-adduct : a new acceptor for high-performance polymer solar cells.* Journal of the American Chemical Society, vol. 132, no. 4, pages 1377–1382, 2010. (Cité en page [11](#).)
- [Heiber 2012] Michael C Heiber et Ali Dhinojwala. *Dynamic Monte Carlo modeling of exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells.* The Journal of chemical physics, vol. 137, no. 1, page 014903, 2012. (Cité en page [76](#).)
- [Heywang 1992] Gerhard Heywang et Friedrich Jonas. *Poly (alkylenedioxythiophene)s new, very stable conducting polymers.* Advanced Materials, vol. 4, no. 2, pages 116–118, 1992. (Cité en page [28](#).)

- [Hintz 2011] H Hintz, H Peisert, H-J Egelhaaf et T Chassé. *Reversible and irreversible light-induced p-doping of P3HT by oxygen studied by photoelectron spectroscopy (XPS/UPS)*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, no. 27, pages 13373–13376, 2011. (Cité en pages 161, 166 et 172.)
- [Hoke 2012] Eric T Hoke, IT Sachs-Quintana, Matthew T Lloyd, Isaac Kauvar, William R Mateker, Alexandre M Nardes, Craig H Peters, Nikos Kopidakis et Michael D McGehee. *The role of electron affinity in determining whether fullerenes catalyze or inhibit photooxidation of polymers for solar cells*. Advanced Energy Materials, vol. 2, no. 11, pages 1351–1357, 2012. (Cité en pages 172 et 191.)
- [Holdcroft 1991] Steven Holdcroft. *A photochemical study of poly (3-hexylthiophene)*. Macromolecules, vol. 24, no. 17, pages 4834–4838, 1991. (Cité en page 171.)
- [Hoppe 2004] H Hoppe, N Arnold, D Meissner et NS Sariciftci. *Modeling of optical absorption in conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction plastic solar cells*. Thin Solid Films, vol. 451, pages 589–592, 2004. (Cité en page 76.)
- [Hoppe 2006] Harald Hoppe et Niyazi Serdar Sariciftci. *Morphology of polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells*. Journal of Materials Chemistry, vol. 16, no. 1, pages 45–61, 2006. (Cité en pages 7 et 76.)
- [Horcas 2007] I Horcas, R Fernandez, JM Gomez-Rodriguez, J Colchero, JWSXM Gómez-Herrero et AM Baro. *WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, vol. 78, no. 1, page 013705, 2007. (Cité en page 80.)
- [Hoth 2008] Claudia N Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A Choulis et Christoph J Brabec. *Printing highly efficient organic solar cells*. Nano letters, vol. 8, no. 9, pages 2806–2813, 2008. (Cité en pages 7 et 18.)
- [Hou 2009] Jianhui Hou, Hsiang-Yu Chen, Shaoqing Zhang, Ruby I Chen, Yang Yang, Yue Wu et Gang Li. *Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 43, pages 15586–15587, 2009. (Cité en pages 10 et 20.)
- [Hu 2013] Xiaowen Hu, Yang Dong, Fei Huang, Xiong Gong et Yong Cao. *Solution-Processed High-Detectivity Near-Infrared Polymer Photodetectors Fabricated by a Novel Low-Bandgap Semiconducting Polymer*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 13, pages 6537–6543, 2013. (Cité en page 201.)
- [Hurkx 1992a] GAM Hurkx, HC De Graaff, WJ Kloosterman et MPG Knuvers. *A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown*. Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 39, no. 9, pages 2090–2098, 1992. (Cité en page 115.)
- [Hurkx 1992b] GAM Hurkx, DBM Klaassen et MPG Knuvers. *A new recombination model for device simulation including tunneling*. Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 39, no. 2, pages 331–338, 1992. (Cité en page 115.)
- [Jørgensen 2008] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman et Frederik C Krebs. *Stability/degradation of polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 92, no. 7, pages 686–714, 2008. (Cité en pages 154, 171 et 187.)

Bibliographie

- [Juška 1995] G Juška, M Viliunas, K Arlauskas et J Kočka. *Space-charge-limited photo-current transients : The influence of bimolecular recombination*. Physical Review B, vol. 51, no. 23, page 16668, 1995. (Cité en page 86.)
- [Juška 2000] G Juška, K Arlauskas, M Viliūnas, K Genevičius, R Österbacka et H Stubb. *Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients*. Physical Review B, vol. 62, no. 24, page R16235, 2000. (Cité en page 5.)
- [Kawano 2006] Kenji Kawano, Roberto Pacios, Dmitry Poplavskyy, Jenny Nelson, Donal DC Bradley et James R Durrant. *Degradation of organic solar cells due to air exposure*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, no. 20, pages 3520–3530, 2006. (Cité en pages 168 et 171.)
- [Kawano 2009] Kenji Kawano et Chihaya Adachi. *Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique*. Advanced Functional Materials, vol. 19, no. 24, pages 3934–3940, 2009. (Cité en page 55.)
- [Kazim 2014] Samrana Kazim, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel et Shahzada Ahmad. *Perovskite as Light Harvester : A Game Changer in Photovoltaics*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 53, no. 11, pages 2812–2824, 2014. (Cité en page i.)
- [Keivanidis 2008] Panagiotis E Keivanidis, Neil C Greenham, Henning Sirringhaus, Richard H Friend, James C Blakesley, Robert Speller, Mariano Campoy-Quiles, Tiziano Agostinelli, Donal DC Bradley et Jenny Nelson. *X-ray stability and response of polymeric photodiodes for imaging applications*. Applied Physics Letters, vol. 92, no. 2, page 023304, 2008. (Cité en page 200.)
- [Keivanidis 2009] Panagiotis E Keivanidis, Siong-Hee Khong, Peter KH Ho, Neil C Greenham et Richard H Friend. *All-solution based device engineering of multilayer polymeric photodiodes : Minimizing dark current*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 17, page 173303, 2009. (Cité en page 200.)
- [Khelifi 2011] Samira Khelifi, Koen Decock, Johan Lauwaert, Henk Vrielinck, Donato Spoltore, Fortunato Piersimoni, Jean Manca, Abderrahmane Belghachi et Marc Burgelman. *Investigation of defects by admittance spectroscopy measurements in poly (3-hexylthiophene) :(6, 6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure*. Journal of Applied Physics, vol. 110, no. 9, page 094509, 2011. (Cité en page 58.)
- [Kim 2006a] Jin Young Kim, Sun Hee Kim, H-H Lee, Kwanghee Lee, Wanli Ma, Xiong Gong et Alan J Heeger. *New Architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer*. Advanced Materials, vol. 18, no. 5, pages 572–576, 2006. (Cité en pages 21 et 47.)
- [Kim 2006b] Youngkyoo Kim, Steffan Cook, Sachetan M Tuladhar, Stelios A Choulis, Jenny Nelson, James R Durrant, Donal DC Bradley, Mark Giles, Iain McCulloch, Chang-Sik Haet al. *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene : fullerene solar cells*. Nature Materials, vol. 5, no. 3, pages 197–203, 2006. (Cité en pages 7 et 13.)

- [Kim 2011] Yong Hyun Kim, Christoph Sachse, Michael L Machala, Christian May, Lars Müller-Meskamp et Karl Leo. *Highly Conductive PEDOT : PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 6, pages 1076–1081, 2011. (Cité en page 29.)
- [Kirchartz 2011] Thomas Kirchartz, Bart E Pieters, James Kirkpatrick, Uwe Rau et Jenny Nelson. *Recombination via tail states in polythiophene : fullerene solar cells*. *Physical Review B*, vol. 83, no. 11, page 115209, 2011. (Cité en pages 60, 70, 72 et 165.)
- [Kirchartz 2012a] Thomas Kirchartz, Wei Gong, Steven A Hawks, Tiziano Agostinelli, Roderick CI MacKenzie, Yang Yang et Jenny Nelson. *Sensitivity of the Mott–Schottky analysis in organic solar cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 14, pages 7672–7680, 2012. (Cité en pages 34, 35, 177 et 197.)
- [Kirchartz 2012b] Thomas Kirchartz et Jenny Nelson. *Meaning of reaction orders in polymer : fullerene solar cells*. *Physical Review B*, vol. 86, no. 16, page 165201, 2012. (Cité en pages 75, 92 et 107.)
- [Kirchartz 2013a] Thomas Kirchartz. *Influence of diffusion on space-charge-limited current measurements in organic semiconductors*. *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 4, no. 1, pages 180–188, 2013. (Cité en pages 74, 88 et 127.)
- [Kirchartz 2013b] Thomas Kirchartz, Florent Deledalle, Pabitra Shakya Tuladhar, James R Durrant et Jenny Nelson. *On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer : Fullerene Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 14, pages 2371–2376, 2013. (Cité en page 69.)
- [Klauk 2006] Hagen Klauk. *Organic electronics : Materials, manufacturing, and applications*. John Wiley & Sons, 2006. (Cité en page 18.)
- [Ko 2009] Doo-Hyun Ko, John R Tumbleston, Lei Zhang, Stuart Williams, Joseph M DeSimone, Rene Lopez et Edward T Samulski. *Photonic crystal geometry for organic solar cells*. *Nano letters*, vol. 9, no. 7, pages 2742–2746, 2009. (Cité en page 185.)
- [Koch 2003] N Koch, A Kahn, J Ghijsen, J-J Pireaux, J Schwartz, RL Johnson et A Elschner. *Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes : Demonstration of a key energy level alignment mechanism*. *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 1, pages 70–72, 2003. (Cité en page 28.)
- [Koppe 2010] Markus Koppe, Hans-Joachim Egelhaaf, Gilles Dennler, Markus C Scharber, Christoph J Brabec, Pavel Schilinsky et Claudia N Hoth. *Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells : towards optimization of the spectral response of organic solar cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 2, pages 338–346, 2010. (Cité en page 201.)
- [Koster 2005a] LJA Koster, VD Mihailetchi, R Ramaker et PWM Blom. *Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer : fullerene solar cells*. *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 12, pages 123509–123509, 2005. (Cité en page 69.)

Bibliographie

- [Koster 2005b] LJA Koster, ECP Smits, VD Mihailetschi et PWM Blom. *Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Physical Review B, vol. 72, no. 8, page 085205, 2005. (Cité en pages 5, 37, 53, 54, 59, 106 et 107.)
- [Koster 2006a] LJA Koster, VD Mihailetschi et PWM Blom. *Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 5, page 052104, 2006. (Cité en pages 53 et 59.)
- [Koster 2006b] LJA Koster, VD Mihailetschi et PWM Blom. *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 9, pages 093511–093511, 2006. (Cité en page 59.)
- [Koster 2011] L Koster, Martijn Kemerink, Martijn M Wienk, Klar  Maturov  et René AJ Janssen. *Quantifying bimolecular recombination losses in organic bulk heterojunction solar cells*. Advanced Materials, vol. 23, no. 14, pages 1670–1674, 2011. (Cité en pages 53 et 59.)
- [Koster 2013] LJA Koster, Ole Stenzel, Stefan D Oosterhout, Martijn M Wienk, Volker Schmidt et René AJ Janssen. *Morphology and Efficiency : The Case of Polymer/ZnO Solar Cells*. Advanced Energy Materials, vol. 3, no. 5, pages 615–621, 2013. (Cité en pages 37 et 77.)
- [Krebs 2009] Frederik C Krebs. *Fabrication and processing of polymer solar cells : a review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, no. 4, pages 394–412, 2009. (Cité en pages 7 et 17.)
- [Kr ger 2009] M Kr ger, S Hamwi, J Meyer, T Riedl, W Kowalsky et A Kahn. *Role of the deep lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole injection in organic thin films*. Applied physics letters, vol. 95, no. 12, page 123301, 2009. (Cité en page 27.)
- [Kuwabara 2013] Takayuki Kuwabara, Chika Tamai, Yoshihiro Omura, Takahiro Yamaguchi, Tetsuya Taima et Kohshin Takahashi. *Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells containing sol-gel zinc oxide electron collection layer*. Organic Electronics, vol. 14, no. 2, pages 649–656, 2013. (Cité en page 161.)
- [Kyaw 2008] AKK Kyaw, XW Sun, CY Jiang, GQ Lo, DW Zhao et DL Kwong. *An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 22, pages 221107–221107, 2008. (Cité en pages 27 et 28.)
- [Lauwaert 2011] Johan Lauwaert, Samira Khelifi, Koen Decock, Marc Burgelman, E Voroshazi, T Aernouts, D Spoltore, F Piersimoni, Freddy Callens et Henk Vrielinck. *Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) Study of P3HT : PCBM Organic Solar Cells*. In 2011 MRS Fall Meeting, 2011. (Cité en page 186.)
- [Lechêne 2013] Pierre Balthazar Lechêne. *Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems   base de PCDTBT*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013. (Cité en page 47.)
- [Lee 2005] Tae-Woo Lee, Ohyun Kwon, Mu-Gyeom Kim, Sang Hun Park, Jaegwan Chung, Sang Yeol Kim, Youngsu Chung, Joon-Yong Park, Eunsil Han, Dal Ho

- Huh *et al.* *Hole-injecting conducting-polymer compositions for highly efficient and stable organic light-emitting diodes.* Applied Physics Letters, vol. 87, no. 23, page 231106, 2005. (Cité en page 21.)
- [Lee 2008] Jae Kwan Lee, Wan Li Ma, Christoph J Brabec, Jonathan Yuen, Ji Sun Moon, Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Guillermo C Bazan et Alan J Heeger. *Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells.* Journal of the American Chemical Society, vol. 130, no. 11, pages 3619–3623, 2008. (Cité en page 7.)
- [Lee 2010] Jiye Lee, Koen Vandewal, Shane R Yost, Matthias E Bahlke, Ludwig Goris, Marc A Baldo, Jean V Manca et Troy Van Voorhis. *Charge transfer state versus hot exciton dissociation in polymer :fullerene blended solar cells.* Journal of the American Chemical Society, vol. 132, no. 34, pages 11878–11880, 2010. (Cité en page 58.)
- [Lee 2011] Jongjin Lee, Jaemin Kong, Heejoo Kim, Sung-Oong Kang et Kwanghee Lee. *Direct observation of internal potential distributions in a bulk heterojunction solar cell.* Applied Physics Letters, vol. 99, no. 24, page 243301, 2011. (Cité en page 35.)
- [Leong 2012] Wei Lin Leong, Gregory C. Welch, Loren G. Kaake, Christopher J. Takacs, Yanming Sun, Guillermo C. Bazan et Alan J. Heeger. *Role of trace impurities in the photovoltaic performance of solution processed small-molecule bulk heterojunction solar cells.* Chemical Science, vol. 3, no. 6, pages 2103–2109, 2012. (Cité en page 162.)
- [Li 2006] G Li, C-W Chu, V Shrotriya, J Huang et Y Yang. *Efficient inverted polymer solar cells.* Applied Physics Letters, vol. 88, no. 25, pages 253503–253503, 2006. (Cité en pages 21 et 27.)
- [Li 2012a] Gang Li, Rui Zhu et Yang Yang. *Polymer solar cells.* Nature Photonics, vol. 6, no. 3, pages 153–161, 2012. (Cité en page 28.)
- [Li 2012b] Xuanhua Li, Wallace CH Choy, Lijun Huo, Fengxian Xie, Wei EI Sha, Baofu Ding, Xia Guo, Yongfang Li, Jianhui Hou, Jingbi You *et al.* *Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells.* Advanced Materials, vol. 24, no. 22, pages 3046–3052, 2012. (Cité en pages 10 et 14.)
- [Li 2014] Lisheng Li, Yuying Huang, Junbiao Peng, Yong Cao et Xiaobin Peng. *Highly responsive organic near-infrared photodetectors based on a porphyrin small molecule.* J. Mater. Chem. C, vol. 2, no. 8, pages 1372–1375, 2014. (Cité en page 201.)
- [Liang 2009] Yongye Liang, Danqin Feng, Yue Wu, Szu-Ting Tsai, Gang Li, Claire Ray et Luping Yu. *Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties.* Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 22, pages 7792–7799, 2009. (Cité en page 10.)
- [Liao 2008] Hua-Hsien Liao, Chia-Ming Yang, Chien-Cheng Liu, Sheng-Fu Horng, Hsin-Fei Meng et Jow-Tsong Shy. *Dynamics and reversibility of oxygen doping and de-doping for conjugated polymer.* Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 10, page 104506, 2008. (Cité en pages 161 et 166.)

Bibliographie

- [Liao 2013] Hsueh-Chung Liao, Chun-Chih Ho, Chun-Yu Chang, Meng-Huan Jao, Seth B Darling et Wei-Fang Su. *Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells*. *Materials Today*, vol. 16, no. 9, pages 326–336, 2013. (Cité en pages 13, 117 et 118.)
- [Lilliu 2011] Samuele Lilliu, Michaela B berl, Maria Sramek, Sandro F Tedde, J Emyr Macdonald et Oliver Hayden. *Inkjet-printed organic photodiodes*. *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pages 610–615, 2011. (Cité en page 200.)
- [Liu 2012] Xilan Liu, Hangxing Wang, Tingbin Yang, Wei Zhang, I-Fan Hsieh, Stephen ZD Cheng et Xiong Gong. *Solution-processed near-infrared polymer photodetectors with an inverted device structure*. *Organic Electronics*, vol. 13, no. 12, pages 2929–2934, 2012. (Cité en page 201.)
- [Lunt 2010] Richard R Lunt, Jay B Benziger et Stephen R Forrest. *Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors*. *Advanced Materials*, vol. 22, no. 11, pages 1233–1236, 2010. (Cité en page 76.)
- [Ma 2005] Wanli Ma, Cuiying Yang, Xiong Gong, Kwanghee Lee et Alan J Heeger. *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 10, pages 1617–1622, 2005. (Cité en pages 9 et 76.)
- [MacKenzie 2013] Roderick CI MacKenzie, Chris G Shuttle, George F Dibb, Neil Treat, Elizabeth von Hauff, Maxwell J Robb, Craig J Hawker, Michael L Chabinye et Jenny Nelson. *Interpreting the Density of States Extracted from Organic Solar Cells Using Transient Photocurrent Measurements*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 24, pages 12407–12414, 2013. (Cité en page 55.)
- [Manceau 2011] Matthieu Manceau, Eva Bundgaard, Jon E Carl , Ole Hagemann, Martin Helgesen, Roar Søndergaard, Mikkel Jørgensen et Frederik C Krebs. *Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells : a rule of thumb*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 12, pages 4132–4141, 2011. (Cité en page 175.)
- [Mandoc 2007a] M Magdalena Mandoc, Welmoed Veurman, L Jan Anton Koster, Bert de Boer et Paul WM Blom. *Origin of the reduced fill factor and photocurrent in MDMO-PPV : PCNEPV all-polymer solar cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 13, pages 2167–2173, 2007. (Cité en page 6.)
- [Mandoc 2007b] MM Mandoc, FB Kooistra, JC Hummelen, B De Boer et PWM Blom. *Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells*. *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 26, page 263505, 2007. (Cité en pages 55 et 86.)
- [Mandoc 2007c] MM Mandoc, LJA Koster et PWM Blom. *Optimum charge carrier mobility in organic solar cells*. *Applied physics letters*, vol. 90, no. 13, page 133504, 2007. (Cité en page 5.)
- [Marsh 2007] RA Marsh, C Groves et NC Greenham. *A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices*. *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 8, page 083509, 2007. (Cité en page 77.)
- [Marsh 2008] RA Marsh, CR McNeill, Agnese Abrusci, AR Campbell et Richard H Friend. *A unified description of current–voltage characteristics in organic and*

- hybrid photovoltaics under low light intensity*. Nano letters, vol. 8, no. 5, pages 1393–1398, 2008. (Cité en page 37.)
- [Mayer 2009] AC Mayer, Michael F Toney, Shawn R Scully, Jonathan Rivnay, Christoph J Brabec, Marcus Scharber, Marcus Koppe, Martin Heeney, Iain McCulloch et Michael D McGehee. *Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells*. Advanced Functional Materials, vol. 19, no. 8, pages 1173–1179, 2009. (Cité en page 191.)
- [Meng 2011] Lingyi Meng, Dong Wang, Qikai Li, Yuanping Yi, Jean-Luc Brédas et Zhi-gang Shuai. *An improved dynamic Monte Carlo model coupled with Poisson equation to simulate the performance of organic photovoltaic devices*. The Journal of chemical physics, vol. 134, no. 12, page 124102, 2011. (Cité en page 77.)
- [Mihailetchi 2003] VD Mihailetchi, PWM Blom, JC Hummelen et MT Rispens. *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells*. Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 10, pages 6849–6854, 2003. (Cité en pages 26 et 47.)
- [Mihailetchi 2004] VD Mihailetchi, LJA Koster, JC Hummelen et PWM Blom. *Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions*. Physical review letters, vol. 93, no. 21, page 216601, 2004. (Cité en pages 8, 39 et 53.)
- [Mihailetchi 2006] Valentin D Mihailetchi, HX Xie, Bert de Boer, L Jan Anton Koster et Paul WM Blom. *Charge transport and photocurrent generation in poly (3-hexylthiophene) : methanofullerene bulk-heterojunction solar cells*. Advanced Functional Materials, vol. 16, no. 5, pages 699–708, 2006. (Cité en pages 76, 86 et 127.)
- [Miller 1960] Allen Miller et Elihu Abrahams. *Impurity conduction at low concentrations*. Physical Review, vol. 120, no. 3, page 745, 1960. (Cité en page 5.)
- [Miller 2012] Nichole Cates Miller, Eunkyung Cho, Roman Gysel, Chad Risko, Veaceslav Coropceanu, Chad E Miller, Sean Sweetnam, Alan Sellinger, Martin Heeney, Iain McCulloch et al. *Factors governing intercalation of fullerenes and other small molecules between the side chains of semiconducting polymers used in solar cells*. Advanced Energy Materials, vol. 2, no. 10, pages 1208–1217, 2012. (Cité en pages 15 et 16.)
- [Mingebach 2011] Markus Mingebach, Carsten Deibel et Vladimir Dyakonov. *Built-in potential and validity of the Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells*. Physical Review B, vol. 84, no. 15, page 153201, 2011. (Cité en pages 35 et 197.)
- [Monestier 2007] Florent Monestier, Jean-Jacques Simon, Philippe Torchio, Ludovic Escoubas, François Flory, Sandrine Bailly, Remi de Bettignies, Stephane Guillerez et Christophe Defranoux. *Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT : PCBM blend*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, no. 5, pages 405–410, 2007. (Cité en page 41.)

Bibliographie

- [Monestier 2008] Florent Monestier. *Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques*. PhD thesis, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2008. (Cité en page 41.)
- [Moon 2008] Ji Sun Moon, Jae Kwan Lee, Shinuk Cho, Jiyun Byun et Alan J Heeger. *Columnlike structure of the cross-sectional morphology of bulk heterojunction materials*. Nano letters, vol. 9, no. 1, pages 230–234, 2008. (Cité en page 12.)
- [Moon 2010] Ji Sun Moon, Christopher J Takacs, Shinuk Cho, Robert C Coffin, Heejoo Kim, Guillermo C Bazan et Alan J Heeger. *Effect of Processing Additive on the Nanomorphology of a Bulk Heterojunction Material*. Nano letters, vol. 10, no. 10, pages 4005–4008, 2010. (Cité en page 12.)
- [Moon 2012] Ji Sun Moon, Jang Jo et Alan J Heeger. *Nanomorphology of PCDTBT : PC70BM bulk heterojunction solar cells*. Advanced Energy Materials, vol. 2, no. 3, pages 304–308, 2012. (Cité en page 12.)
- [Motaung 2010] David E Motaung, Gerald F Malgas et Christopher J Arendse. *Correlation between the morphology and photo-physical properties of P3HT : fullerene blends*. Journal of materials science, vol. 45, no. 12, pages 3276–3283, 2010. (Cité en page 82.)
- [Mott 1975] NF Mott, EA Davis et RA Street. *States in the gap and recombination in amorphous semiconductors*. Philosophical Magazine, vol. 32, no. 5, pages 961–996, 1975. (Cité en page 53.)
- [Müller 2008] Christian Müller, Toby AM Ferenczi, Mariano Campoy-Quiles, Jarvist M Frost, Donal DC Bradley, Paul Smith, Natalie Stingelin-Stutzmann et Jenny Nelson. *Binary organic photovoltaic blends : a simple rationale for optimum compositions*. Advanced Materials, vol. 20, no. 18, pages 3510–3515, 2008. (Cité en pages 7 et 15.)
- [Na 2009] Seok-In Na, Gunuk Wang, Seok-Soon Kim, Tae-Wook Kim, Seung-Hwan Oh, Byung-Kwan Yu, Takhee Lee et Dong-Yu Kim. *Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT : PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells*. Journal of Materials Chemistry, vol. 19, no. 47, pages 9045–9053, 2009. (Cité en page 29.)
- [Nenashev 2010] AV Nenashev, F Jansson, SD Baranovskii, R Österbacka, AV Dvurechenskii et F Gebhard. *Effect of electric field on diffusion in disordered materials. I. One-dimensional hopping transport*. Physical Review B, vol. 81, no. 11, page 115203, 2010. (Cité en page 37.)
- [Neugebauer 2012] Stefan Neugebauer, Julia Rauh, Carsten Deibel et Vladimir Dyakonov. *Investigation of electronic trap states in organic photovoltaic materials by current-based deep level transient spectroscopy*. Applied Physics Letters, vol. 100, no. 26, page 263304, 2012. (Cité en pages 58 et 186.)
- [Ng 2008] Tse Nga Ng, William S Wong, Michael L Chabynyc, Sanjiv Sambandan et Robert A Street. *Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode*. Applied Physics Letters, vol. 92, no. 21, page 213303, 2008. (Cité en pages iii, 45 et 200.)

- [Nguyen 2007] Le Huong Nguyen, Harald Hoppe, Tobias Erb, Serap Guenes, Gerhard Gobsch et N Serdar Sariciftci. *Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly (alkylthiophene) : Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 7, pages 1071–1078, 2007. (Cité en page 83.)
- [Nicolai 2011] HT Nicolai, MM Mandoc et PWM Blom. *Electron traps in semiconducting polymers : Exponential versus Gaussian trap distribution*. *Physical Review B*, vol. 83, no. 19, page 195204, 2011. (Cité en page 139.)
- [Nicolai 2012] HT Nicolai, M Kuik, GAH Wetzelaer, B de Boer, C Campbell, C Risko, JL Brédas et PWM Blom. *Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers*. *Nature materials*, vol. 11, no. 10, pages 882–887, 2012. (Cité en pages 52, 161 et 172.)
- [Nigam 2013] Akash Nigam, Malin Premaratne et Pradeep R Nair. *On the validity of unintentional doping densities extracted using Mott–Schottky analysis for thin film organic devices*. *Organic Electronics*, vol. 14, no. 11, pages 2902–2907, 2013. (Cité en pages 35 et 197.)
- [Nikiforov 2013] Maxim P Nikiforov, Barry Lai, Wei Chen, Si Chen, Richard D Schaller, Joseph Strzalka, J rg Maser et Seth B Darling. *Detection and role of trace impurities in high-performance organic solar cells*. *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 5, pages 1513–1520, 2013. (Cité en page 162.)
- [Noriega 2013] Rodrigo Noriega, Jonathan Rivnay, Koen Vandewal, Felix PV Koch, Natalie Stingelin, Paul Smith, Michael F Toney et Alberto Salleo. *A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers*. *Nature materials*, 2013. (Cité en page 123.)
- [Olthof 2012] Selina Olthof, Shafigh Mehraeen, Swagat K Mohapatra, Stephen Barlow, Veaceslav Coropceanu, Jean-Luc Brédas, Seth R Marder et Antoine Kahn. *Ultra-low doping in organic semiconductors : Evidence of trap filling*. *Physical review letters*, vol. 109, no. 17, page 176601, 2012. (Cité en pages 51, 167 et 190.)
- [Onsager 1938] L Onsager. *Initial recombination of ions*. *Physical Review*, vol. 54, no. 8, page 554, 1938. (Cité en page 8.)
- [Pacios 2006] Roberto Pacios, Amanda J Chatten, Kenji Kawano, James R Durrant, Donal DC Bradley et Jenny Nelson. *Effects of Photo-oxidation on the Performance of MDM PPV :PCBM Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 16, pages 2117–2126, 2006. (Cité en pages 50 et 127.)
- [Padinger 2003] Franz Padinger, Roman S Rittberger et Niyazi S Sariciftci. *Effects of postproduction treatment on plastic solar cells*. *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 1, pages 85–88, 2003. (Cité en page 91.)
- [Pandey 2000] Shyam S Pandey, Wataru Takashima, Shuichi Nagamatsu, Takeshi Endo, Masahiro Rikukawa et Keiichi Kaneto. *Regioregularity vs regiorandomness : effect on photocarrier transport in poly (3-hexylthiophene)*. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 2A, page L94, 2000. (Cité en page 9.)

Bibliographie

- [Park 2009] Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupré, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee et Alan J Heeger. *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% percent*. Nature photonics, vol. 3, no. 5, pages 297–302, 2009. (Cité en pages 7, 13 et 33.)
- [Park 2013] Jin Kuen Park, Bright Walker et Jung Hwa Seo. *Controlling Polarity of Organic Bulk Heterojunction Field-Effect Transistors via Solvent Additives*. ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 5, no. 11, pages 4575–4580, 2013. (Cité en page 120.)
- [Pasveer 2005] WF Pasveer, Jeroen Cottaar, C Tanase, Reinder Coehoorn, PA Bobbert, PWM Blom, DM De Leeuw et MAJ Michels. *Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers*. Physical review letters, vol. 94, no. 20, page 206601, 2005. (Cité en page 5.)
- [Peet 2007] Jeffery Peet, JY Kim, Nelson E Coates, Wang Li Ma, Daniel Moses, Alan J Heeger et Guillermo C Bazan. *Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols*. Nature materials, vol. 6, no. 7, pages 497–500, 2007. (Cité en pages 7 et 13.)
- [Peet 2009] Jeffery Peet, Michelle L Senatore, Alan J Heeger et Guillermo C Bazan. *The role of processing in the fabrication and optimization of plastic solar cells*. Advanced Materials, vol. 21, no. 14-15, pages 1521–1527, 2009. (Cité en page 7.)
- [Peters 2012] Craig H Peters, IT Sachs-Quintana, William R Mateker, Thomas Heumuel-ler, Jonathan Rivnay, Rodrigo Noriega, Zach M Beiley, Eric T Hoke, Alberto Salleo et Michael D McGehee. *The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell*. Advanced Materials, vol. 24, no. 5, pages 663–668, 2012. (Cité en page 187.)
- [Pivrikas 2005] A Pivrikas, G Juška, R  sterbacka, M Westerling, M Vili nas, K Arlauskas et H Stubb. *Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly (3-hexylthiophene)*. Physical Review B, vol. 71, no. 12, page 125205, 2005. (Cité en page 59.)
- [Popescu 2013] Bogdan Vlad Popescu, Dan Horia Popescu, Paolo Lugli, Simone Locci, Francesco Arca, Sandro Francesco Tedde, Maria Sramek et Oliver Hayden. *Modeling and Simulation of Organic Photodetectors for Low Light Intensity Applications*. Electron Devices, IEEE Transactions on, vol. 60, no. 6, pages 1975–1981, 2013. (Cité en pages 36 et 197.)
- [Punke 2007] M Punke, S Valouch, SW Kettlitz, N Christ, C G rtner, M Gerken et U Lemmer. *Dynamic characterization of organic bulk heterojunction photodetectors*. Applied Physics Letters, vol. 91, no. 7, page 071118, 2007. (Cité en page 200.)
- [Ramuz 2008] Marc Ramuz, Lukas B rger, Carsten Winnewisser et Peter Seitz. *High sensitivity organic photodiodes with low dark currents and increased lifetimes*. Organic Electronics, vol. 9, no. 3, pages 369–376, 2008. (Cité en page 200.)
- [Rand 2004] Barry P Rand, Peter Peumans et Stephen R Forrest. *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*.

- Journal of Applied Physics, vol. 96, no. 12, pages 7519–7526, 2004. (Cité en page 26.)
- [Rauch 2009] Tobias Rauch, Michaela B berl, Sandro F Tedde, Jens F rst, Maksym V Kovalenko, G nter Hesser, Uli Lemmer, Wolfgang Heiss et Oliver Hayden. *Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes*. Nature Photonics, vol. 3, no. 6, pages 332–336, 2009. (Cité en page 201.)
- [Ray 2011a] Biswajit Ray et Muhammad A Alam. *A compact physical model for morphology induced intrinsic degradation of organic bulk heterojunction solar cell*. Applied Physics Letters, vol. 99, no. 3, page 033303, 2011. (Cité en pages 81, 107 et 108.)
- [Ray 2011b] Biswajit Ray, Pradeep R Nair et Muhammad A Alam. *Annealing dependent performance of organic bulk-heterojunction solar cells : A theoretical perspective*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, no. 12, pages 3287–3294, 2011. (Cité en page 59.)
- [Ray 2012] Biswajit Ray et Muhammad A Alam. *Random vs regularized OPV : Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 99, pages 204–212, 2012. (Cité en pages 7, 37, 59, 77, 86 et 90.)
- [Rivnay 2011] Jonathan Rivnay, Rodrigo Noriega, John E Northrup, R Joseph Kline, Michael F Toney et Alberto Salleo. *Structural origin of gap states in semicrystalline polymers and the implications for charge transport*. Physical Review B, vol. 83, no. 12, page 121306, 2011. (Cité en pages 60, 102, 104 et 194.)
- [Rubel 2008] O Rubel, SD Baranovskii, W Stolz et F Gebhard. *Exact solution for hopping dissociation of geminate electron-hole pairs in a disordered chain*. Physical review letters, vol. 100, no. 19, page 196602, 2008. (Cité en page 37.)
- [Saive 2013] Rebecca Saive, Michael Scherer, Christian Mueller, Dominik Daume, Janusz Schinke, Michael Kroeger et Wolfgang Kowalsky. *Imaging the electric potential within organic solar cells*. Advanced Functional Materials, vol. 23, no. 47, pages 5854–5860, 2013. (Cité en page 35.)
- [Sakata 1985] I Sakata et Y Hayashi. *Theoretical analysis of trapping and recombination of photogenerated carriers in amorphous silicon solar cells*. Applied Physics A, vol. 37, no. 3, pages 153–164, 1985. (Cité en pages 58 et 106.)
- [Saracco 2013] Emeline Saracco, Benjamin Bouthinon, Jean-Marie Verilhac, Caroline Celle, Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, Olivier Dhez et Jean-Pierre Simonato. *Work Function Tuning for High-Performance Solution-Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure*. Advanced Materials, vol. 25, no. 45, pages 6534–6538, 2013. (Cité en page 36.)
- [Sariciftci 1992] NS Sariciftci, L Smilowitz, Alan J Heeger et F Wudl. *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science, vol. 258, no. 5087, pages 1474–1476, 1992. (Cité en page 6.)
- [Sariciftci 1993] NS Sariciftci, L Smilowitz, AJ Heeger et F Wudl. *Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor) : photoinduced electron*

Bibliographie

- transfer and heterojunction devices*. Synthetic metals, vol. 59, no. 3, pages 333–352, 1993. (Cité en page 6.)
- [Schafferhans 2010] Julia Schafferhans, Andreas Baumann, Alexander Wagenpfahl, Carsten Deibel et Vladimir Dyakonov. *Oxygen doping of P3HT : PCBM blends : Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance*. Organic Electronics, vol. 11, no. 10, pages 1693–1700, 2010. (Cité en page 58.)
- [Scheinert 2004] Susanne Scheinert et Gernot Paasch. *Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors*. physica status solidi (a), vol. 201, no. 6, pages 1263–1301, 2004. (Cité en page 5.)
- [Scher 1975] Harvey Scher et Elliott W Montroll. *Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids*. Physical Review B, vol. 12, no. 6, page 2455, 1975. (Cité en pages 59, 66 et 67.)
- [Schilinsky 2002] Pavel Schilinsky, Christoph Waldauf et Christoph J Brabec. *Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors*. Applied Physics Letters, vol. 81, no. 20, pages 3885–3887, 2002. (Cité en page 200.)
- [Schilinsky 2004] Pavel Schilinsky, Christoph Waldauf, Jens Hauch et Christoph J Brabec. *Polymer photovoltaic detectors : progress and recent developments*. Thin Solid Films, vol. 451, pages 105–108, 2004. (Cité en page 200.)
- [Seemann 2009] Andrea Seemann, H-J Egelhaaf, Christoph J Brabec et Jens A Hauch. *Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes*. Organic Electronics, vol. 10, no. 8, pages 1424–1428, 2009. (Cité en pages 161, 168 et 171.)
- [Selberherr 1984] Siegfried Selberherr. *Analysis and simulation of semiconductor devices*. Springer Wien ; New York, 1984. (Cité en page 41.)
- [Shaw 2008] Paul E Shaw, Arvydas Ruseckas et Ifor DW Samuel. *Exciton diffusion measurements in poly (3-hexylthiophene)*. Advanced Materials, vol. 20, no. 18, pages 3516–3520, 2008. (Cité en page 7.)
- [Shockley 1952] We Shockley et WT Read Jr. *Statistics of the recombinations of holes and electrons*. Physical Review, vol. 87, no. 5, page 835, 1952. (Cité en page 55.)
- [Shrotriya 2006] Vishal Shrotriya, Gang Li, Yan Yao, Chih-Wei Chu et Yang Yang. *Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, vol. 88, no. 7, pages 073508–073508, 2006. (Cité en pages 11 et 27.)
- [Sievers 2006] Douglas W Sievers, Vishal Shrotriya et Yang Yang. *Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells*. Journal of applied physics, vol. 100, no. 11, page 114509, 2006. (Cité en page 41.)
- [Simmons 1971] JG Simmons et GW Taylor. *Nonequilibrium steady-state statistics and associated effects for insulators and semiconductors containing an arbitrary distribution of traps*. Physical Review B, vol. 4, no. 2, page 502, 1971. (Cité en page 72.)
- [Sirringhaus 1999] Henning Sirringhaus, PJ Brown, RH Friend, Martin Meedom Nielsen, Klaas Bechgaard, BMW Langeveld-Voss, AJH Spiering, Rene AJ Janssen,

- EW Meijer, P Herwig et al. *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. *Nature*, vol. 401, no. 6754, pages 685–688, 1999. (Cité en page 82.)
- [Soldera 2012] Marcos Soldera, Kurt Taretto et Thomas Kirchartz. *Comparison of device models for organic solar cells : Band-to-band vs. tail states recombination*. *physica status solidi (a)*, vol. 209, no. 1, pages 207–215, 2012. (Cité en page 70.)
- [Someya 2005] Takao Someya, Yusaku Kato, Shingo Iba, Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani, Hiroshi Kawaguchi et Takayasu Sakurai. *Integration of organic FETs with organic photodiodes for a large area, flexible, and lightweight sheet image scanners*. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 52, no. 11, pages 2502–2511, 2005. (Cité en page 131.)
- [Spadafora 2010] Evan J Spadafora, Renaud Demadrille, Bernard Ratier et Benjamin Gr vin. *Imaging the carrier photogeneration in nanoscale phase segregated organic heterojunctions by Kelvin probe force microscopy*. *Nano letters*, vol. 10, no. 9, pages 3337–3342, 2010. (Cité en page 79.)
- [Stille 1986] John K Stille. *The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles [new synthetic methods (58)]*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 25, no. 6, pages 508–524, 1986. (Cité en page 162.)
- [Street 1981] RA Street. *Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon*. *Advances in physics*, vol. 30, no. 5, pages 593–676, 1981. (Cité en page 58.)
- [Street 2000] Robert A Street. *Technology and applications of amorphous silicon*, volume 37. Springer, 2000. (Cité en page 201.)
- [Street 2001] RA Street, M Mulato, R Lau, J Ho, J Graham, Z Popovic et J Hor. *Image capture array with an organic light sensor*. *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 26, pages 4193–4195, 2001. (Cité en page 200.)
- [Street 2005a] RA Street, JE Northrup et A Salleo. *Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors*. *Physical Review B*, vol. 71, no. 16, page 165202, 2005. (Cité en page 51.)
- [Street 2005b] Robert A Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 2005. (Cité en page 53.)
- [Street 2010a] RA Street. *Reply to 'Comment on 'Interface state recombination in organic solar cells''*. *Physical Review B*, vol. 82, no. 20, page 207302, 2010. (Cité en pages 55 et 93.)
- [Street 2010b] RA Street, M Schoendorf, A Roy et JH Lee. *Interface state recombination in organic solar cells*. *Physical Review B*, vol. 81, no. 20, page 205307, 2010. (Cité en pages iv, 54, 59, 62, 77, 95, 107 et 193.)
- [Street 2011a] RA Street. *Localized state distribution and its effect on recombination in organic solar cells*. *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, page 075208, 2011. (Cité en page 51.)

Bibliographie

- [Street 2011b] RA Street, KW Song, JE Northrup et S Cowan. *Photoconductivity measurements of the electronic structure of organic solar cells*. Physical Review B, vol. 83, no. 16, page 165207, 2011. (Cité en pages 55, 59, 60, 61, 62, 66, 97, 100 et 104.)
- [Street 2012a] RA Street, JE Northrup et BS Krusor. *Radiation induced recombination centers in organic solar cells*. Physical Review B, vol. 85, no. 20, page 205211, 2012. (Cité en pages 50 et 127.)
- [Street 2012b] Robert A Street, Alexa Krakaris et Sarah R Cowan. *Recombination through different types of localized states in organic solar cells*. Advanced Functional Materials, vol. 22, no. 21, pages 4608–4619, 2012. (Cité en pages 48, 50, 59, 77, 97, 99 et 127.)
- [Sueyoshi 2009] Tomoki Sueyoshi, Hirohiko Fukagawa, Masaki Ono, Satoshi Kera et Nobuo Ueno. *Low-density band-gap states in pentacene thin films probed with ultrahigh-sensitivity ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Applied Physics Letters, vol. 95, no. 18, page 183303, 2009. (Cité en page 65.)
- [Sun 2011] Yanming Sun, Christopher J Takacs, Sarah R Cowan, Jung Hwa Seo, Xiong Gong, Anshuman Roy et Alan J Heeger. *Efficient, Air-Stable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using MoO_x as the Anode Interfacial Layer*. Advanced Materials, vol. 23, no. 19, pages 2226–2230, 2011. (Cité en page 9.)
- [Tan 2012] Zhan'ao Tan, Wenqing Zhang, Zhiguo Zhang, Deping Qian, Ye Huang, Jianhui Hou et Yongfang Li. *High-Performance Inverted Polymer Solar Cells with Solution-Processed Titanium Chelate as Electron-Collecting Layer on ITO Electrode*. Advanced Materials, vol. 24, no. 11, pages 1476–1481, 2012. (Cité en page 14.)
- [Tao 2008] Chen Tao, Shengping Ruan, Xindong Zhang, Guohua Xie, Liang Shen, Xiangzi Kong, Wei Dong, Caixia Liu et Weiyu Chen. *Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 19, page 193307, 2008. (Cité en page 27.)
- [Tao 2009] Chen Tao, Shengping Ruan, Guohua Xie, Xiangzi Kong, Liang Shen, Fanxu Meng, Caixia Liu, Xindong Zhang, Wei Dong et Weiyu Chen. *Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 4, pages 043311–043311, 2009. (Cité en page 27.)
- [Tedde 2007] S Tedde, ES Zaus, J Furst, D Henseler et P Lugli. *Active pixel concept combined with organic photodiode for imaging devices*. Electron Device Letters, IEEE, vol. 28, no. 10, pages 893–895, 2007. (Cité en page 200.)
- [Tedde 2009] Sandro F Tedde, Johannes Kern, Tobias Sterzl, Jens Furst, Paolo Lugli et Oliver Hayden. *Fully spray coated organic photodiodes*. Nano letters, vol. 9, no. 3, pages 980–983, 2009. (Cité en page 200.)
- [Terlier 2014] T Terlier, R Tiron, A Gharbi, X Chevalier, M Veillerot, E Martinez et J-P Barnes. *Investigation of block depth distribution in PS-*b*-PMMA block copoly-*

- mer using ultra-low-energy cesium sputtering in ToF-SIMS*. Surface and Interface Analysis, vol. 46, no. 2, pages 83–91, 2014. (Cité en page 196.)
- [Thompson 2008] Barry C Thompson et Jean MJ Fréchet. *Polymer–fullerene composite solar cells*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 47, no. 1, pages 58–77, 2008. (Cité en page 90.)
- [Tiedje 1981a] T Tiedje, JM Cebulka, DL Morel et B Abeles. *Evidence for exponential band tails in amorphous silicon hydride*. Physical Review Letters, vol. 46, no. 21, page 1425, 1981. (Cité en page 57.)
- [Tiedje 1981b] T Tiedje et A Rose. *A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors*. Solid State Communications, vol. 37, no. 1, pages 49–52, 1981. (Cité en page 59.)
- [Tiedje 1982] T Tiedje. *Band tail recombination limit to the output voltage of amorphous silicon solar cells*. Applied Physics Letters, vol. 40, no. 7, pages 627–629, 1982. (Cité en page 58.)
- [Tiwari 2009] Sanjay Tiwari et NC Greenham. *Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors*. Optical and quantum electronics, vol. 41, no. 2, pages 69–89, 2009. (Cité en pages 65 et 66.)
- [Treat 2011] Neil D Treat, Michael A Brady, Gordon Smith, Michael F Toney, Edward J Kramer, Craig J Hawker et Michael L Chabinyc. *Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend*. Advanced Energy Materials, vol. 1, no. 1, pages 82–89, 2011. (Cité en page 16.)
- [Tremolet de Villers 2009] Bertrand Tremolet de Villers, Christopher J Tassone, Sarah H Tolbert et Benjamin J Schwartz. *Improving the reproducibility of P3HT : PCBM solar cells by controlling the PCBM/cathode interface*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, no. 44, pages 18978–18982, 2009. (Cité en page 13.)
- [Tumbleston 2009] John R Tumbleston, Doo-Hyun Ko, Edward T Samulski et Rene Lopez. *Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 4, page 043305, 2009. (Cité en page 185.)
- [Urbach 1953] Franz Urbach. *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*. Physical Review, vol. 92, pages 1324–1324, 1953. (Cité en page 106.)
- [Valouch 2012] Sebastian Valouch, Christian Hönes, Siegfried W Kettlitz, Nico Christ, Hung Do, Michael FG Klein, Heinz Kalt, Alexander Colsmann et Uli Lemmer. *Solution processed small molecule organic interfacial layers for low dark current polymer photodiodes*. Organic Electronics, vol. 13, no. 11, pages 2727–2732, 2012. (Cité en page 200.)
- [Van Berkel 1993] C Van Berkel, MJ Powell, AR Franklin et ID French. *Quality factor in a-Si : H nip and pin diodes*. Journal of applied physics, vol. 73, no. 10, pages 5264–5268, 1993. (Cité en page 75.)

Bibliographie

- [van Duren 2004] Jeroen KJ van Duren, Xiaoni Yang, Joachim Loos, Corrie WT Bulle-Lieuwma, Alexander B Sieval, Jan C Hummelen et René AJ Janssen. *Relating the Morphology of Poly (p-phenylene vinylene) :Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance*. *Advanced Functional Materials*, vol. 14, no. 5, pages 425–434, 2004. (Cité en pages 15, 76 et 196.)
- [Vandewal 2010] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs et Jean V Manca. *Relating the open circuit voltage to interface molecular properties of donor : acceptor bulk heterojunction solar cells*. *Physical Review B*, vol. 81, no. 12, page 125204, 2010. (Cité en page 58.)
- [Vongsaysy 2014] Uyxing Vongsaysy, Bertrand Pavageau, Guillaume Wantz, Dario M Bassani, Laurent Servant et Hany Aziz. *Guiding the selection of processing additives for increasing the efficiency of bulk heterojunction polymeric solar cells*. *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 3, 2014. (Cité en pages 13, 14 et 118.)
- [Walter 1996] T Walter, R Herberholz, C Müller et HW Schock. *Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu (In, Ga) Se2 based heterojunctions*. *Journal of applied physics*, vol. 80, no. 8, pages 4411–4420, 1996. (Cité en page 58.)
- [Wang 2010] Chenchen Wang, Leslie H Jimison, Ludwig Goris, Iain McCulloch, Martin Heeney, Alexander Ziegler et Alberto Salleo. *Microstructural Origin of High Mobility in High-Performance Poly (thieno-thiophene) Thin-Film Transistors*. *Advanced Materials*, vol. 22, no. 6, pages 697–701, 2010. (Cité en page 60.)
- [Watkins 2005] Peter K Watkins, Alison B Walker et Geraldine LB Verschoor. *Dynamical Monte Carlo modelling of organic solar cells : The dependence of internal quantum efficiency on morphology*. *Nano letters*, vol. 5, no. 9, pages 1814–1818, 2005. (Cité en pages 77 et 90.)
- [Wetzelaer 2011a] GAH Wetzelaer, LJA Koster et PWM Blom. *Validity of the Einstein relation in disordered organic semiconductors*. *Physical review letters*, vol. 107, no. 6, page 066605, 2011. (Cité en page 37.)
- [Wetzelaer 2011b] GAH Wetzelaer, M Kuik, M Lenes et PWM Blom. *Origin of the dark-current ideality factor in polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells*. *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 15, page 153506, 2011. (Cité en page 69.)
- [Wienk 2003] Martijn M Wienk, Jan M Kroon, Wiljan JH Verhees, Joop Knol, Jan C Hummelen, Paul A van Hal et René AJ Janssen. *Efficient methano [70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells*. *Angewandte Chemie*, vol. 115, no. 29, pages 3493–3497, 2003. (Cité en page 11.)
- [Willemen 1998] Joost Adriaan Willemen. *Modelling of amorphous silicon single-and multi-junction solar cells*. PhD thesis, Université de Delft, 1998. (Cité en pages 49, 58 et 61.)
- [Yang 1996] CY Yang et AJ Heeger. *Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C₆₀*. *Synthetic metals*, vol. 83, no. 2, pages 85–88, 1996. (Cité en page 15.)

- [Yang 2005] Xiaoniu Yang, Joachim Loos, Sjoerd C Veenstra, Wiljan JH Verhees, Martijn M Wienk, Jan M Kroon, Matthias AJ Michels et René AJ Janssen. *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*. Nano letters, vol. 5, no. 4, pages 579–583, 2005. (Cité en page 76.)
- [Yang 2008] Fan Yang et Stephen R Forrest. *Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells*. ACS nano, vol. 2, no. 5, pages 1022–1032, 2008. (Cité en page 77.)
- [Yang 2014] Xiaohan Yang et Ashraf Uddin. *Effect of thermal annealing on P3HT : PCBM bulk-heterojunction organic solar cells : A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 30, pages 324–336, 2014. (Cité en page 7.)
- [Yao 2008] Yan Yao, Jianhui Hou, Zheng Xu, Gang Li et Yang Yang. *Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells*. Advanced Functional Materials, vol. 18, no. 12, pages 1783–1789, 2008. (Cité en page 13.)
- [Yao 2014] En-Ping Yao, Chun-Chao Chen, Jing Gao, Yongsheng Liu, Qi Chen, Min Cai, Wei-Chou Hsu, Ziruo Hong, Gang Li et Yang Yang. *The study of solvent additive effects in efficient polymer photovoltaics via impedance spectroscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 130, pages 20–26, 2014. (Cité en page 126.)
- [Yu 1994] G Yu, K Pakbaz et AJ Heeger. *Semiconducting polymer diodes : Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity*. Applied Physics Letters, vol. 64, no. 25, pages 3422–3424, 1994. (Cité en page 200.)
- [Yu 1995] G Yu, J Gao, JC Hummelen, F Wudl et AJ Heeger. *Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science-AAAS-Weekly Paper Edition, vol. 270, no. 5243, pages 1789–1790, 1995. (Cité en pages i, 7, 10 et 20.)
- [Yu 1999] Gang Yu, Yong Cao, Jian Wang, Jon McElvain et Alan J Heeger. *High sensitivity polymer photosensors for image sensing applications*. Synthetic metals, vol. 102, no. 1, pages 904–907, 1999. (Cité en page 200.)
- [Yu 2012] Wenjuan Yu, Liang Shen, Shengping Ruan, Fanxu Meng, Jialue Wang, Enrui Zhang et Weiyu Chen. *Performance improvement of inverted polymer solar cells thermally evaporating nickel oxide as an anode buffer layer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 98, pages 212–215, 2012. (Cité en page 27.)
- [Zeinalov 2001] Eldar B Zeinalov et Gerhard Kockmehl. *Fullerene C₆₀ as an antioxidant for polymers*. Polymer degradation and stability, vol. 71, no. 2, pages 197–202, 2001. (Cité en page 191.)
- [Zhang 2010] Yuan Zhang, Bert de Boer et Paul WM Blom. *Trap-free electron transport in poly (p-phenylene vinylene) by deactivation of traps with n-type doping*. Physical Review B, vol. 81, no. 8, page 085201, 2010. (Cité en pages 51, 188 et 189.)
- [Zhang 2013] Yuan Zhang, Huiqiong Zhou, Jason Seifert, Lei Ying, Alexander Mikhailovsky, Alan J Heeger, Guillermo C Bazan et Thuc-Quyen Nguyen. *Molecular Doping Enhances Photoconductivity in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, vol. 25, no. 48, pages 7038–7044, 2013. (Cité en pages 51 et 161.)

Liste des publications

- [Zhao 2010] Guangjin Zhao, Youjun He et Yongfang Li. *6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly (3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization*. *Advanced Materials*, vol. 22, no. 39, pages 4355–4358, 2010. (Cité en page 11.)
- [Zimmerman 2010] Jeramy D Zimmerman, Vyacheslav V Diev, Kenneth Hanson, Richard R Lunt, Eric K Yu, Mark E Thompson et Stephen R Forrest. *Porphyrin-Tape/C60 Organic Photodetectors with 6.5% External Quantum Efficiency in the Near Infrared*. *Advanced Materials*, vol. 22, no. 25, pages 2780–2783, 2010. (Cité en page 201.)
- [Zimmerman 2011] Jeramy D Zimmerman, Eric K Yu, Vyacheslav V Diev, Kenneth Hanson, Mark E Thompson et Stephen R Forrest. *Use of additives in porphyrin-tape/C₆₀ near-infrared photodetectors*. *Organic Electronics*, vol. 12, no. 5, pages 869–873, 2011. (Cité en page 201.)

Liste des publications

Journaux

Work Function Tuning for High Performance Solution Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure.

E. Saracco, B. Bouthinon, J.M. Verilhac, C. Celle, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Dhez, J.P. Simonato.

Advanced Materials, vol. 25, no. 45 pp. 6534-6538 (2013).

Design of intermediate layers for solution-processed tandem organic solar cells : Guidelines from a case study on TiO_x and ZnO.

B. Lechene, G. Perrier, K. Emmanouil, S. Kennou, B. Bouthinon, R. de Bettignies.

Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 120 pp. 709-715 (2014).

Efficiency Enhancement in Ternary P3HT/PCBM/CuInS₂ Nanocrystals Hybrid Solar Cells.

A. Lefrancois, B. Luszczynska, B. Pépin-Donat, C. Lombard, B. Bouthinon, J.M. Verilhac, M. Gromova, J. Faure-Vincent, S. Pouget, F. Chandezon, S. Sadki, P. Reiss.

The Journal of Physical Chemistry Letters (soumis)

Impact of blend morphology on interface state recombinations in bulk heterojunction organic solar cells.

B. Bouthinon, R. Clerc, J. Vaillant, J.M. Verilhac, J. Faure-Vincent, D. Djurado, I. Ionica, G. Man, A. Gras, G. Pananakakis, R. Gwoziecki, A. Kahn.

Advanced Functional Materials (accepté)

Conférences internationales

Optimization of organic photodiode architecture : photodetector versus photovoltaic cells.

B. Bouthinon, R. Clerc, S. Altazin, A. Gras, J. Vaillant, R. Gwoziecki, G. Ghibaudo, R. Coppard.

ICOE 2012

Blend morphology study in bulk heterojunction organic solar cell : impact of interface states recombination.

B. Bouthinon, R. Clerc, J. Vaillant, J.M. Verilhac, J. Faure-Vincent, I. Ionica, A. Gras, D. Djurado, R. Gwoziecki.

ICOE 2013

Front and back side efficiency differences in semi-transparent organic solar cells : the role of deep acceptor traps state.

B. Bouthinon, R. Clerc, J.M. Verilhac, S. Jacob, A. Gras, J. Joimel, O. Dhez, A. Revaux.
ICOE 2014

Impact of gap states on organic photodiodes performances

Abstract : Organic photodiodes are nowadays of growing interests as they are able to address promising applications such as human-machine interfaces, medical and large area sensors. Organic photodiodes are made on large plastic substrate using different printing techniques. Intensive research have been made on this field as it offers many advantages with respect to amorphous silicon : ease of process, low cost fabrication process, flexible substrate and competitive polymer absorption properties.

However, organic photodiode performances are still lower than the expected characteristics. The objective of this work is to study gap states which are responsible for major source of electrical losses in these devices. Indeed gap states are sources of Shockley Read Hall type recombinations which lead to the recombination of electron hole pairs under light condition and the generation of thermal current under dark condition.

First, gap states and their impact on organic photodiode performances are studied using numerical simulations. Based on these simulations, results determined that the mid gap states are the most efficient trap states among the distribution of states inside the gap. Then, this study was applied to band tail states which originate from the polymer chains disorder inside the bulk heterojunction. An experimental investigation highlights the energetic reorganization of band tail states when a thermal annealing step is introduced. A model is derived from these characterizations and demonstrated that when the physical parameters of the bulk heterojunction morphology and the band tail states characteristics are taken into account, electro-optical performances can be well reproduced by this model. On the other hand, UPS measurement confirmed the key role played by the energetic reorganization of these band tail states during the annealing treatment in the active layer on the photodiode performances improvement.

A second study concerns the charged deep gap states (donor or acceptor). In sufficient concentration, these deep gap states can lead to the electrical potential bending between the anode and the cathode and so to a non-uniformity of the electric field inside the active layer. As consequences, these gap states induce a dissymmetry of collection efficiency depending of the illumination side. Different optimization paths are studied in order to reduce their concentration and their detrimental impact on the organic photodiode performances.

Keywords : Organic electronics, photodiode, bulk heterojunction, modeling, gap states

Résumé : Produites sur des substrats de grande dimension grâce aux technologies d'impression, les photodiodes organiques suscitent un intérêt grandissant pour leurs applications prometteuses dans le domaine de l'imagerie médicale, des interfaces hommes-machines et les grands instruments. Ces photodiodes (dont les performances tendent à concurrencer celles en silicium amorphe), présentent de nombreux avantages : simplicité du procédé d'impression, faible coût d'investissement, souplesse du substrat et propriétés d'absorption remarquables des polymères.

Toutefois, les performances de ces photodiodes restent encore en deçà de ce que l'on pourrait espérer. Ce travail de thèse a pour but d'étudier une source importante de dégradation des performances de ces photodiodes : les états de gap. En effet, ces états de gap induisent des recombinaisons de type Shockley Read Hall (SRH), donnant lieu sous lumière à des recombinaisons de paires électron trou, et en l'absence de lumière, à une augmentation du courant d'obscurité par génération dite thermique.

Dans ce manuscrit, les états de gap et leurs impacts sur les performances des photodiodes organiques ont été tout d'abord étudiés par le biais de simulations numériques. Le rôle prédominant des états de milieu de gap dans les recombinaisons a ainsi été mis en évidence. Par la suite, ces simulations ont été généralisées au cas de distributions de pièges ou queues de bandes, mettant en évidence le rôle des états profonds d'une part, et des états peu profonds d'autre part. L'étude expérimentale des queues de bande (dont l'origine est probablement le désordre des chaînes de polymères dans l'hétérojonction volumique) a montré que ces queues de bande peuvent être partiellement contrôlées par l'introduction d'un recuit. Un modèle a été développé et a permis de montrer que lorsque les caractéristiques physiques de la morphologie de l'hétérojonction volumique et électriques des queues de bande sont connues et prises en compte, les caractéristiques électro-optiques des photodiodes organiques peuvent être correctement reproduites. Des caractérisations physiques par UPS ont confirmé par ailleurs le rôle joué par la réorganisation des queues de bande au cours du recuit thermique de la couche active dans l'amélioration des performances des photodiodes organiques.

Dans le cadre d'une seconde étude, il a été mis en évidence que des pièges profonds chargés (accepteurs ou donneurs) en concentration importante conduisent à une courbure du potentiel électrique entre l'anode et la cathode et donc à une non-uniformité du champ électrique dans la couche active. En conséquence, ces états profonds sont à l'origine d'une dissymétrie du rendement de collection lorsque l'on éclaire ces composants d'un côté ou de l'autre. Différentes voies d'optimisations ont été étudiées afin de réduire leur concentration, ainsi que leur impact sur les performances des photodiodes organiques.

Mots clés : Electronique organique, photodiode, hétérojonction volumique, modélisation, états de gap
