



**HAL**  
open science

# Photodétecteurs organiques : conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance

Marcin Kielar

► **To cite this version:**

Marcin Kielar. Photodétecteurs organiques : conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0226 . tel-01433861

**HAL Id: tel-01433861**

**<https://theses.hal.science/tel-01433861>**

Submitted on 13 Jan 2017

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

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

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

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

Par **Marcin KIELAR**

**Photodétecteurs organiques - conception, caractérisation  
et étude des mécanismes de défaillance**

Sous la direction de : Lionel HIRSCH et Olivier DHEZ

Soutenue le 4 novembre 2016

Membres du jury :

<b>M. KAHN Antoine</b>	Professeur à l'Université de Princeton	Rapporteur
<b>M. CLERC Raphaël</b>	Professeur à l'Université Jean-Monnet-Saint-Étienne	Rapporteur
<b>M. DILHAIRE Stefan</b>	Professeur à l'Université de Bordeaux	Examineur
<b>M. DHEZ Olivier</b>	Ingénieur à ISORG, Grenoble	Encadrant Industriel
<b>M. HIRSCH Lionel</b>	Directeur de recherche au CNRS, Bordeaux	Directeur de thèse





## **Titre : Photodétecteurs organiques - conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance**

**Résumé :** Cette thèse concerne l'étude des photodétecteurs à base de matériaux semi-conducteurs organiques (OPDs) sensibles à la lumière verte. Ces travaux se divisent en cinq parties distinctes. Tout d'abord, une recherche bibliographique suivie des notions fondamentales sur les matériaux et le fonctionnement des dispositifs organiques est présentée. Ensuite, un travail sur la méthodologie concernant la fabrication de bancs expérimentaux et sur la métrologie garantissant l'exactitude des données expérimentales sont effectués. Les méthodes de fabrication et d'optimisation, notamment le dépôt par sérigraphie, sont également présentées. La partie expérimentale concerne l'étude de l'origine du courant d'obscurité dans les structures organiques à base des matériaux donneur et accepteur d'électrons, la conception et la caractérisation d'un photodétecteur organique à l'état de l'art dont les performances optoélectroniques sont proches des dispositifs inorganiques basés sur la technologie silicium. Enfin, l'étude des mécanismes de dégradation d'un capteur organique est présentée mettant en avant le rôle de l'oxygène et l'humidité.

**Mots clés :** Photodétecteurs organiques, PCDTBT, sérigraphie, courant d'obscurité, stabilité

---

## **Title : Organic photodetectors - design, characterization and study of degradation mechanisms**

**Abstract :** This thesis deals with the study of photodetectors based on organic semiconductor materials (OPDs) that are sensitive to green light. There are five parts to this study. First, a bibliographic study following the fundamentals of organic materials and the working principle of organic photodetectors is presented. Then, an extended study on the methodology and metrology is detailed, which was carried out in order to design and fabricate new optoelectronic instruments that are able to characterize organic devices accurately. Fabrication and optimization steps of organic photodetectors are detailed. The experimental section concerns the study on the origin of the dark current in organic devices based on electron donor/acceptor systems. A choice of materials is discussed and a full characterisation of state-of-the-art organic photodetectors is presented in detail. The measured performances were close to the those of inorganic sensors based on silicon technology. Finally, a study of degradation mechanisms is presented which highlights the role of oxygen and moisture.

**Keywords :** Organic photodetectors, PCDTBT, screen-printing, low dark current

---

## **Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS)**

Université de Bordeaux et CNRS, UMR 5218, F-33400 Talence, France



## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche ainsi que pour s'être déplacés à Bordeaux pour ma soutenance. Je tiens ainsi à remercier Stefan Dilhaire qui a été examinateur et président du jury, et Antoine Kahn et Raphaël Clerc qui ont été rapporteurs de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements vont d'abord à Lionel Hirsch et Olivier Dhez qui m'ont accordé tous les deux leur confiance au départ lorsque j'étais encore étudiant à Nantes, et ensuite pour m'avoir si bien guidé tout au long de ces trois années. Leurs conseils avisés, leur bienveillance et leur soutien au quotidien ont largement contribué au succès de ma thèse. J'ai énormément apprécié travailler avec eux. Ils ont su me faire grandir et ont permis de m'améliorer en tant que personne. Je garde un souvenir heureux de nos nombreux moments de partage au travail et en dehors du travail. Plus particulièrement, j'ai une immense reconnaissance à Lionel pour les nombreuses discussions scientifiques. J'ai rarement rencontré au cours de mon cursus un chercheur aussi passionné et passionnant. En puis, je remercie Olivier pour l'accueil chaleureux à Grenoble, pour son implication dans cette thèse et pour m'avoir fait découvrir le monde de l'industrie, si différent du milieu académique.

Je souhaite ensuite rendre hommage aux institutions qui ont rendu possible ces trois années de recherche: l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) pour l'organisation de cette thèse CIFRE, la société ISORG pour le financement, l'Université de Bordeaux, l'Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur (ED SPI) et le laboratoire l'IMS Bordeaux où j'ai effectué ma recherche. Plus particulièrement, je remercie l'ensemble du personnel de la société ISORG basée à Grenoble, notamment: Marielle et Emmanuel Guérineau, Christine Garcin, Emeline Berthod et Benjamin Bouthinon.

Ma reconnaissance va par ailleurs à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse. Je pense en particulier à Isabelle Favre pour la formation en sérigraphie et à Arnaud Curutchet pour la formation en bruit basses fréquences. J'exprime ma gratitude aux chefs de laboratoire et d'équipe qui m'ont formé sur de nombreux équipements : Sylvain Chambon pour la sonde de Kelvin, Guillaume Wantz pour la fabrication de dispositifs et Mamatimin Abbas pour la formation en mesures fréquentielles. Je voudrais également remercier chaleureusement Isabelle Dufour, Pascal Tardy, Laurence Vignau et Sophie Pascal pour toutes les discussions scientifiques au sein du laboratoire bordelais.

Je tiens aussi à remercier quelques personnes qui m'ont beaucoup marqué. Tout d'abord, je voudrais remercier les doctorants et les post-doctorants : Frédéric Guillain, Aurélien Tournebize, Thérèse Gorisse, Uyxing Vongsaysy, Mylène le Borgne et Maxime le Bail pour leurs conseils et leur sourire au quotidien. Je voudrais remercier particulièrement Yolande Murat pour son amitié, sa présence et les fabuleux voyages en Pologne et aux Etats-Unis. Je remercie également Marco Pereira, Pierre-Henri Ducrot, Elodie Destouesse, Gilles

Roche, Gildas Laurans et Geoffroy Houin pour les nombreuses activités en dehors du laboratoire. Enfin, je remercie mes collègues de bureau, William Greenbank et Damien Thuau qui m'ont supporté durant ces trois années.

Pour finir, je tiens à saluer mes deux chers amis : Ségolène Pajot et Patrice Gosmat qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont aidé à avancer même quand je perdais confiance. Enfin, je tiens à remercier ma famille: mes parents qui ont toujours cru en moi, mon frère et ma sœur ainsi que mes grands-parents.

À toutes et tous un immense merci encore !

Marcin

*„Quelque part, quelque chose d'incroyable attend d'être connu”*  
Carl Sagan

# Table des matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I. LES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....</b>	<b>19</b>
1.1. LE DEVELOPPEMENT DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....	19
1.2. SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES .....	23
1.2.1. Conductivité dans un semi-conducteur organique .....	24
1.2.2. Structure de bandes. Analogie avec les semi-conducteurs inorganiques .....	24
1.2.3. Propriétés d'absorption de photons .....	25
1.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN PHOTODETECTEUR ORGANIQUE .....	26
1.3.1. Absorption des photons et création des excitons .....	26
1.3.2. Diffusion et dissociation des charges. Rôle de l'accepteur d'électrons.....	26
1.3.3. Transport des charges libres vers les électrodes. Recombinaisons.....	28
1.3.4. Circuit équivalent d'une photodiode inorganique .....	28
1.3.5. L'effet de la polarisation sur le photodétecteur.....	29
1.4. STRUCTURE ET MATERIAUX UTILISES.....	33
1.4.1. Matériaux donneurs d'électron .....	33
1.4.2. Matériaux accepteurs d'électron.....	35
1.4.3. Matériaux d'électrodes. ITO et PEDOT:PSS.....	36
1.4.4. Matériaux pour les couches interfaciales .....	38
1.5. FIGURES DE MERITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES.....	39
1.5.1. Courant d'obscurité .....	39
1.5.2. Efficacité quantique externe.....	40
1.5.3. Sensibilité.....	41
1.5.4. Linéarité et plage dynamique .....	42
1.5.5. Temps de réponse et fréquence de coupure .....	44
1.5.6. Détektivité spécifique .....	45
1.5.7. Autres paramètres des photodétecteurs organiques .....	46
1.6. BIBLIOGRAPHIE .....	47
<b>CHAPITRE II. METHODOLOGIE ET METROLOGIE .....</b>	<b>57</b>
2.1. METHODES DE FABRICATION ET LEUR OPTIMISATION.....	57
2.1.1. Substrats et leur préparation.....	57
2.1.2. Enduction centrifuge. Dépôt des couches interfaciales .....	58
2.1.3. Dépôt par évaporation sous vide. Cas des contacts métalliques.....	58
2.1.4. Sérigraphie. Principe de base de fonctionnement .....	59
2.2. OPTIMISATION DE LA SERIGRAPHIE.....	60
2.2.1. Paramètres clé de la calibration .....	60
2.2.2. Porte-substrats et motifs choisis.....	61
2.2.3. Préparation des négatifs pour l'écran de sérigraphie.....	63

2.2.4. Vers un écran métallique de sérigraphie .....	64
2.3. DETERMINATION DE LA SURFACE ACTIVE DU PHOTODETECTEUR .....	64
2.4. FABRICATION DE BANCS EXPERIMENTAUX.....	65
2.4.1. Banc expérimental « BlackBox » et son évolution .....	65
2.4.2. Banc expérimental pour mesurer l'efficacité quantique (EQE).....	70
2.4.3. Banc expérimental pour les mesures de vieillissement.....	71
2.4.4. Banc expérimental pour mesures de bruits en basse fréquence.....	73
2.4.5. Banc expérimental pour les mesures de temps de réponse.....	73
2.5. METROLOGIE DES LED HAUTE PUISSANCE .....	73
2.5.1. Choix de la LED. Erreurs à éviter lors de la calibration.....	74
2.5.2. Calibration des LED à l'aide d'une sphère d'intégration.....	77
2.5.3. Calibration des LED à l'aide d'une photodiode Silicium.....	83
2.6. GESTION DE BRUIT ELECTROMAGNETIQUE .....	87
2.6.1. Origine de la pollution électromagnétique.....	87
2.6.2. Mise en évidence du bruit. Solutions apportées .....	87
2.7. CONCLUSIONS.....	90
2.8. BIBLIOGRAPHIE .....	91
<b>CHAPITRE III. L'ORIGINE DU COURANT D'OBSCURITE .....</b>	<b>95</b>
3.1. OPTIMISATION D'UN PHOTODETECTEUR A BASE DE P3HT:PC <sub>60</sub> BM.....	95
3.1.1. Généralités sur la couche active P3HT:PC <sub>60</sub> BM.....	95
3.1.2. Photodétecteurs avec une électrode métallique évaporée sous vide .....	96
3.1.3. Impression de l'électrode supérieure.....	97
3.1.4. L'effet du traitement par monocouche auto-assemblée (SAM).....	98
3.1.5. Optimisation de la morphologie de la couche active.....	101
3.1.6. Couche interfaciale d'oxyde de tungstène (WO <sub>3</sub> ) .....	104
3.1.7. L'effet de la petite molécule TCTA et du polymère TFB .....	106
3.1.8. L'effet de la couche d'oxyde de nickel (NiO) par évaporation .....	108
3.1.9. L'effet de la petite molécule TPBi .....	109
3.1.10. Couche interfaciale ZnO. Cas de la couche active P3HT:PC <sub>60</sub> BM .....	110
3.2. LE COURANT D'OBSCURITE DANS LA COUCHE ACTIVE ISORG1:PC <sub>60</sub> BM .....	113
3.2.1. Généralités sur le polymère ISORG .....	113
3.2.2. L'effet de la couche d'oxyde de zinc (ZnO).....	114
3.2.3. Couche interfaciale PEIE et son effet à différentes concentrations .....	115
3.3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	118
3.4. BIBLIOGRAPHIE .....	118
<b>CHAPITRE IV. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES A L'ETAT DE L'ART .....</b>	<b>125</b>
4.1. CHOIX DE MATERIAUX ET OPTIMISATION .....	125
4.1.1. Choix du polymère PCDTBT en tant que donneur d'électrons.....	125
4.1.2. Choix du PC <sub>60</sub> BM en tant qu'accepteur d'électrons .....	127
4.1.3. Choix des électrodes et couches interfaciales – Structure complète.....	127

4.1.4. Fabrication. Optimisation de la couche active.....	128
4.2. PERFORMANCES OPTOELECTRONIQUES DANS LE CAS DU PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM.....	130
4.2.1. Caractéristiques en courant-tension, et courant d'obscurité.....	130
4.2.2. Efficacité quantique et sensibilité.....	132
4.2.3. Mesures de linéarité.....	133
4.2.4. Mesures de temps de réponse.....	134
4.2.5. Fréquence de coupure.....	137
4.2.6. Défectivité spécifique et mesures de bruit.....	139
4.3. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES SUR DES SUBSTRATS FLEXIBLES.....	141
4.3.1. Etapes de fabrication.....	141
4.3.2. Performances optoélectroniques.....	142
4.4. ÉTAT DE L'ART DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES.....	143
4.5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	144
4.6. BIBLIOGRAPHIE.....	144
<b>CHAPITRE V. STABILITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES.....</b>	<b>151</b>
5.1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STABILITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES.....	151
5.2. PROTOCOLE DE MESURE.....	152
5.3. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM.....	153
5.3.1. Etude de la durée de vie.....	153
5.3.2. L'effet de l'air ambiant.....	155
5.3.3. L'effet de l'air sec et de l'humidité.....	156
5.3.4. L'effet de la polarisation sans lumière.....	159
5.3.5. Photo-oxydation du polymère de la couche active.....	159
5.3.6. Stabilité de l'électrode PEDOT:PSS. Conductivité.....	166
5.3.7. Stabilité du travail de sortie de l'électrode PEDOT:PSS.....	168
5.4. MODELISATION DU VIEILLISSEMENT DANS LE CAS DU PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM.....	170
5.4.1. Modèles utilisés.....	170
5.4.2. Résultats de modélisation numérique.....	171
5.5. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES ISORG1:PC <sub>60</sub> BM.....	174
5.5.1. Etude de la durée de vie.....	174
5.5.2. L'effet de l'oxygène et de l'humidité.....	176
5.5.3. Evolution de l'efficacité quantique du photodétecteur ISORG1:PC <sub>60</sub> BM.....	180
5.6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	181
5.7. BIBLIOGRAPHIE.....	182
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>189</b>
<b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES.....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXE - Logiciels de mesure et d'automatisation</b>	
<b>développés pour ce travail de thèse.....</b>	<b>195</b>





# **Introduction**

aux photodétecteurs organiques



## Introduction

Depuis les dix dernières années, la recherche dans le domaine des photodétecteurs à base de matériaux issus de la chimie du carbone s'est intensifiée. En effet, cette technologie permet l'émergence d'une nouvelle génération de capteurs flexibles organiques présentant des propriétés optoélectroniques qui lui permettent de rivaliser avec les technologies basées sur les semi-conducteurs inorganiques comme le silicium. Les atouts sont nombreux, nous pouvons citer notamment la capacité à détecter le rayonnement visible et infrarouge, la possibilité de jouer sur la forme du photodétecteur, la flexibilité, l'intégration facile dans les interfaces homme-machine, et un faible coût de fabrication sur des substrats de taille importante grâce à des techniques de dépôt par voie liquide.[1]

On distingue deux familles de dispositifs basés sur les photodétecteurs organiques suivant l'application visée. La première famille concerne les photodiodes simples qui présentent une faible résolution étant donnée leur taille. Elles peuvent être assemblées en modules ou bien fonctionner chacune de façon individuelle. Les applications visées pour les photodiodes sont diverses. Nous pouvons citer la gestion automatique de l'éclairage public ou domestique, les interfaces homme-machine nécessitant un contrôle sans contact afin d'éviter les contaminations (un bloc opératoire étant un bon exemple), les capteurs de proximité (par exemple intégrés dans les véhicules pour faciliter le stationnement), ou bien l'inventaire ou la reconnaissance d'objets (par exemple leur comptage au sein d'un hangar de stockage).

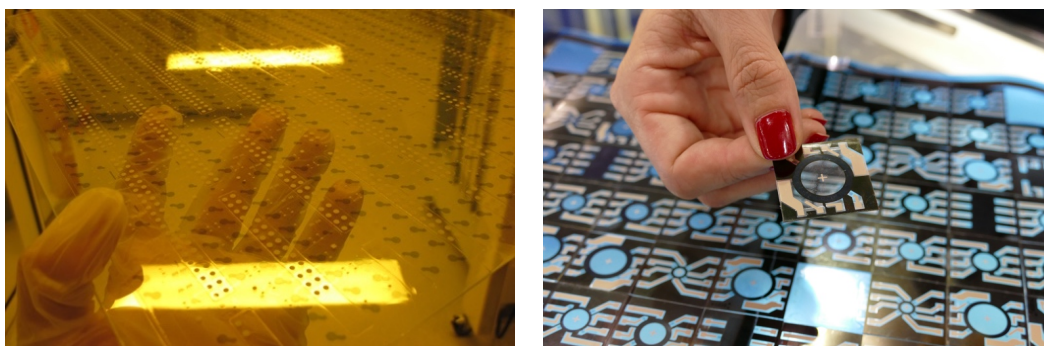


Figure 1. A gauche : les photodiodes fabriquées par la société ISORG sur des substrats de grande taille, chaque point noir visible représente un photodétecteur individuel. A droite : l'exemple d'un module circulaire fabriqué par la société ISORG contenant plusieurs photodiodes simples pour la détection de la direction du vent. Plus d'informations sont accessibles sur le site internet [www.isorg.fr](http://www.isorg.fr).

La seconde famille comprend des capteurs d'images basés sur des réseaux bidimensionnels de photodétecteurs. Ces structures sont déposées sur une matrice active à base de transistors organiques en couche mince. En résulte un capteur de grande surface à la fois fin, flexible, léger et robuste et pouvant s'utiliser sur presque n'importe quelle surface. Nous pouvons l'imaginer épouser la forme du volant d'un véhicule ou s'intégrer à la surface d'une carte bancaire ou au dos d'un ordinateur afin que ces objets ne puissent être utilisés qu'après identification formelle du propriétaire. Les applications peuvent être extrêmement variées. Par exemple, pour la biométrie, la technologie organique employée permet en une seule manipulation non seulement de visualiser des empreintes digitales mais également

cartographier des veines en surface du ou des doigts apposés sur la surface du capteur. Ce qui apporte un niveau de sécurité supplémentaire en termes d'identification des personnes par rapport aux empreintes seules et réduit les taux d'erreurs.

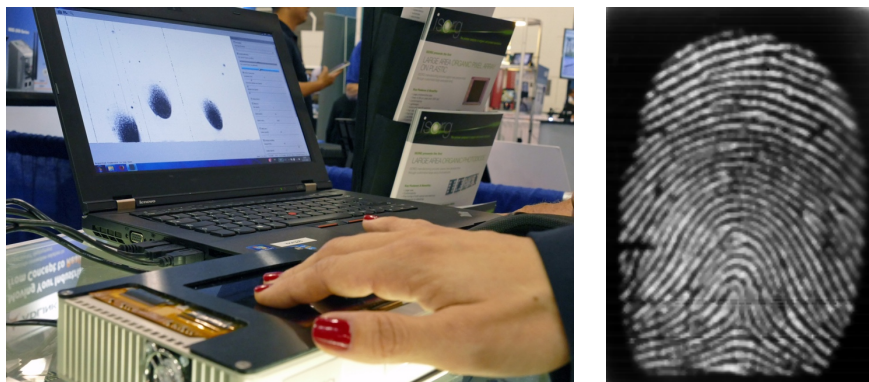


Figure 2. A gauche : un prototype du banc expérimental utilisé par la société ISORG pour la biométrie à partir d'une matrice de photodétecteurs organiques. A droite : l'exemple d'une empreinte digitale obtenue. Plus d'informations sont disponibles sur le site internet [www.isorg.fr](http://www.isorg.fr).

Un secteur médical est également visé par les capteurs organiques. La radiologie et la détection indirecte des rayons X est un bon exemple. L'avantage de ce capteur par rapport à la technologie inorganique réside à la fois dans le faible coût de fabrication d'un substrat de taille suffisante pour effectuer une imagerie médicale et aussi dans sa mobilité étant donné son poids et sa flexibilité. L'accès aux soins pourrait ainsi être étendu pour les pays en voie de développement et dans les régions de l'instabilité géopolitique (conflits, guerres).

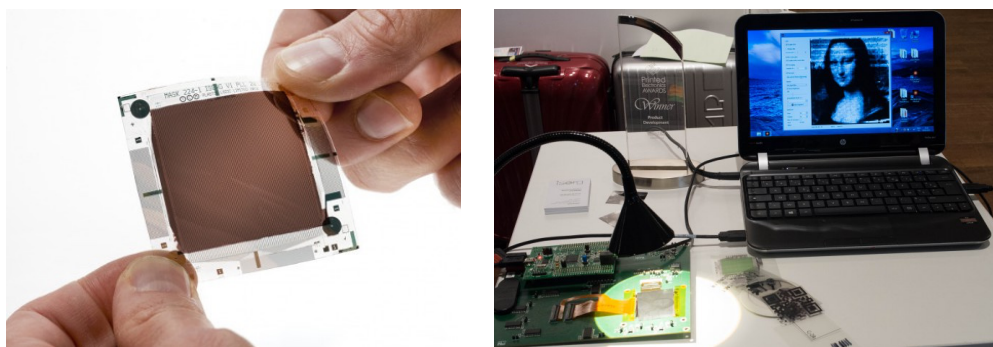


Figure 3. A gauche : une matrice de photodétecteurs de taille  $16\text{ cm}^2$  comprenant 8930 pixels développée par la société ISORG, chaque pixel étant un photodétecteur organique. A droite : l'exemple de scan d'une petite image de la Joconde. Nous remarquerons qu'aucune optique n'est nécessaire pour obtenir une image claire et nette. Plus d'informations sont accessibles sur le site internet [www.isorg.fr](http://www.isorg.fr).

Les capteurs d'images pourraient également trouver de nombreuses applications pour le grand public. Nous pouvons citer notamment les scanners de code-barres à une ou deux dimensions, les scanners optiques, les jouets interactifs ou les interfaces homme-machine utilisées pour l'électroménager ou pour une habitation entière en général. Les possibilités offertes par les photodétecteurs organiques ne sont limitées, à vrai dire, que par notre imagination et les connaissances techniques.

Aussi, une nouvelle famille de capteurs est en train d'émerger dans ces derniers mois. Il s'agit des biocapteurs organiques enrichissant le monde de la bioélectronique.[2] Ces capteurs se basent sur les mêmes matériaux organiques que les photodétecteurs, ils sont flexibles et compatibles avec les tissus humains, ce qui ouvre les portes vers de nombreuses applications et sûrement vers une future révolution dans le monde médical.

Cette thèse intitulée « **Photodétecteurs organiques – conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance** » aborde la filière des photodétecteurs organiques par une approche expérimentale systématique. Ce manuscrit est composé de cinq chapitres présentant :

- une recherche bibliographique suivie des notions fondamentales sur les matériaux et les dispositifs organiques nécessaires à la compréhension de cette étude,
- la méthodologie et la métrologie afin de garantir l'exactitude des données expérimentales, ainsi que les méthodes de fabrication mises en œuvre,
- l'étude sur l'origine du courant d'obscurité dans les structures organiques à base des matériaux donneur et accepteur d'électrons,
- la conception et la caractérisation d'un photodétecteur organique à l'état de l'art en terme de ses performances optoélectroniques,
- l'étude de stabilité dans le temps d'un capteur organique ainsi que le rôle de l'oxygène et l'humidité.

Un chapitre supplémentaire « Annexes » se trouve à la fin de ce manuscrit de thèse.

## Bibliographie

- [1] R. D. J. Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, and P. Meredith, "Organic Photodiodes : The Future of Full Color Detection and Image Sensing," *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4766–4802, 2016.
- [2] Y. S. Rim, S.-H. Bae, H. Chen, N. De Marco, and Y. Yang, "Recent Progress in Materials and Devices toward Printable and Flexible Sensors," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 4415–4440, 2016.



# Chapitre I

Les photodétecteurs organiques



## Table des matières

<b>CHAPITRE I. LES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....</b>	<b>19</b>
1.1. LE DEVELOPPEMENT DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....	19
1.2. SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES .....	23
1.2.1. Conductivité dans un semi-conducteur organique .....	24
1.2.2. Structure de bandes. Analogie avec les semi-conducteurs inorganiques .....	24
1.2.3. Propriétés d'absorption de photons .....	25
1.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN PHOTODETECTEUR ORGANIQUE .....	26
1.3.1. Absorption des photons et création des excitons .....	26
1.3.2. Diffusion et dissociation des charges. Rôle de l'accepteur d'électrons.....	26
1.3.3. Transport des charges libres vers les électrodes. Recombinaisons.....	28
1.3.4. Circuit équivalent d'une photodiode inorganique .....	28
1.3.5. L'effet de la polarisation sur le photodétecteur.....	29
1.4. STRUCTURE ET MATERIAUX UTILISES.....	33
1.4.1. Matériaux donneurs d'électron .....	33
1.4.2. Matériaux accepteurs d'électron.....	35
1.4.3. Matériaux d'électrodes. ITO et PEDOT:PSS.....	36
1.4.4. Matériaux pour les couches interfaciales .....	38
1.5. FIGURES DE MERITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES.....	39
1.5.1. Courant d'obscurité .....	39
1.5.2. Efficacité quantique externe.....	40
1.5.3. Sensibilité.....	41
1.5.4. Linéarité et plage dynamique .....	42
1.5.5. Temps de réponse et fréquence de coupure .....	44
1.5.6. Détektivité spécifique .....	45
1.5.7. Autres paramètres des photodétecteurs organiques .....	46
1.6. BIBLIOGRAPHIE .....	47

## Chapitre I. Les photodétecteurs organiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principes de fonctionnement des photodétecteurs organiques imprimés. Après un bref historique, les notions de base sur la conductivité dans les matériaux organiques, le principe de fonctionnement ainsi que les critères de performance des photodétecteurs sont détaillés.

### 1.1. Le développement des photodétecteurs organiques

Il est impossible de parler des photodétecteurs organiques sans mentionner l'évolution des cellules photovoltaïques organiques. En effet, le développement de ces deux technologies, relativement proches, s'est fait en parallèle et les concepts développés dans le cadre de l'amélioration de leurs performances, tels que l'hétérojonction bicouche ou volumique, la structure dite directe ou inverse, sont utilisés de nos jours et également dans ces travaux de thèse.

Il faut remonter jusqu'en 1834 pour assister à la découverte de l'effet photovoltaïque par le physicien français Edmond Becquerel.[1] Ses observations furent expliquées en détails par Albert Einstein en 1905 dans le cadre de ses travaux sur l'effet photoélectrique,[2] qui lui valurent le prix Nobel de physique. La photoconductivité dans des matériaux organiques a été reportée pour la première fois par A. Pochettino en 1906.[3] Son étude, confirmée par M. Volmer,[4] mettait en évidence la photoconductivité de l'anthracène de la famille des hydrocarbures aromatiques. La notion de la jonction P-N est introduite un demi-siècle plus tard, en 1954.[5] Mais c'est en 1977 qu'a eu lieu une découverte majeure, celle de la conductivité record du polyacétylène qui a valu également le prix Nobel de chimie à ses trois découvreurs: Alan Heeger, Hideki Shirakawa et Alan MacDiarmid.[6], [7] Ces découvertes ont poussé la communauté scientifique à se focaliser sur la conception et la fabrication de dispositifs organiques tels que les photodétecteurs (OPDs), les cellules photovoltaïques (OPVs) et les diodes électroluminescentes (OLEDs). Un véritable marathon scientifique fut observé dans les années quatre-vingt.

Le premier photodétecteur organique, conçu et fabriqué par K. Kudo et T. Moriizumi,[8] a vu le jour en 1981. Ce dispositif était composé de deux matériaux semi-conducteurs organiques: merocyanine (MC) et rhodamine B (RB) qui font partie de la famille des colorants fluorescents. Ces deux composés, présentés sur la Figure I-1, étaient déposés l'un sur l'autre afin de former une hétérojonction bicouche. Une électrode transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO), une électrode d'aluminium (Al), et une couche de transport d'oxyde de zinc (ZnO) furent également utilisées. La structure complète était verre/ITO/ZnO/MC/RB/Al. Les matériaux furent déposés par pulvérisation cathodique (ZnO) ou par sublimation thermique sous vide à l'aide d'un évaporateur (MC, RB et Al). Au cours des tests électriques, les auteurs observèrent que la MC se comporte comme un semi-conducteur donneur d'électrons (il a un pouvoir d'attraction de charges positives), et la RB comme un semi-conducteur accepteur d'électrons. Même si ces semi-conducteurs sont intrinsèques,

de manière abusive on parle de jonction P-N organique par analogie aux jonctions P-N des matériaux inorganiques comme le silicium (Si).

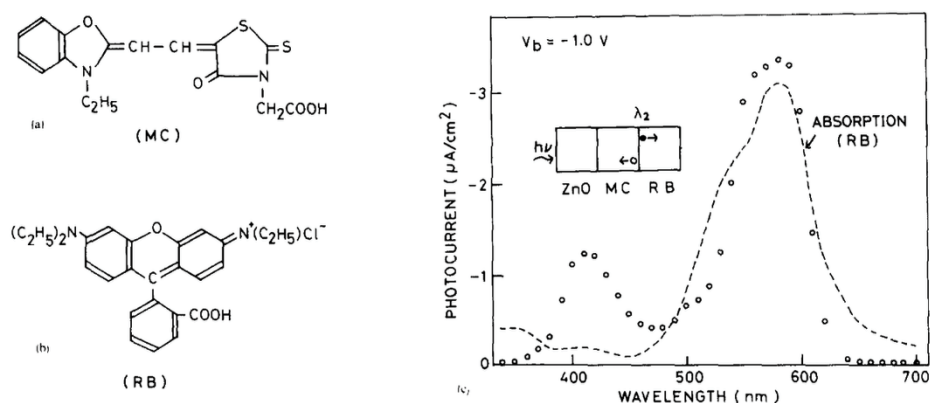


Figure I-1. Structure chimique des semi-conducteurs organiques : merocyanine (MC) et rhodamine B (RB), utilisés pour la fabrication du premier photodétecteur organique, le graphe illustre la réponse spectrale en photocourant, le dispositif est polarisé à  $-1\text{ V}$ . Adapté de [8].

Les auteurs ont utilisé une polarisation négative ( $-1\text{ V}$ ) pour mesurer le photocourant en fonction de la longueur d'onde du photon incident. Ils observèrent que l'OPD est sensible à la lumière verte et jaune, comme présenté sur la Figure I-1. Un photocourant de  $-3.1\ \mu\text{A cm}^{-2}$  est mesuré avec une efficacité quantique de 8%, ce qui démontre qu'il y a 35 ans, il était déjà possible de fabriquer un dispositif performant, capable de détecter une couleur donnée, et cela avec une efficacité quantique modeste mais loin d'être nulle. De plus, ce concept d'une jonction P-N est toujours utilisé de nos jours même s'il a pu évoluer depuis, et les matériaux tels que ITO, Al ou ZnO sont toujours reportés dans la littérature et font également l'objet de ces travaux de thèse.

La première cellule photovoltaïque organique, à base de polyacétylène, a vu le jour quelques mois plus tard.[9] En 1986, un polymère de la famille des polythiophènes fut utilisé par l'équipe de F. Garnier du Centre national de la recherche scientifique (CNRS) pour fabriquer une cellule avec un rendement de 0.1%.[10] L'un des polymères de cette famille est étudié dans ces travaux de thèse.

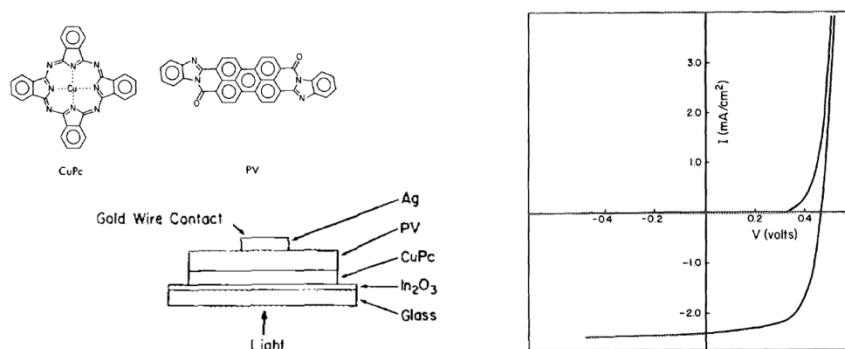


Figure I-2. Première cellule photovoltaïque à hétérojonction bicouche. On remarque un rendement photovoltaïque de 1% mais également un courant d'obscurité du dispositif ne dépassant pas  $10\ \text{nA cm}^{-2}$ . Adapté de [11].

La même année, un concept d'hétérojonction en bicouche pour les cellules photovoltaïques fut (re)démonstré par Tang.[11] En utilisant un matériau donneur et un deuxième matériau appelé accepteur d'électrons, il obtint un rendement photovoltaïque proche de 1%, comme présenté sur la Figure I-2.

Une autre découverte majeure, celle qui concerne l'utilisation d'un footballène, a été reporté par Sariciftci et al. en 1993.[12] Il s'agit d'une molécule sphérique en  $C_{60}$  de la famille des fullerènes. On n'oublie pas de mentionner que la découverte des fullerènes est attribuée aux auteurs Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, tous les trois lauréats du prix Nobel de chimie en 1996. Sariciftci a observé que sa haute affinité électronique et ses propriétés électroniques comme la mobilité rendaient le fullerène  $C_{60}$  très efficace en tant qu'accepteur d'électrons dans un système bicouche.

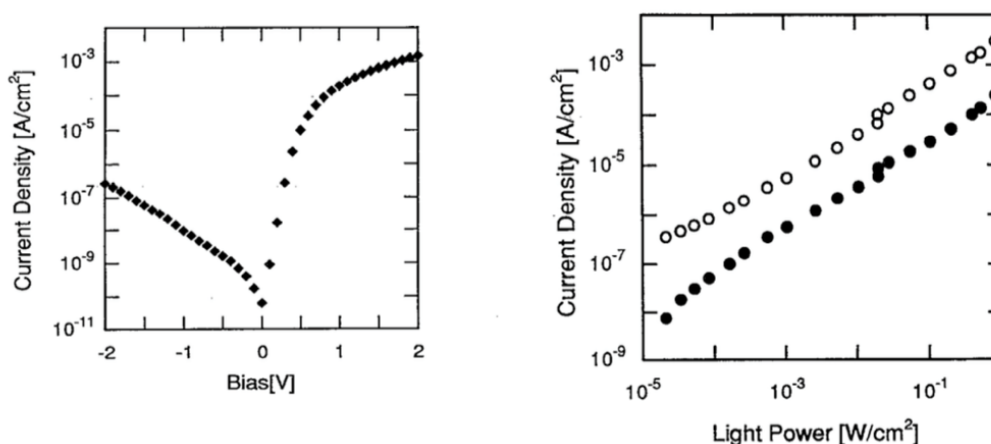


Figure I-3. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur organique à base de  $C_{60}$ . Le graphique de droite présente les mesures de linéarité à 0 et à -1 V. Adapté de [12].

Le polymère utilisé en tant que donneur d'électrons dans ces travaux fut poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV). Sariciftci et al. ne se sont pas limités à considérer leurs dispositifs en tant que cellules photovoltaïques, ils les ont également étudiés en mode photodétecteur, en observant notamment le courant d'obscurité et la linéarité, comme présenté sur la Figure I-3. D'après ces mesures, on observe un courant d'obscurité de l'ordre de 200 nA  $cm^{-2}$  à -2 V et un régime linéaire sur toute la gamme des irradiances mesurées soit sur 5 ordres de grandeur.

En 1994, Yu et al. réalisent un photodétecteur performant à base de MEH-PPV: $C_{60}$ . [13] Il s'agit d'un mélange de deux matériaux au sein de la même couche avec un ratio massique très en faveur pour le polymère. Le choix du ratio donneur: accepteur 10:1 est en effet dû à la faible solubilité du  $C_{60}$  dans les solvants utilisés, ce qui a été reporté quelques mois plus tôt.[14] Malgré cela, les performances des photodétecteurs sont surprenantes, notamment en terme de sensibilité (0.3 A  $W^{-1}$ ) ou de linéarité, comme présenté sur la Figure I-4. Le détecteur est sensible aux photons visibles. De plus, c'est probablement dans ses travaux que l'on parle pour la première fois d'une possibilité d'utiliser les substrats flexibles et en grande surface pour fabriquer des photodétecteurs performants et à bas coût.

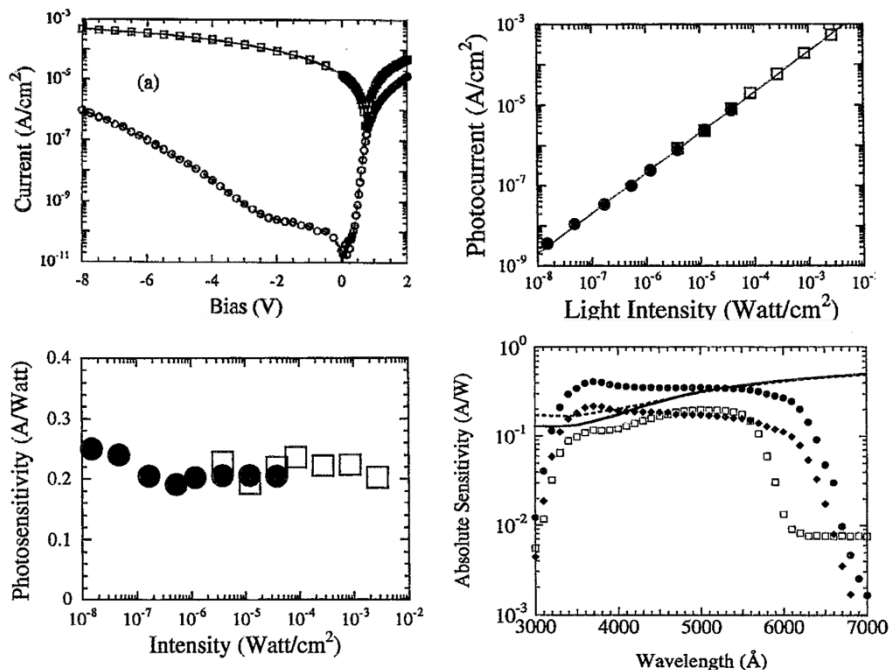


Figure I-4. Les caractéristiques I-V, linéarité et mesures de sensibilité effectuées par Yu et al. en 1994. La couche active est constituée de MEH-PPV:C<sub>60</sub>. Adapté de [13].

La fonctionnalisation du C<sub>60</sub> effectuée en 1995 par Hummelen et al.[15] afin de le rendre soluble dans les solvants, a permis à Yu et al. de réaliser la même année une cellule photovoltaïque à hétérojonction volumique dans laquelle les deux matériaux donneur et accepteur d'électrons sont mélangés créant ainsi un réseau interpénétré.[16] Les matériaux utilisés et le concept d'une hétérojonction volumique sont présentés sur la Figure I-5. Yu et al. ont utilisé le même polymère que Sariciftci et al., mélangé avec du [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC<sub>60</sub>BM), ce qui leur a permis d'obtenir de bons rendements photovoltaïques. Ceci est dû au fait que dans un mélange intime interpénétré, la surface de l'interface donneur/accepteur augmente, ce qui augmente la probabilité de dissociations des excitons.

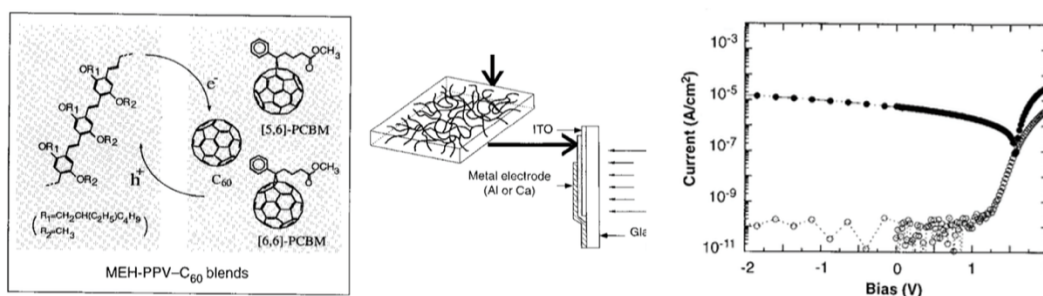


Figure I-5. Première cellule photovoltaïque à hétérojonction volumique réalisée en 1995. On remarque un excellent courant d'obscurité de l'ordre de 100 pA cm<sup>-2</sup>. Adapté de [16].

Toujours dans cette étude, même si cela n'était pas d'une grande importance pour Yu et al., on remarque des courants d'obscurité extrêmement faibles à des polarisations négatives élevées. Ils sont de l'ordre de 10-300 pA cm<sup>-2</sup> entre 0 et -2 V.

Depuis 1995, le concept d'une hétérojonction volumique s'est largement répandu pour devenir la référence pour les cellules et photodétecteurs organiques. Une optimisation significative durant les vingt années suivantes a eu lieu afin de s'approcher des performances des photodiodes inorganiques en terme de linéarité,[17], [18] de détectivité spécifique,[19] de temps de réponse,[20] de courant d'obscurité,[21]–[23] ou d'efficacité quantique.[24]–[26] Nous étudierons ces performances dans les sections suivantes. Les matériaux organiques complexes ont été développés pour permettre au photodétecteur d'être sensible non seulement à la lumière visible mais également à la lumière infrarouge (IR),[27]–[29] ou aux ultraviolets (UV) dans des structures hybrides (organiques-inorganiques).[30] Récemment, de nouveaux matériaux de la famille des pérovskites ont également fait leur apparition dans des structures hybrides.[31]

Les techniques de dépôt ont également évolué afin de réduire le coût et le temps de fabrication par rapport aux techniques nécessitant le vide (par exemple l'évaporation thermique ou l'évaporation par faisceau d'électrons) ou de hautes températures (recuits de matériaux). Ceci dans le but de permettre une production à moindre coût sur grande surface et sur des substrats flexibles.

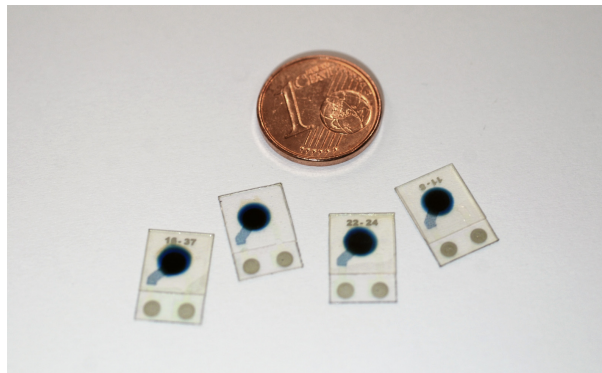


Figure I-6. Photodétecteurs organiques de la société ISORG fabriqués sur des substrats flexibles. La méthode de fabrication est la sérigraphie.

On y retrouve notamment l'impression à jet d'aérosol (*aerosol-jet printing*),[32] l'impression à jet d'encre (*inkjet-printing*),[25], [33] la sérigraphie (*screen-printing*),[34] l'impression « *Doctor blade* », [34] l'impression par pulvérisation (*spray-coating*),[35]–[38] sans oublier l'enduction centrifuge (*spin-coating*).[39] Un exemple de dépôt par la sérigraphie est présenté sur Figure I-6.

## 1.2. Semi-conducteurs organiques

Un photodétecteur est un dispositif qui convertit l'énergie lumineuse en signal électrique. Pour que cette conversion soit possible, une couche photo-active organique est prise en sandwich entre deux électrodes. Cette couche est composée de deux matériaux semi-conducteurs organiques appelés donneur et accepteur d'électrons.

Dans cette section, nous nous intéressons aux mécanismes de conduction dans ces matériaux.

### 1.2.1. Conductivité dans un semi-conducteur organique

Le donneur d'électron est, dans la plupart des cas, un polymère semi-conducteur, mais les petites molécules sont également reportées dans la littérature.[40] L'atome de carbone, principal constituant du polymère, possède une configuration électronique  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Il dispose donc de 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former des liaisons simples et multiples avec les autres atomes. Les liaisons covalentes simples, notées  $\sigma$ , sont créées entre deux atomes par recouvrement axial d'orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  ou  $2p_y$  (qui deviennent trois orbitales hybrides  $sp^2$  coplanaires formant un angle de  $120^\circ$  entre elles). On dit alors que les lobes des deux orbitales atomiques pointent l'un vers l'autre, et que l'arrangement se fait dans le même plan XY. Ces liaisons constituent le squelette plan stabilisant la molécule. Perpendiculairement à ce plan, les orbitales  $2p_z$  des deux atomes voisins se recouvrent latéralement pour constituer deux orbitales: liante  $\pi$  et antiliante  $\pi^*$  de plus haute énergie. Il s'agit d'une liaison  $\pi$ , souvent appelée liaison multiple car toujours accompagnée d'une liaison  $\sigma$ . L'exemple est présenté sur la Figure I-7 dans le cas de l'éthylène et sa double liaison,  $\sigma$  et  $\pi$ , entre deux atomes de carbone.

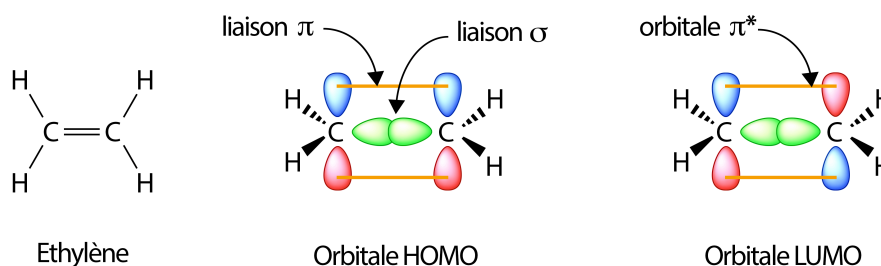


Figure I-7. Structure moléculaire de l'éthylène illustrant ses liaisons simples et doubles.

La liaison  $\pi$  est moins forte que la liaison  $\sigma$  et les électrons qui se trouvent sur les orbitales  $\pi$  ont une faible interaction avec les atomes et peuvent donc facilement transiter d'une orbitale  $\pi$  à une autre au sein du polymère. En effet, ces électrons  $\pi$  ne peuvent pas être attribués à un atome particulier et ils se délocalisent le long de la chaîne de polymère. On dit alors que les liaisons  $\pi$  sont délocalisées. Idéalement donc, pour que le transfert d'électron puisse se faire, la structure doit être issue de la répétition régulière de briques contenant des liaisons doubles et simples, ce qui donne un caractère semi-conducteur au polymère. Un polymère alternant ces briques élémentaires est nommé  $\pi$ -conjugué. Le polyacétylène, qui fut le matériau donneur de la première cellule photovoltaïque en 1982,[9] et dont la structure est présentée sur la Figure I-8, est un bon exemple d'un système  $\pi$ -conjugué.

### 1.2.2. Structure de bandes. Analogie avec les semi-conducteurs inorganiques

Afin de décrire le caractère électronique des semi-conducteurs organiques, un modèle des bandes d'énergie a été proposé par H. Bassler.[41] Dans ce modèle on associe aux orbitales moléculaires liantes la bande (le niveau) HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) qui est l'orbitale moléculaire occupée la plus énergétique, et aux orbitales antiliantes la bande



(le niveau) LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) qui est l'orbitale moléculaire inoccupée la moins énergétique. Ces bandes correspondent, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, aux bandes de valence (BV) et de conduction (BC). L'illustration du mécanisme de formation de bandes HOMO et LUMO avec l'augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacétylène est également présentée sur la Figure I-8.

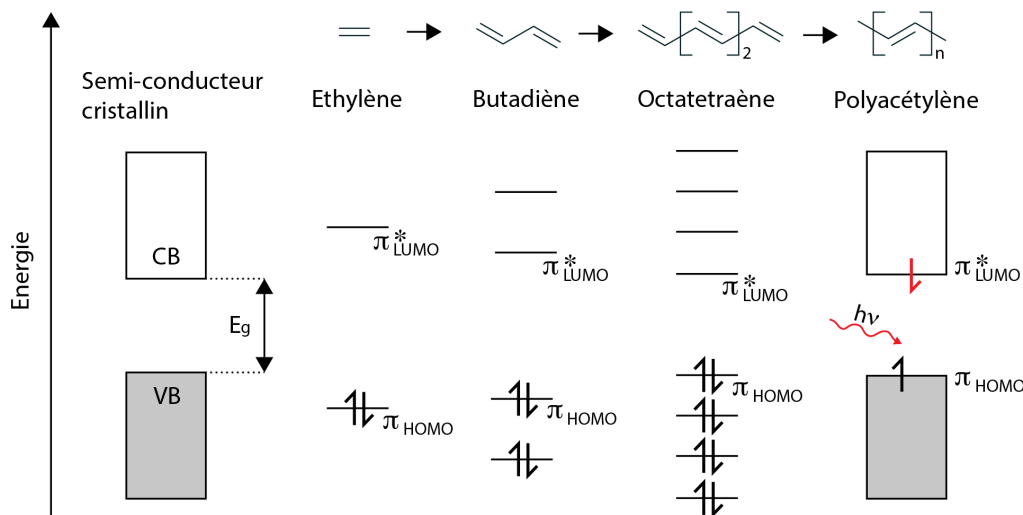


Figure I-8. Concept des bandes LUMO et HOMO dans un semi-conducteur organique simple. Inspiré de [42].

La différence d'énergie entre ces deux niveaux s'appelle la bande interdite ou « gap » et est souvent nommée  $E_g$ . Les gaps des polymères sont généralement compris entre 1.5 eV et 3 eV alors que le silicium présente un gap de 1.12 eV. Ce gap dépend entre autres, de la délocalisation des électrons le long de la molécule et donc du degré de conjugaison. Dans le cas idéal, plus la chaîne est longue, plus le gap sera petit, comme présenté sur la Figure I-8.

### 1.2.3. Propriétés d'absorption de photons

La largeur de la bande interdite  $E_g$  définit également l'énergie minimum requise pour que le photon soit absorbé. En effet, puisque :

$$E = h\nu = hc/\lambda \tag{I.1}$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon,  $\lambda$  sa longueur d'onde et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Ainsi, la relation qui relie l'énergie d'un photon, en électronvolts, et sa longueur d'onde, en nanomètres est :

$$E(eV) = \frac{1239.84 (eV \text{ nm})}{\lambda (nm)} \tag{I.2}$$

A titre d'exemple, un polymère possédant un gap de 2 eV n'absorbera que très peu de photons rouges, la longueur maximum d'absorption étant de 620 nm environ. Cette



dépendance entre l'énergie et la longueur d'onde du photon incident est présentée sur la Figure I-9. La couleur du polymère, telle qu'elle est observée à l'œil nu, correspondra à la couleur complémentaire de celle absorbée et sera plus au moins foncée en fonction de l'épaisseur du matériau déposé en couche mince.

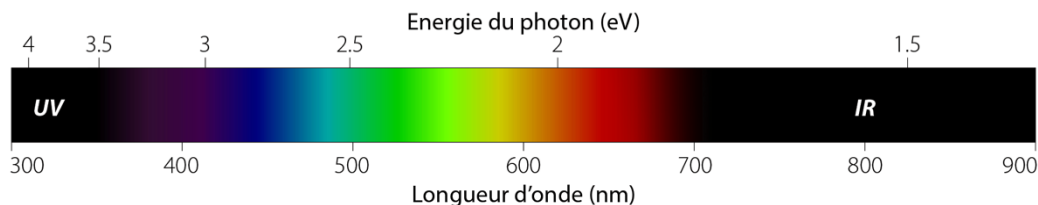


Figure I-9. Relation entre la longueur d'onde et l'énergie d'un photon.

Les photons absorbés au sein d'un polymère doivent d'abord traverser une électrode (organique ou inorganique) qui doit être la plus transparente possible. Pour cela, elle doit posséder un gap supérieur à 3.5 eV. L'oxyde d'indium-étain (ITO) utilisé dans ces travaux est un bon exemple de semi-conducteur à gap élevé, environ 4 eV, son maximum d'absorption se situe aux alentours de 250 nm. Son apparence à l'œil nu est présentée sur la Figure I-21, page 36. Le dopage très élevé de l'ITO lui confère une conductivité électrique élevée tout en gardant une bonne transparence dans le domaine du visible.

### 1.3. Principe de fonctionnement d'un photodétecteur organique

La conversion des photons incidents en signal électrique externe est une réaction en chaîne et peut être divisée en plusieurs étapes.

#### 1.3.1. Absorption des photons et création des excitons

Dans un premier temps, les photons doivent pouvoir traverser l'une des électrodes afin de pénétrer au sein de la couche active. L'absorption d'un photon dans le matériau organique se traduit par un apport d'énergie aux électrons se trouvant sur les orbitales liantes dans la bande HOMO. Cette énergie, si elle est suffisante, permet une promotion d'électrons vers le niveau excité sur les orbitales antiliantes dans la bande LUMO. Un électron passe alors dans la bande LUMO et entraîne l'apparition d'une charge positive, appelée trou, dans la bande HOMO. Ces deux charges ne sont pas libres mais fortement liées par la force Coulombienne. Cette paire électron-trou liée est appelée exciton. L'agitation thermique définie par  $k_B T$  ( $k_B$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température) n'est pas suffisante pour rompre cette liaison qui est de l'ordre de 0.1 - 0.5 eV.[43], [44] L'origine de cette liaison vient de la forte localisation des charges et de la faible constante diélectrique des polymères, située entre 2 et 4.[45]

#### 1.3.2. Diffusion et dissociation des charges. Rôle de l'accepteur d'électrons

Afin de pouvoir dissocier l'exciton pour obtenir des charges libres, le polymère est superposé ou mélangé avec un deuxième matériau semi-conducteur organique, appelé

accepteur d'électrons, possédant une affinité électronique plus forte que le polymère et pour attirer l'électron. La différence des affinités électroniques des deux matériaux doit être supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton. Ainsi, lorsque l'exciton arrive à l'interface entre ces deux matériaux, il peut se dissocier en charges libres.[46], [47] La durée de vie d'un exciton est de l'ordre de 1 ps à 1 ns,[48] et une diffusion d'environ 10 à 20 nm au maximum est reportée dans la littérature.[49]–[51] On cherchera alors à optimiser la morphologie de la couche active de façon à avoir des domaines aux dimensions proches de la longueur de diffusion.

En comparant les niveaux HOMO et LUMO des matériaux utilisés, nous sommes capables de distinguer lequel est donneur et lequel accepteur d'électrons. Le matériau donneur possède en effet le plus faible potentiel d'ionisation alors que le matériau accepteur d'électrons possède la plus forte affinité électronique.

On comprend ici immédiatement l'utilité d'une hétérojonction volumique entre donneur et accepteur d'électron, discutée dans la section précédente et présentée sur la Figure I-10. En effet, dans ce type de structure, l'interface donneur-accepteur est distribuée sur l'ensemble du volume de la couche active et en trois dimensions et présente, par conséquent, une surface nettement plus grande que l'hétérojonction bicouche. La zone où les excitons peuvent se dissocier est ainsi nettement élargie, ce qui augmente le signal électrique en sortie.

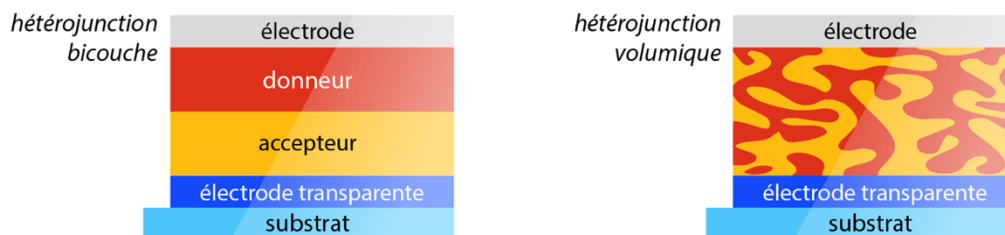


Figure I-10. Schéma général d'un photodétecteur organique avec une couche active constituée d'une hétérojonction bicouche (à gauche) et d'une hétérojonction volumique (à droite). La lumière arrive du côté de l'électrode transparente.

On ajoute qu'il est extrêmement difficile de maîtriser la morphologie de la couche active à l'échelle nanométrique même si une efficacité de dissociation d'excitons proche de 100% a été reporté dans le cas des cellules solaires.[52] Plusieurs voies possibles ont été reportées pour se rapprocher de la morphologie idéale,[53] nous pouvons citer notamment : choix du solvant,[54] ajout d'additifs dans le solvant,[55], [56] technique de dépôt,[57], optimisation du ratio donneur/accepteur d'électrons,[58] l'utilisation d'un recuit thermique de la couche active,[59] ou l'optimisation de l'architecture du polymère.[60]

Lorsque la morphologie de la couche active n'est pas optimale, l'exciton a aussi une certaine probabilité de revenir dans son état fondamental puisque la dissociation des charges n'est pas effective: sa durée de vie et donc sa longueur de diffusion n'est pas suffisante pour permettre à l'exciton d'arriver à l'interface donneur-accepteur d'électrons. La paire électron-trou revient dans son état fondamental en se recombinant et ne contribue pas au photocourant électrique. On parle alors d'une recombinaison géminée car électron et trou proviennent d'une même paire.

### 1.3.3. Transport des charges libres vers les électrodes. Recombinaisons

Le mouvement des charges résulte de la combinaison de deux mécanismes: d'une part le transport tout au long des chaînes conjuguées, et d'autre part, le transport d'une chaîne à l'autre.[61] C'est le mécanisme de transport quantique par saut (*hopping*) qui décrit le passage d'électrons d'une chaîne à l'autre. Le mouvement est contrôlé par la diffusion des porteurs et par le drainage sous l'effet d'un champ électrique, discuté en détails dans la section suivante. Les électrons et trous sont transportés dans la couche active à travers les chemins de percolation formés par les domaines de donneur et d'accepteur. Les mobilités des porteurs reportées pour matériaux organiques varient entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . [62], [63]

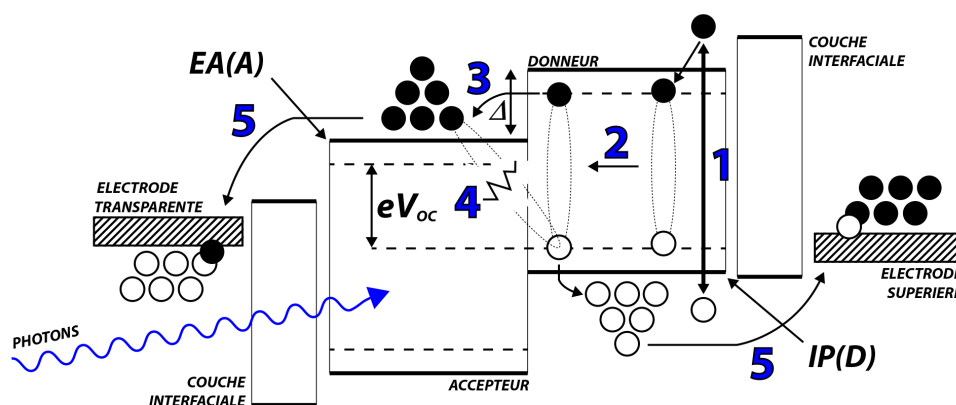


Figure I-11. Etapes de conversion de photons en électrons dans un photodétecteur organique: (1) absorption d'un photon et création de l'exciton, (2) diffusion de l'exciton à l'interface donneur/accepteur, (3) transfert de l'électron vers l'accepteur, (4) dissociation de l'exciton, (5) collecte de charges libres (électrons et trous) aux électrodes. Les recombinaisons ne sont pas prises en compte.

Durant le transport des charges, des pertes de recombinaisons peuvent également se produire lorsqu'un électron libre retombe dans son état fondamental en rencontrant sur son passage un trou. La probabilité de collision électron-trou augmente avec la densité de charges et donc de l'éclairement. Ces recombinaisons sont non gémées car électron et trou ne proviennent pas d'une même paire.

Les charges libres qui arrivent aux électrodes contribuent finalement au photocourant externe du photodétecteur. La collecte des charges sur le circuit dépend de la qualité des interfaces entre la couche active organique et l'électrode (organique ou inorganique). Pour améliorer ces interfaces, des couches supplémentaires de transport (comme l'oxyde de zinc) sont utilisées. Nous allons voir dans la suite de ce manuscrit que son rôle ne se limite pas seulement à améliorer la collecte des charges mais aussi à limiter le courant d'obscurité. La conversion de l'énergie de photons incidents en signal électrique externe est illustrée sur la Figure I-11.

### 1.3.4. Circuit équivalent d'une photodiode inorganique

Un dispositif organique constitué de la jonction d'un matériau donneur d'électrons et d'un autre accepteur d'électrons, ainsi que de deux électrodes, peut être considéré comme une

diode. Dans notre cas, il s'agit d'une photodiode puisque l'on cherche à détecter la lumière. Il est donc important de comprendre qu'un photodétecteur organique ou inorganique est avant tout une photodiode. Afin de caractériser les cellules photovoltaïques ou les photodétecteurs, un circuit électrique équivalent à une diode est souvent utilisé.[64] La Figure I-12 présente une vision très simplifiée d'un tel circuit qui prend en compte deux résistances de la diode : série ( $R_s$ ) et parallèle ( $R_p$ ).

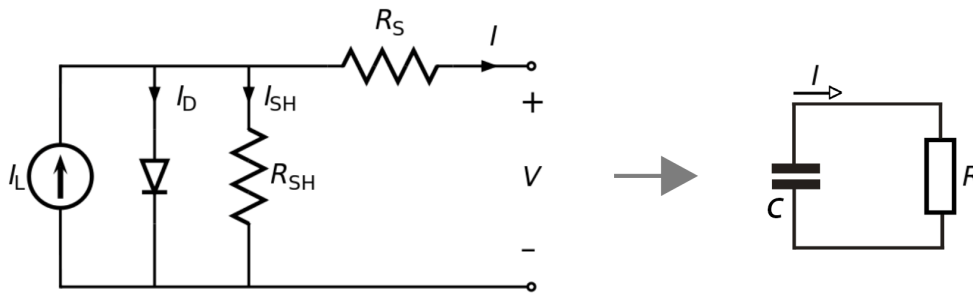


Figure I-12. Schéma électrique équivalent d'un photodétecteur organique sous illumination continue. Le circuit RC correspond à un fonctionnement en fréquence ou en transitoire.

Dans ce modèle, la résistance série représente la somme des résistances que les charges rencontrent sur leur passage, notamment : résistance intrinsèque des matériaux (couche active, couche interfaciale, électrode), résistance de contact à chaque interface et enfin résistance liée à la mesure (qualité et longueur des câbles). La résistance parallèle, en revanche, représente les pertes de courant dans un photodétecteur organique. Ces pertes peuvent provenir des courants de fuite entre les deux électrodes ou des recombinaisons. La façon dont les deux résistances affectent les caractéristiques courant-tension d'une diode est présentée sur la Figure I-13.

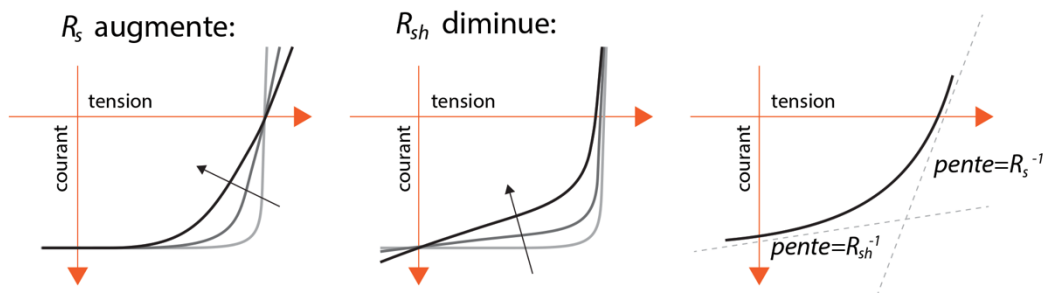


Figure I-13. L'influence de la résistance parallèle et de série sur les caractéristiques courant-tension de la diode.

Ce modèle, présenté sur la Figure I-12, ainsi qu'une version avancée, plus proche de la réalité, feront l'objet du chapitre V de ces travaux.

### 1.3.5. L'effet de la polarisation sur le photodétecteur

Jusqu'ici, il est difficile de faire la différence entre un photodétecteur et une cellule photovoltaïque organique. Les deux sont constitués d'une hétérojonction donneur/accepteur.

Cependant, leur géométrie et leur mode de fonctionnement sont en fait différents. Le but d'un photodétecteur est de détecter de la lumière rapidement. Pour cette raison, le transport des charges dans un photodétecteur sera assisté par un champ électrique externe qui se traduit par une polarisation négative de la diode. Dans ce régime, le photocourant est proportionnel à l'éclairement incident. Le mode photovoltaïque doit, quant à lui, fournir une puissance électrique dans un circuit extérieur. Le point de fonctionnement se situe alors dans la zone où la puissance générée est négative, c'est-à-dire entre 0 V et la tension de circuit ouvert.

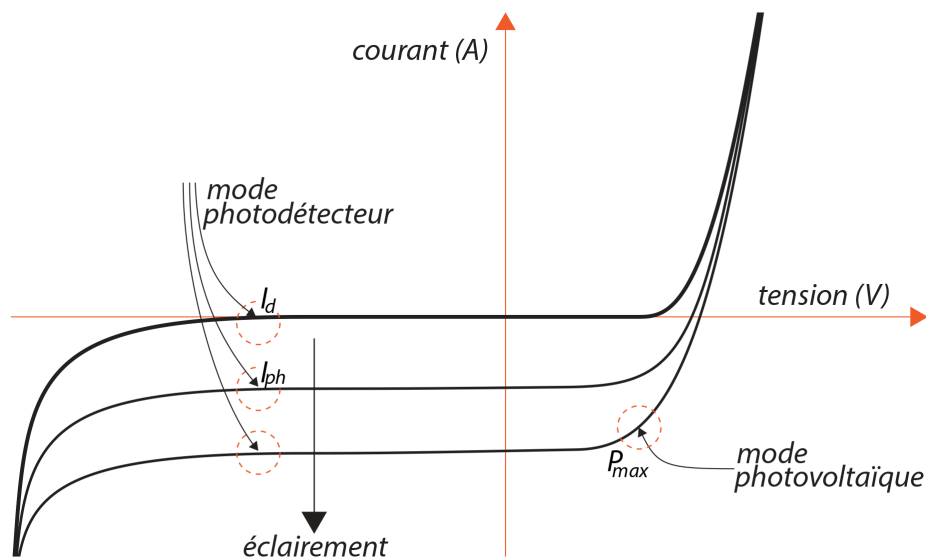


Figure I-14. Caractéristiques tension-courant d'une photodiode non idéale. Les modes photovoltaïques et photodétecteurs sont représentés.

Sur la Figure I-14 qui montre un photodétecteur non idéal, on remarque deux points importants : le courant d'obscurité  $I_d$  à une tension négative donnée ainsi que le photocourant  $I_{ph}$ . Le courant d'obscurité doit être le plus faible possible de façon à pouvoir détecter les faibles irradiances d'une part et d'autre part à limiter sa consommation électrique. La réduction de  $I_d$  peut se faire par l'ajout de couches interfaciales de transport entre la couche active et les électrodes dans le but de ne faire passer que des charges d'un signe donné : soit les électrons soit les trous. On limite ainsi l'injection des charges dues en polarisation inverse. Ce point fera l'objet du chapitre III de cette thèse.

Il est possible de tracer un schéma énergétique équivalent de la structure en prenant en compte tous les matériaux. Pour les matériaux organiques, on regardera les niveaux HOMO et LUMO, pour les électrodes leur travail de sortie. Commençons par une situation ayant lieu avant le contact électrique entre deux électrodes. L'électrode transparente présente un faible travail de sortie  $\Phi_1$  proche de la LUMO de l'accepteur afin de pouvoir collecter les électrons et limiter l'injection des trous. En revanche, l'électrode supérieure possède un fort travail de sortie  $\Phi_2$  aligné sur la HOMO du donneur d'électrons, ceci dans le but de collecter les charges positives et réduire l'injection des électrons. Cette structure est présentée sur la Figure I-15.

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser une structure dite « inverse » de façon à pouvoir imprimer l'électrode supérieure par sérigraphie. Pour la structure inverse,

l'électrode transparente (anode) de faible travail de sortie sera utilisée pour récupérer les charges négatives et l'électrode supérieure (cathode) pour récupérer les charges positives.

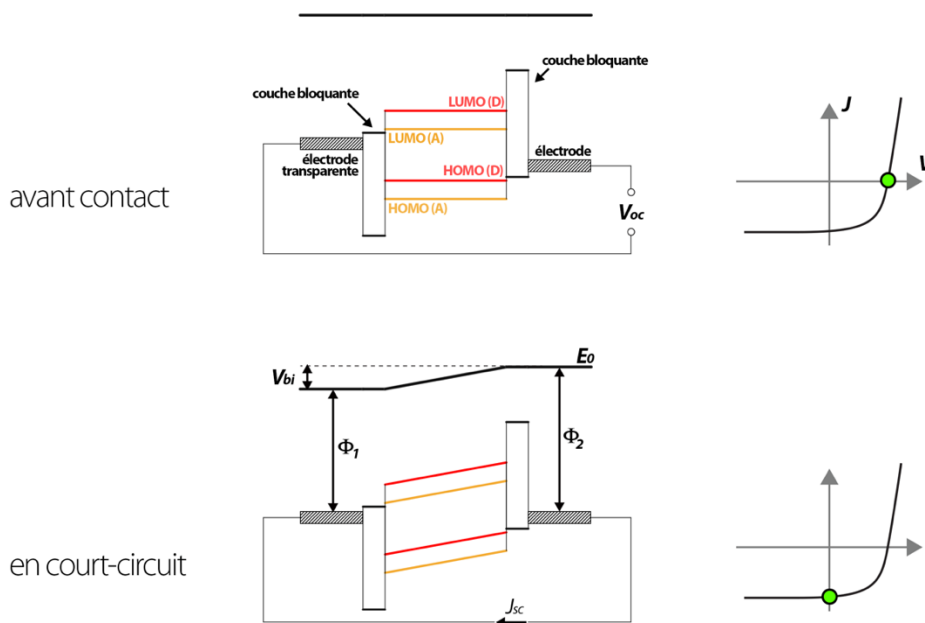


Figure I-15. Schéma énergétique des bandes d'un photodétecteur avant le contact entre deux électrodes (en haut) illustrant la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , et après le contact illustrant le courant de court-circuit  $J_{sc}$ . Les courbes  $J$ - $V$  représentent les courbes sous illumination.

Lorsque l'anode et la cathode sont en court-circuit, le niveau de Fermi s'aligne dans toute la structure. Un champ électrique est alors créé dans la couche active, qui sera d'autant plus élevée que la différence entre  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ , appelée  $V_{bi}$  (*built-in potential*), sera élevée. Dans le cas de semi-conducteurs intrinsèques, cette chute se traduit par une pente des bandes HOMO et LUMO, comme présenté sur la Figure I-15. La façon dont les bandes se courbent partage la communauté scientifique. Il existe en effet trois différentes représentations: modèle des bandes droites où on suppose que la couche active se comporte comme un isolant,[65] modèle des bandes droites avec une courbure plus prononcée aux interfaces,[66]–[68] et modèle de la jonction Schottky où les bandes horizontales (plates) présentent une forte courbure seulement à une interface.[69] Les trois modèles sont présentés sur la Figure I-16. Comme les semi-conducteurs ne sont pas intentionnellement dopés, le modèle le plus souvent reporté dans la littérature est celui des bandes droites et sera utilisé également dans cette thèse pour illustrer le schéma énergétique des photodétecteurs.

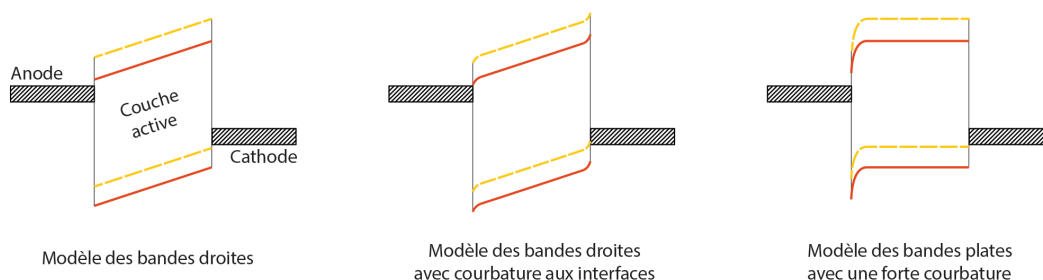


Figure I-16. Trois modèles schématiques des bandes reportés dans la littérature.

Lorsque l'on applique une tension positive sur les bornes du photodétecteur, les niveaux d'énergie des électrodes ne sont plus alignés. Un courant d'électrons est injecté du côté de l'électrode transparente et traverse la couche active sans rencontrer aucune barrière. Ce courant d'injection est décrit par l'équation de Shockley :

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) \quad \text{I.3}$$

où  $I_0$  est le courant inverse de la diode,  $q$  la charge élémentaire,  $n$  le facteur d'idéalité de la diode,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $V$  la tension appliquée aux bornes de la photodiode. Cette première situation est illustrée sur la Figure I-17. Le courant d'injection en régime direct augmente jusqu'à ce que la tension appliquée atteigne la tension de bande plate. Au-delà, ce courant suit une ligne droite selon la loi d'Ohm dont la pente est la résistance de série  $R_S$ .

Lorsque l'on polarise le photodétecteur négativement, le courant d'électrons injecté du côté de l'électrode supérieure reste bloqué puisque les barrières d'injection créées à la fois par la couche bloquante (ayant une faible affinité électronique) et la différence entre l'affinité électronique de l'accepteur et le travail de sortie  $\Phi_2$  de l'électrode sont suffisantes pour empêcher le passage d'un courant électrique, ce dernier reste donc très faible. De la même manière, le courant de trous injecté du côté de l'électrode transparente reste bloqué grâce à la présence d'une couche bloquante et d'un écart important entre  $\Phi_1$  et le potentiel d'ionisation du donneur. Cette situation est également illustrée sur la Figure I-17. Le photodétecteur fonctionne donc dans son régime bloqué et le courant mesuré est le courant d'obscurité quand le dispositif n'est pas éclairé.

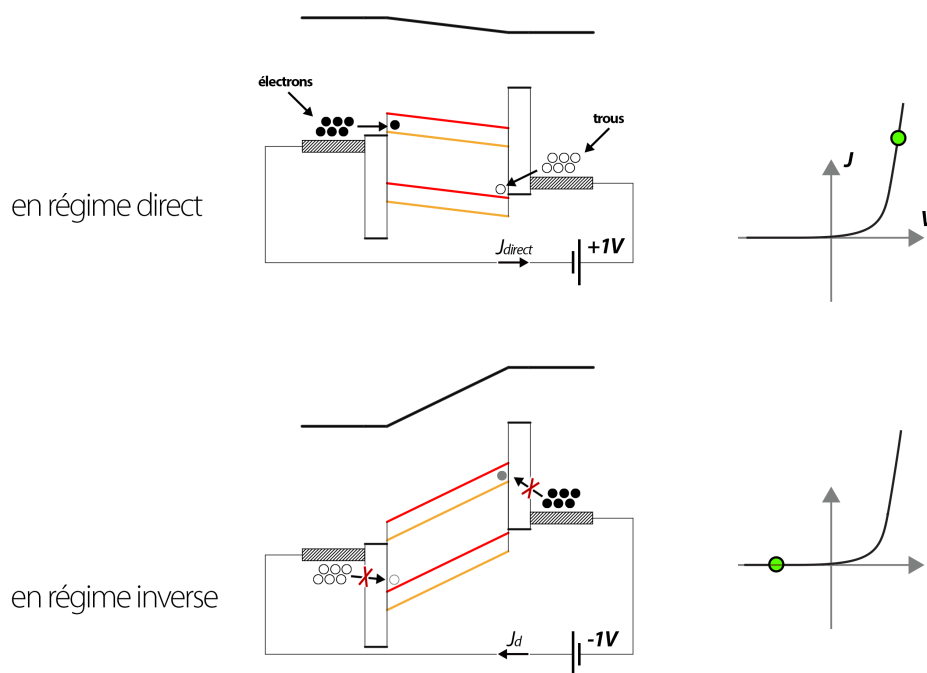


Figure I-17. Schéma énergétique des bandes d'un photodétecteur en régime direct et inverse. Les courbes  $J$ - $V$  représentent les courbes sous illumination.

Lorsque l'on illumine le dispositif par l'électrode transparente, un photocourant s'ajoute à la caractéristique de la diode dans l'obscurité. En polarisation positive, le courant d'illumination est de signe opposé au courant d'injection. Les deux courants s'annulent au point de la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ). Au-delà, le photocourant change de signe et le courant total mesuré est la somme du photocourant et du courant direct d'injection. En régime inverse, le courant mesuré est le photocourant à condition que le courant d'obscurité soit négligeable. Ce photocourant augmente lorsque l'on augmente la polarisation négative jusqu'à un certain seuil appelé la saturation qui se traduit par la collection maximale.

L'équation complète de la photodiode est alors souvent approximée par un modèle plus complet,[70] qui prend également en compte les résistances de série et parallèle:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{q(V-IR_s)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad \text{I.4}$$

Ce modèle reste un aperçu très simpliste et est valable avant tout pour les semi-conducteurs inorganiques. Nous verrons dans le chapitre V que des modèles bien plus performants, prenant en compte la mobilité des charges dans les matériaux organiques, les taux de recombinaisons ou l'épaisseur de la couche active sont développés avec succès.

Pour conclure cette section, un photodétecteur possède donc deux modes de fonctionnement : dans l'obscurité et sous illumination et deux régimes : direct et inverse. En augmentant progressivement la tension négative, on n'augmentera pas seulement le photocourant jusqu'à sa saturation mais aussi le courant d'obscurité. En effet, à de fortes tensions, les courbures importantes des bandes causées par le champ électrique peuvent faciliter l'injection de charges par l'effet tunnel et cela malgré la présence des couches bloquantes. Un compromis entre la tension négative, le photocourant et le courant d'obscurité doit donc être trouvé.

Il existe également une tension inverse maximale appliquée au photodétecteur au-delà de laquelle on observe une augmentation rapide du courant. Il s'agit de la tension de claquage qui peut détruire le dispositif lorsque le courant n'est pas limité. La Figure I-14 illustre ce cas.

## 1.4. Structure et matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans les photodétecteurs organiques peuvent être divisés en 3 grandes familles : semi-conducteurs organiques donneurs et accepteurs d'électrons pour la couche active, matériaux organiques ou semi-conducteurs inorganiques pour les couches interfaciales et matériaux organiques ou métalliques pour les électrodes.

### 1.4.1. Matériaux donneurs d'électrons

Les matériaux donneurs pour les photodétecteurs organiques se divisent en deux catégories : les polymères et les petites molécules. Parmi tous les polymères, celui qui a été le plus étudié est le poly(3-hexylthiophène) (P3HT).[71] Son spectre d'absorption est



relativement étroit (400-600 nm) mais sa simplicité de synthèse, sa stabilité et son « ancienneté » se traduisent aujourd’hui par un coût relativement faible, ce qui le rend un candidat idéal pour les photodétecteurs organiques en grande surface. Par exemple, A. Falco et al. ont reporté en 2014 un photodétecteur à base de P3HT imprimé à l’aide de l’impression par spray.[36] A. Grimoldi et al. ont utilisé, en 2016, l’impression à jet d’encre pour fabriquer un photodétecteur à base de P3HT.[72]

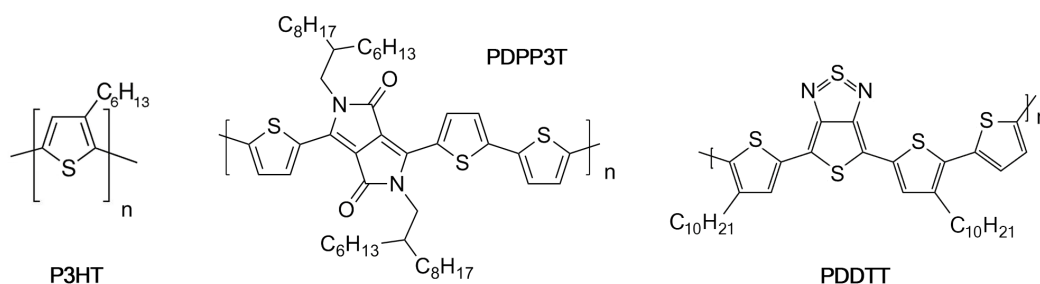


Figure I-18. Matériaux polymères donneurs d’électrons pour les photodétecteurs organiques : P3HT,[36], [72] PDDTT,[17] et PDPP3T.[73]

X. Zhou et al. ont utilisé un polymère bien plus performant car capable d’absorber les photons infrarouges jusqu’à 950 – 1000 nm, ouvrant ainsi les portes pour de nouvelles applications. Il s’agit du poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) (PDPP3T),[73] qui, associé avec des couches bloquantes efficaces, donnent d’excellents résultats en terme de courant d’obscurité. X. Gong et al. ont quant à eux choisi le polymère poly(5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)-thieno (3,4-b)diathiazole-thiophene-2,5) (PDDTT) pour fabriquer un photodétecteur capable de détecter les photons UV à partir de 300 nm, les photons visibles et les infrarouges jusqu’à 1450 nm, ce qui reste un record.[17] Les structures de ces trois polymères, P3HT, PDPP3T et PDDTT sont présentées sur la Figure I-18.

A part les polymères, les petites molécules sont également reportées comme matériaux donneurs d’électrons. Cette famille reste néanmoins largement minoritaire. Historiquement, les petites molécules étaient généralement déposées par évaporation sous vide mais les techniques par voie liquide se sont également développées aujourd’hui. A l’inverse des polymères, leur structure monodisperse facilite la reproductibilité de la synthèse. De plus, les petites molécules présentent souvent une mobilité de charges plus élevée puisque de fortes interactions intermoléculaires facilitent la délocalisation des électrons. L. Li et al. ont par exemple synthétisé une petite molécule au nom complexe 5,15-bis-(7-(4-hexyl-thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl-ethynyl)-10,20-bis(3,5-di(dodecyloxy)-phenyl)-porphyrin zinc (DHTBTEZP), de la familles des porphyrines.[74] Ce composé est capable d’absorber la lumière jusqu’à 1000 nm. D.-S. Leem et al. ont synthétisé une petite molécule, la N,N-diméthylquinacridone (DMQA), qui est sélective uniquement à la lumière verte, ce qui peut être avantageux pour certaines applications. Les deux molécules, DHTBTEZP et DMQA, sont présentées sur la Figure I-19.

Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons uniquement aux polymères et le choix de ces matériaux fait l’objet du chapitre III.

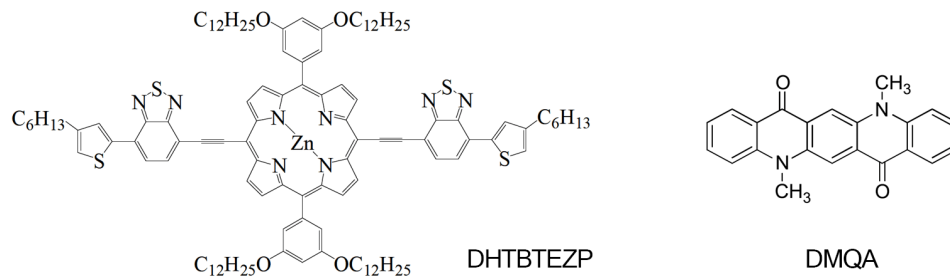


Figure I-19. Petites molécules utilisées pour les photodétecteurs organiques : DHTBTEZP,[74] et DMQA.[21], [40]

### 1.4.2. Matériaux accepteurs d'électrons

Selon une revue récente, dans environ 80% des dispositifs, l'accepteur d'électrons est un dérivé de fullerène  $C_{60}$ . De plus, le dérivé le plus utilisé est le PC<sub>60</sub>BM (50% des cas).[75] PC<sub>60</sub>BM est une abréviation pour [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle. C'est un semi-conducteur composé d'une unité fullerène  $C_{61}$  (un  $C_{60}$  classique portant un méthylène –CH<sub>2</sub>– latéral) substituée avec un groupe phényle –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> d'un côté ainsi qu'avec un ester d'acide butyrique –(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–COOH et de méthanol HOCH<sub>3</sub>, formant, de l'autre côté, un groupe butyrate de méthyle –(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–COO–CH<sub>3</sub>. Ces groupes permettent de rendre soluble le  $C_{60}$  dans des solvants organiques. Le PC<sub>60</sub>BM possède une forte affinité électronique aidant à la dissociation des excitons à l'interface donneur-accepteur et la mobilité des électrons est supérieure à  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Le PC<sub>60</sub>BM fait l'objet de ces travaux de thèse, il est utilisé comme accepteur d'électrons dans de nombreuses publications.[19], [29], [35], [36] Un autre dérivé de fullerène, le PC<sub>70</sub>BM, est également fortement utilisé avec des polymères à faible bande interdite.[26], [76] En effet, son absorption est améliorée entre 400 et 500 nm, ce qui compense la faible absorption des polymères à petit gap.

Au-delà de dérivés du  $C_{60}$ , nous ne trouvons pas beaucoup d'alternatives pour un matériaux accepteur. Parmi les rares exceptions, on cite notamment une petite molécule dicyanovinyl-substituted terthiophene derivative (DCV3T) développée par D.-S. Leem et al.,[21], [40] un colorant (E)-6,6'-Dibromo-1-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)indigo synthétisé par I. K. Kim et al.,[24] ou FSubPcDimer (*fluorinated subphthalocyanine fused dimer*) synthétisé par R. S. Iglesias et al.[77] Les structures chimiques de certains de ces composés sont présentées sur la Figure I-20.

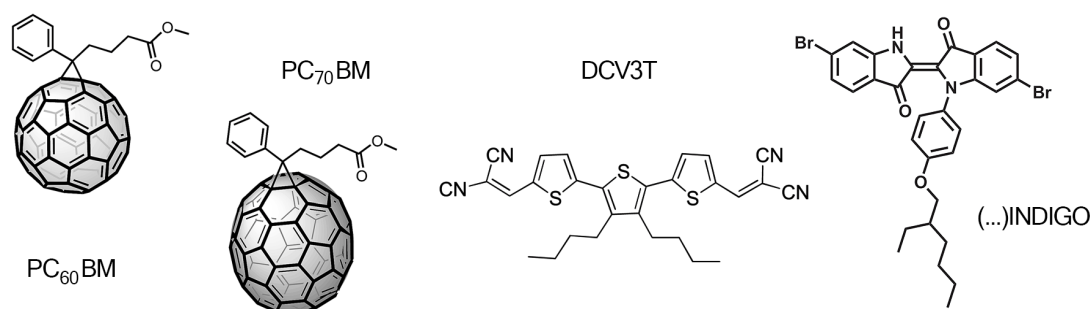


Figure I-20. Accepteurs d'électrons : PC<sub>60</sub>BM,[19], [29], [35], [36] PC<sub>70</sub>BM,[26], [76] DCV3T,[21], [40] et (E)-6,6'-Dibromo-1-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)indigo.[24]

Les structures sans On n'oublie pas de mentionner qu'un accepteur d'électrons peut également être un polymère. La couche active est alors « tout polymère ». Il n'est pas rare de voir ce type de couche active dans les cellules photovoltaïques organiques.[78]

### 1.4.3. Matériaux d'électrodes. ITO et PEDOT:PSS

Le choix des électrodes est important pour plusieurs raisons. Premièrement, la différence entre les travaux de sortie, discutée dans la section précédente, va définir le sens d'extraction des charges. Ces travaux de sorties doivent être adaptés à la couche active utilisée. Parmi les autres critères, on citera notamment une stabilité dans le temps et un faible coût de fabrication. Une conductivité suffisante est également recherchée pour limiter les résistances de contact.

Dans un photodétecteur organique, les photons arrivent dans la couche active après avoir traversé une électrode. Il est donc primordial qu'une d'entre elles soit transparente tout en gardant ses propriétés conductrices. Jusqu'ici, l'oxyde d'indium-étain (ITO) est le semi-conducteur le plus utilisé en tant qu'électrode transparente. C'est un alliage ternaire d'oxyde d'indium dopé à l'étain, et constitué d'environ 90% d'oxyde d'indium et 10% d'oxyde d'étain. Il possède une excellente conductivité, un large gap optique (de 3.7 eV), une transmittance de l'ordre de 90% entre 350 et 1100 nm, un travail de sortie de 5 eV, et une faible résistivité. Sa résistance surfacique est de 10  $\Omega$ /carré pour des substrats en verre. Un exemple d'un tel substrat est présenté sur la Figure I-21.

Les films d'ITO ont malgré tout quelques inconvénients. On peut citer notamment le prix de l'indium ainsi que ses ressources limitées et ses méthodes de fabrication faisant appel à la pulvérisation cathodique suivie d'un recuit à haute température de l'ordre de 400°C. Pour ces raisons, il a été estimé que le substrat d'ITO représentait jusqu'à 25% de l'investissement total sur la chaîne de fabrication de modules photovoltaïques organiques.[79] Aussi, à cause de ses mauvaises propriétés mécaniques sur des substrats flexibles, des alternatives sont recherchées. Parmi ces alternatives, les polymères et les matériaux à base de carbone sont souvent reportés. On cite également les métaux pour l'électrode supérieure opaque.

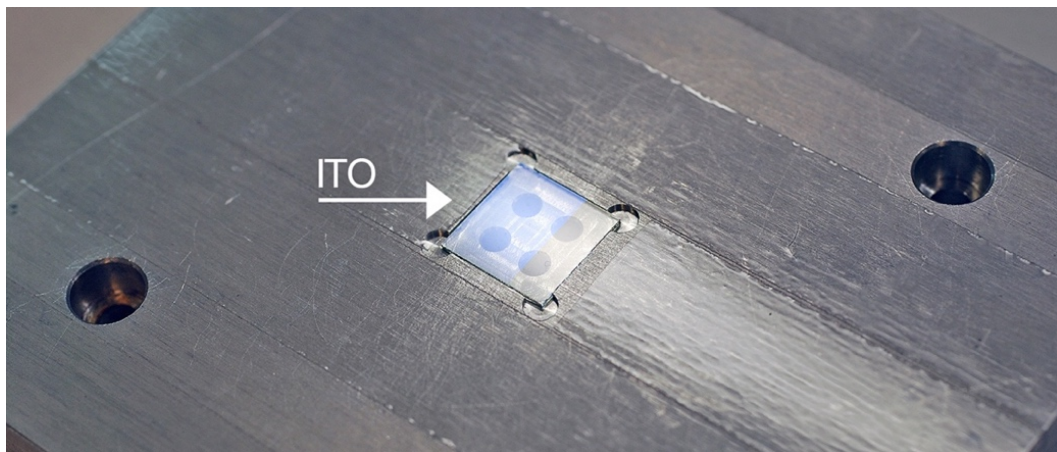


Figure I-21. Un substrat de verre avec de l'ITO couvrant 2/3 de la surface totale disponible.

Le PEDOT:PSS est le polymère conducteur le plus utilisé. Son nom désigne un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). Le premier est un polymère conjugué de la famille des polythiophènes dont une fraction des atomes de soufre est protonée avec une charge positive, tandis que le deuxième polymère est un polystyrène sulfoné chargé négativement dont une fraction des groupes sulfonate  $\text{SO}_3^-$  porte un ion sodium  $\text{Na}^+$ . Sa structure chimique est présentée sur la Figure I-22

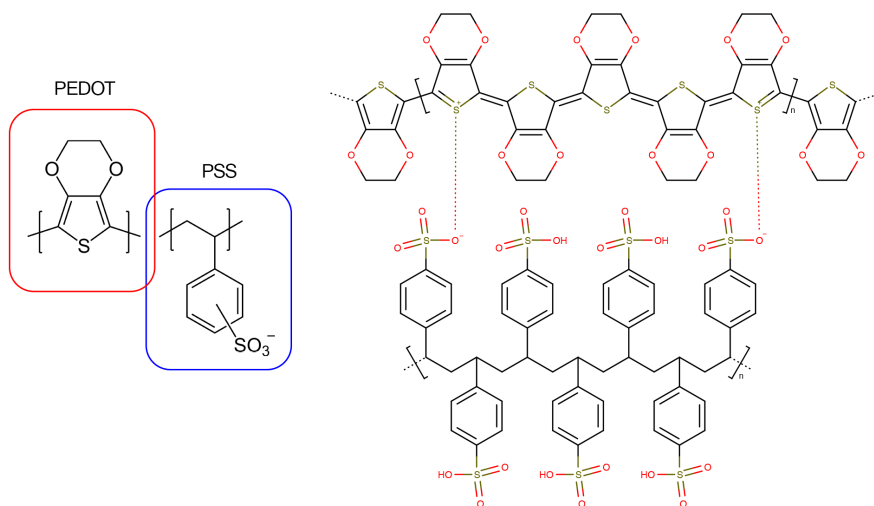


Figure I-22. Structure chimique du PEDOT:PSS.

Le PEDOT n'est pas soluble dans l'eau et c'est grâce à l'unité PSS disponible en excès que le mélange PEDOT:PSS peut être dispersé en phase liquide. En phase solide, le PEDOT:PSS se présente en petits domaines de PEDOT encerclés par les unités PSS, comme présenté sur la Figure I-23. La conductivité de ce matériau peut atteindre entre 1000 et 4600  $\text{S cm}^{-1}$ , [80], [81] son travail de sortie est d'environ 4.7-5.1 eV et sa résistance surfacique de 10  $\Omega \text{ carré}^{-1}$  pour les matériaux utilisés dans ces travaux de thèse.

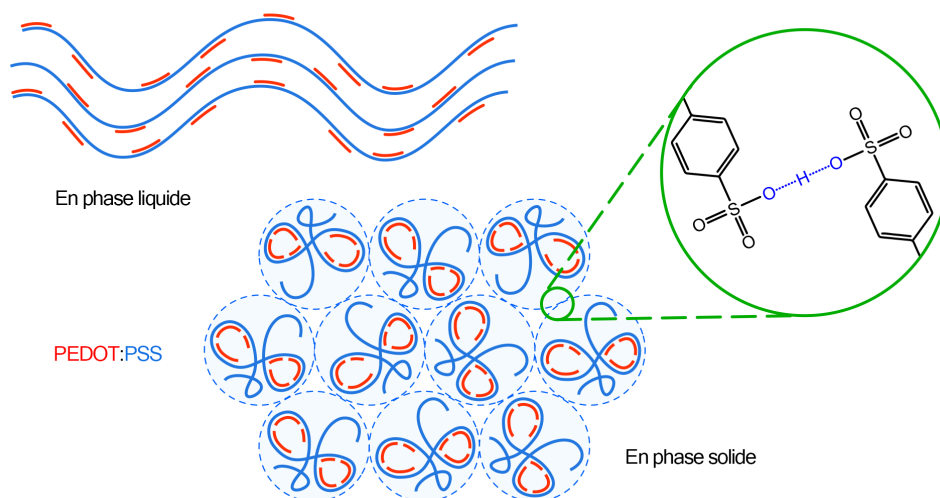


Figure I-23. PEDOT :PSS en phase dispersé liquide et en phase solide après le recuit.

Le PEDOT:PSS, du fait de sa flexibilité, est utilisé comme électrode dans les photodétecteurs organiques imprimés fabriqués par la sérigraphie,[34] par impression à jet d'encre,[25] ou par spray.[32], [38] La Figure I-24 illustre le PEDOT:PSS déposé par la technique « Doctor blade » dans notre laboratoire. Les photographies illustrant le PEDOT:PSS sérigraphié se trouvent dans le chapitre II.

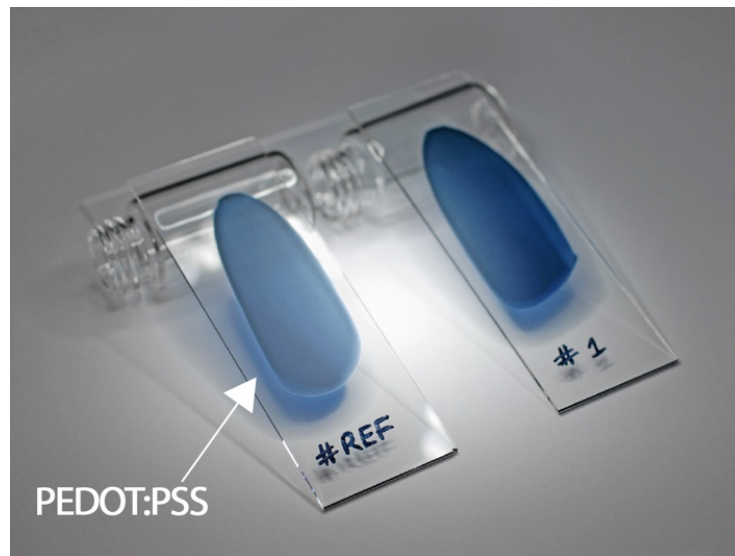


Figure I-24. PEDOT:PSS déposé par « Doctor blade » au laboratoire IMS Bordeaux.

L'ITO et PEDOT:PSS sont les deux électrodes utilisées dans ces travaux de thèse. Il existe cependant d'autres types d'électrodes comme les nanotubes de carbone,[82]–[84] le graphène,[85] les métaux purs évaporés sous vide (Al, Au, Ag), les électrodes grilles,[86] les nanoparticules et les nanofils.[87], [88] A titre d'exemple, un photodétecteur possédant une électrode hybride PEDOT:PSS/graphène a été reporté par Z. Liu.[89] Des photodétecteurs avec une électrode transparente en nanotubes de carbone déposée par le spray ont récemment été présentés par A. Falco.[36]

#### 1.4.4. Matériaux pour les couches interfaciales

Les couches interfaciales sont utilisées pour améliorer le contact électrique. Celle-ci peut se faire, par exemple, par le lissage de la rugosité parasite de l'électrode, ou bien par l'amélioration des propriétés d'adhésion et donc de mouillabilité entre l'électrode et la couche active. L'ajustement du travail de sortie de l'électrode permet également de réduire les courants d'obscurité et de préparer une architecture directe ou inverse. Les couches interfaciales sont considérées comme des couches de transport de trous ou d'électrons suivant l'interface visée. Leurs propriétés importantes sont la transparence résultant d'un large gap, une faible épaisseur, une bonne conductivité électrique et les méthodes de dépôt par voie liquide dans la plupart des cas. Pour l'application photodétecteur, on cherchera une couche de transport servant également de membrane semi-perméable pouvant laisser passer sélectivement les charges négatives ou positives, en diminuant ainsi le courant d'obscurité. On parle alors des couches de transport bloquantes.

Les couches interfaciales peuvent être les métaux, des oxydes de métaux de transitions, les semi-conducteurs organiques, des monocouches auto-assemblées (SAMs) induisant la formation d'un dipôle électrique ou bien encore des sels.[90]

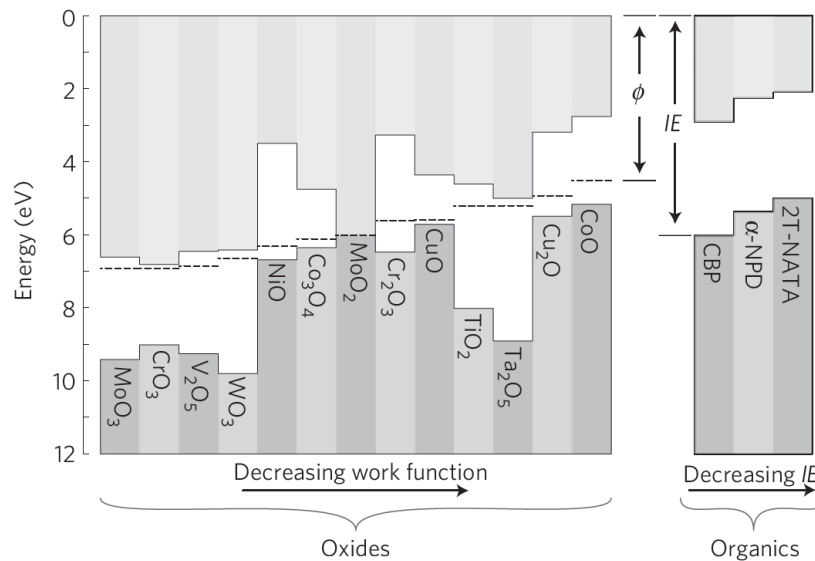


Figure I-25. Oxydes de métaux de transition ainsi que quelques matériaux organiques pour les couches interfaciales. Adapté de [91].

Un exemple illustrant les oxydes de métaux de transitions est illustré sur la Figure I-25. Dans ces travaux, nous utiliserons entre autres comme couche interfaciales l'oxyde de zinc (ZnO), de nickel (NiO), et de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) ainsi que quelques polymères et petites molécules et un matériau induisant dipôle électrique. Ces matériaux seront présentés en détails dans le chapitre III.

## 1.5. Figures de mérite des photodétecteurs organiques

Il existe plusieurs facteurs de mérite décrivant les performances optoélectriques des photodétecteurs organiques. Dans cette section, nous allons revoir l'ensemble de ces paramètres.

### 1.5.1. Courant d'obscurité

Le courant d'obscurité est le paramètre clé d'un photodétecteur. Il est défini comme le courant traversant la photodiode dans son régime de fonctionnement bloqué et sans illumination. Il possède deux composants fondamentaux. Le premier est le courant injecté à travers les électrodes lors de la polarisation. Le deuxième est une somme de plusieurs bruits tels que le bruit de grenaille (*shot noise*) causé par le fait que le courant électrique n'est pas en réalité continu mais constitué de porteurs de charge élémentaires, le bruit thermique (*Johnson noise*) généré par l'agitation thermique des porteurs de charges le bruit de scintillation (*Flicker noise*) dont l'origine n'est pas encore complètement comprise,[92] et le bruit de génération-recombinaisons (g-r).[93] Dans la suite de ce manuscrit, nous allons voir que le courant



d'obscurité provient majoritairement de l'injection d'électrons ou de trous par les électrodes et pour les dispositifs utilisés en régime inverse.

Le courant d'obscurité dépend de nombreux facteurs : l'épaisseur et la morphologie de la couche active, la mobilité de charges, la densité de pièges et/ou de dopage, du travail de sortie des électrodes, de la surface active et des défauts structuraux[94]–[96]. Il dépend également de la tension appliquée sur le photodétecteur, cette tension pouvant varier en fonction de l'application souhaitée. En effet, le courant d'obscurité à -0.1 V sera inférieur à celui mesuré à -2 V. Pour cette raison, il est difficile de comparer les courants d'obscurité de photodétecteurs. On note que seulement quelques publications parlent des courants d'obscurité inférieurs à  $1 \text{ nA cm}^{-2}$  à -2 V,[22], [23] et que ce courant très bas est obtenu au détriment de la sensibilité et pour les photodétecteur ayant la surface active inférieure à  $1 \text{ mm}^2$ . [22], [34]

Le courant d'obscurité s'obtient en faisant une mesure directe du courant en polarisation inverse ou en étudiant la caractéristique courant-tension du photodétecteur dans son régime inverse et sans illumination, comme présenté sur la Figure I-26. Pour les niveaux extrêmement bas, il est conseillé de vérifier si le courant mesuré est réel et n'est pas un bruit électromagnétique parasite, comme nous allons le voir dans le chapitre II.

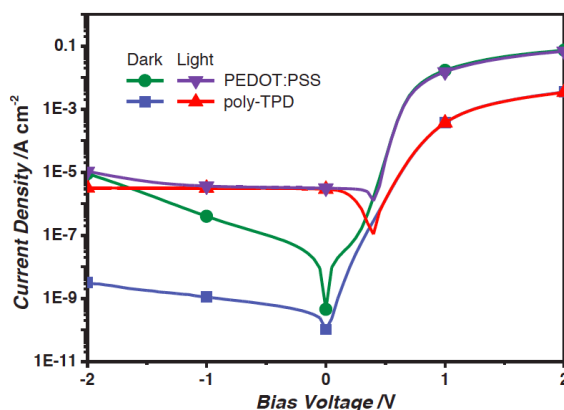


Figure I-26. Exemple d'une caractéristique tension-courant. Deux différentes couches interfaciales sont utilisées pour comparaison (PEDOT:PSS ou poly-TPD). Adapté de [73].

### 1.5.2. Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe (*external quantum efficiency*, EQE) est une autre importante figure de mérite qui se définit comme le ratio entre le nombre d'électrons photogénérés arrivant sur le circuit externe du photodétecteur par rapport au nombre de photons incidents. Comme l'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde, l'EQE est généralement représentée sous la forme d'un spectre qui permet donc de déterminer une plage spectrale de fonctionnement optimale.

L'EQE dépend entre autres des propriétés optiques de la couche active (absorption, réflectance, épaisseur), de la mobilité des charges, du taux de recombinaison et de la polarisation appliquée.[89], [97], [98]. Dans la littérature, seulement quelques groupes ont réussi à atteindre une EQE de 60% ou plus à -2 V.[24]–[26] Un exemple d'une caractéristique

EQE est donné sur la Figure I-27. Un polymère à faible gap optique, le polythieno[3,4-b]thiophene (PTT) mixé avec du PC<sub>60</sub>BM est utilisé.[28] Comme nous pouvons le voir, le photodétecteur est capable de convertir les photons en électrons sur une large gamme du spectre visible et infrarouge jusqu'à 970 nm ce qui correspond à un gap optique ( $E_g$ ) de 1.3 eV. Son maximum d'efficacité de conversion se situe aux alentours de 750 nm avec une valeur EQE de 43%. Cela signifie que plus de la moitié des photons arrivant sur le photodétecteur ne contribue pas au photocourant mesuré. Les raisons possibles peuvent être la non absorption, les réflexions sur le substrat et les recombinaisons. Sur cette figure, on remarque également l'importance de la polarisation négative qui augmente le champ interne et améliore la collection de charges aux électrodes, augmentant ainsi l'efficacité quantique.

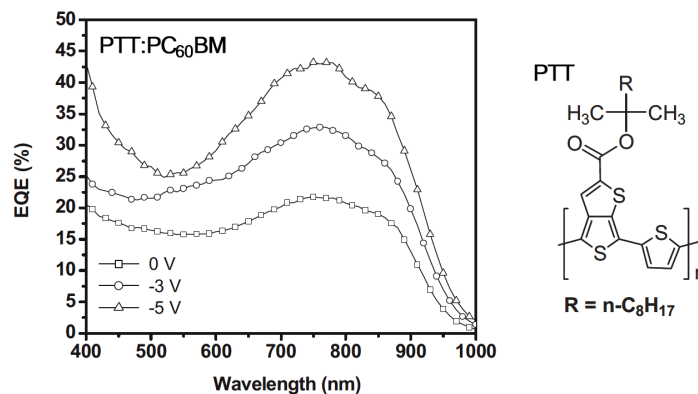


Figure I-27. Courbes EQE d'un photodétecteur à base de PTT :PC<sub>60</sub>BM. On remarque l'influence de la tension appliqué sur l'efficacité quantique. Adapté de [28].

### 1.5.3. Sensibilité

La sensibilité (*responsivity*,  $R$ ) exprime le ratio entre le courant mesuré sur le circuit externe du photodétecteur (en mA cm<sup>-2</sup>) et l'éclairement énergétique incident ou l'irradiance (en mW cm<sup>-2</sup>). Son unité est donc A W<sup>-1</sup>. Le courant externe étant la somme du photocourant et du courant d'obscurité (les deux ayant le même signe), il convient de faire la soustraction afin de garder seulement le photocourant. On note que dans la plupart des cas, le courant d'obscurité est de plusieurs ordres de grandeurs inférieur au photocourant et peut être négligé. L'expression prend la forme suivante

$$R = \left| \frac{J_{ph} - J_d}{L_{opt}} \right| \approx \left| \frac{J_{ph}}{L_{opt}} \right| \quad \text{I.5}$$

où  $J_{ph}$  est la densité de courant externe (attribué au photocourant),  $J_d$  est la densité de courant d'obscurité,  $L_{opt}$  est l'irradiance. On remarque que connaissant la définition de l'efficacité quantique, il est possible de définir la sensibilité en fonction de la longueur d'onde en utilisant l'équation I-1 sur la page 25 :

$$R(\lambda) = EQE \frac{\lambda q}{hc} \quad \text{I.6}$$



où  $\lambda$  est la longueur d'onde du photon incident,  $q$  est la charge élémentaire,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $h$  la constante de Planck. Le terme sensibilité ne doit pas être confondu avec le terme anglais *sensitivity* qui définit la plus petite quantité de lumière que le dispositif puisse détecter. De la même manière, le terme éclairement énergétique  $L_{opt}$ , exprimé en  $W\ m^{-2}$ , ne doit pas être confondu avec un éclairement lumineux en lux, ni avec la luminance exprimée en  $cd\ m^{-2}$ , ni avec l'intensité lumineuse en  $cd$  ou énergétique en  $W\ sr^{-1}$ . Les deux synonymes de l'éclairement énergétique sont l'irradiance et la puissance lumineuse incidente par unité de surface.

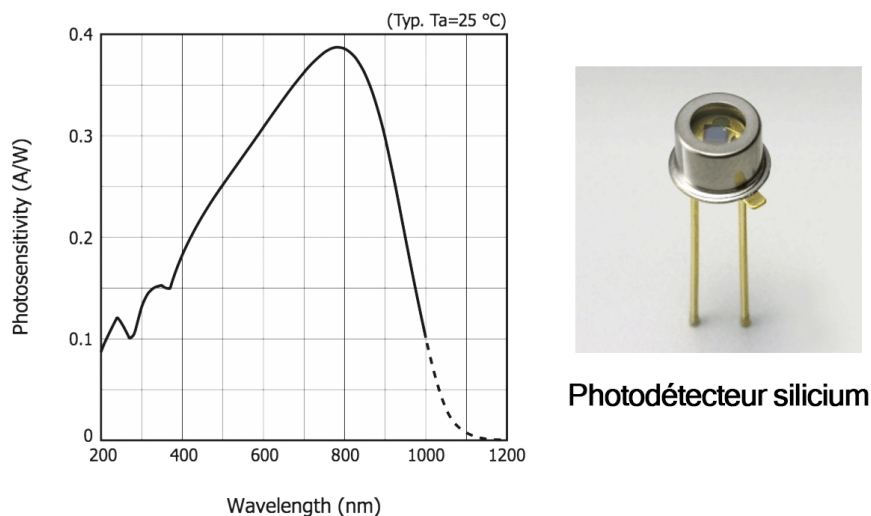


Figure I-28. La réponse spectrale en sensibilité d'un photodétecteur à base de Silicium de la marque Hamamatsu Photonics, K. K., modèle S12698. Données fabriquant.

Un exemple de la réponse spectrale en sensibilité d'un photodétecteur à base de silicium est donné sur la Figure I-28. On remarque que le Si est sensible sur une large gamme du spectre comprenant les UV, le visible et les photons infra-rouges. Sa sensibilité maximum est de  $0.38\ A\ W^{-1}$  à 790 nm. En comparaison, la sensibilité des photodétecteurs organiques se situe entre  $0.1$  et  $0.3\ A\ W^{-1}$ . [17], [18], [23], [24], [27], [40], [73]

#### 1.5.4. Linéarité et plage dynamique

Les mesures de linéarité, c'est-à-dire de la réponse du photocourant en fonction de l'irradiance, permettent de quantifier un autre facteur de mérite appelé la plage dynamique (*linear dynamic range*, LDR). Malgré le fait que cette définition soit simple, dans la littérature on retrouve plusieurs différentes interprétations. En général, la LDR s'exprime comme :

$$LDR = B \log_{10} \left( \frac{J_{lin.max}}{J_{lin.min}} \right) \quad I.7$$

où  $B$  est une constante,  $J_{lin.max}$  et  $J_{lin.min}$  sont les valeurs maximales et minimales des densités de courant se trouvant dans la portion linéaire de la courbe de linéarité. L'unité de la plage dynamique est le décibel (dB).  $J_{lin.max}$  est défini comme la densité de courant de déviation

appelée aussi  $J_{ph}^*$  même si aucune définition stricte n'existe pour évaluer cette valeur.  $J_{lin.min}$  est reporté comme la densité de courant d'obscurité à une tension donnée, [17], [31], [40], [73], [76], [99], [100] ou bien le courant du bruit théorique (thermique, de grenaille, flicker),[18] ou bien le courant d'obscurité à « 0 V » qui correspond à la sensibilité de l'appareillage (le plus petit courant pouvant être lu étant donnée la résolution de l'appareillage).[23], [24], [26] La constante  $B$  est égale soit à 20,[17], [23], [24], [26], [31], [40], [73], [76], [99], [100] soit à 10.[18], [30], [98], [101] A partir de ces différences dans la définition, il est évident que comparer les photodétecteurs peuvent aboutir à des conclusions surprenantes puisque les valeurs peuvent varier de 50 à 220 dB en fonction de l'équation utilisée. Dans ces travaux de thèse, la LDR sera définie comme:

$$LDR = 20 \log_{10} \left( \frac{J_{ph}^*(V)}{J_d(V)} \right) \quad \text{I.8}$$

où  $J_{ph}^*(V)$  est le photocourant de déviation à une tension donnée avec la perte de gain de 1 dB par rapport au photocourant linéaire idéal  $J_{id}$ ,  $J_d$  est le courant d'obscurité à une tension donnée (la tension de fonctionnement). A partir de cette équation, on peut définir la perte de gain de 1 dB comme le point qui satisfait la relation suivante :  $J_{ph}^*(V) = 0.891 \times J_{id}(V)$ . Pour donner un exemple, un détecteur inorganique à base de silicium présente une LDR de l'ordre de 220 à 240 dB, ce qui se traduit par une linéarité sur 11 à 12 ordres de grandeur de l'éclairement énergétique.[17], [24], [26] Un photodétecteur à base de GaN possède une plage dynamique de 100 dB,[101] et à base de InGaAs de l'ordre de 130 dB.[17]. Un exemple d'une mesure LDR pour un photodétecteur organique est présenté sur la Figure I-29. Nous remarquons que dans cette étude la LDR est prise à partir du courant de bruit et non du courant d'obscurité.

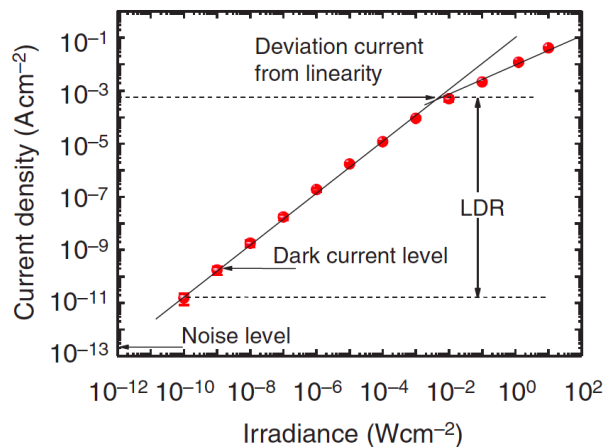


Figure I-29. Mesures de la plage dynamique linéaire (LDR) d'un photodétecteur organique à base de DPP-DTT :PC<sub>70</sub>BM. La mesure de 180 dB se fait à partir du courant de bruit. Adapté de [23].

Comme dans le cas des autres figures de mérite, la LDR dépend de la tension appliquée ainsi que la morphologie de la couche active. La majorité des photodétecteurs organiques possèdent une LDR entre 80 et 140 dB. [18], [26], [39], [40], [73], [102]

### 1.5.5. Temps de réponse et fréquence de coupure

Parmi les caractéristiques clés d'un photodétecteur, le temps de réponse est à prendre en considération puisqu'il sert à quantifier la rapidité du dispositif à détecter un signal lumineux. Deux figures de mérite sont importantes : le temps de montée (*rise time*,  $t_r$ ) et le temps de chute (*fall time*,  $t_f$ ). Le temps de montée correspond à l'intervalle de temps nécessaire à la croissance du signal (du photocourant) de 10% à 90% de sa valeur finale. Le temps de descente se définit comme l'intervalle de temps correspondant à la décroissance du photosignal de 90% à 10% par rapport à sa valeur maximale.

Un photodétecteur est d'autant plus rapide que ses temps de montée et de chute sont courts. Un dispositif tout organique se caractérise par des temps de réponse relativement longs, de l'ordre de 100  $\mu$ s,[25] les photodétecteurs possédant l'électrode supérieure en métal évaporé sous vide (Ag, Au) ont des temps de réponse de l'ordre de 0.7 à 1  $\mu$ s,[73] les photodétecteurs inorganiques à base de silicium sont beaucoup plus rapides : 20 ns.[31] Les photodétecteurs utilisés pour les télécommunications optiques fonctionnent quant à eux à plusieurs dizaines de GHz et sont à base d'InGaAs.

Un autre facteur de mérite relatif au temps de réponse est souvent reporté lorsque l'on envoie un signal lumineux modulé (des pulses de lumière) à une fréquence donnée. Il s'agit de la fréquence de coupure (*cut-off frequency*,  $f_{3dB}$ ). Elle se définit comme la fréquence des pulses lumineuses à laquelle la puissance du signal du photodétecteur diminue de moitié, ce qui correspond à un gain de -3 dB. Puisque l'on mesure habituellement le photocourant et non la puissance du signal, la fréquence de coupure correspondra au photocourant  $J_{ph}$  égal à 71% de sa valeur maximale  $J_0$  lue à basse fréquence. La relation qui définit la fréquence de coupure est la suivante :

$$f_{-3dB} = f \left( J_{ph} = \frac{1}{\sqrt{2}} J_0 \right) \quad \text{I.9}$$

Cette relation peut être facilement retrouvée à partir de l'équation I.8. Un exemple de mesure en fréquence, pour les photodétecteurs à base de PTT:PC<sub>60</sub>BM et de DPP-DTT:PC<sub>70</sub>BM est présenté sur la Figure I-30. On remarque que cette fréquence est dépendante de la tension négative appliquée mais aussi de la surface active. En effet, la fréquence de coupure est directement corrélée à la constante du temps  $RC$  d'un circuit équivalent présenté en Figure I-12. La capacitance  $C$  dépend de la géométrie et de la permittivité diélectrique de la couche active. En diminuant la surface active, on augmente la fréquence de coupure. La relation qui relie cette fréquence avec la constante  $RC$  est :

$$f_{-3dB} = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{I.10}$$

où  $R$  est la résistance de série du photodétecteur. Nous soulignons ici que cette équation n'est qu'une approximation du premier ordre. Une relation plus proche de la réalité prend en compte le temps de transit des charges[103], [104] :

$$\frac{1}{f_{-3dB}^2} = \frac{1}{f_t^2} + \frac{1}{f_{RC}^2} = \left(\frac{2\pi t_{tr}}{3.5}\right)^2 + (2\pi RC)^2 \quad \text{I.11}$$

où  $t_{tr}$  est le temps de transit exprimé par  $d^2/\mu V$ ,  $d$  étant l'épaisseur de la couche active,  $\mu$  la mobilité des charges, et  $V$  la tension appliquée.

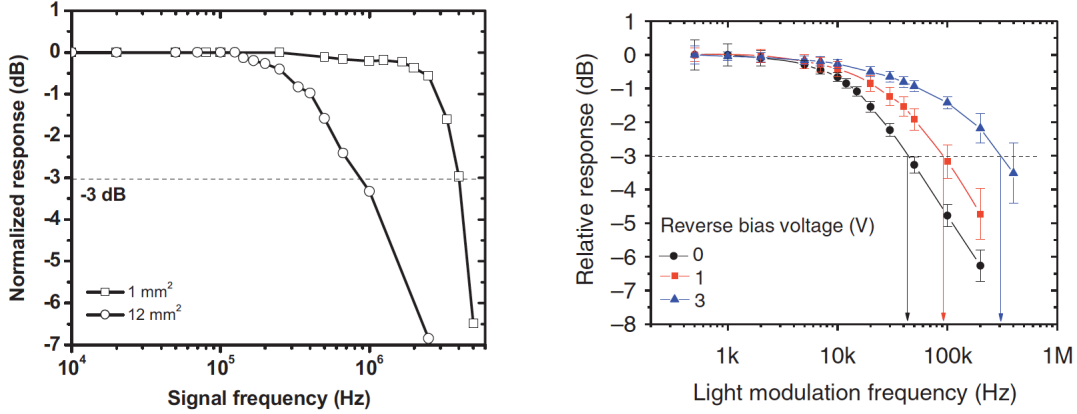


Figure I-30. Exemples de mesure de la fréquence de coupure en fonction de la surface active du photodétecteur organique (gauche) et de la tension appliquée (droite). Adapté de [23] et [28].

La fréquence de coupure dépend également de l'éclairement énergétique.[25] D'autres critères pouvant influencer sa valeur sont la mobilité des charges et la présence des pièges.[105] Les valeurs typiques reportées dans la littérature ne dépassent pas 150 kHz pour les photodétecteurs tout organiques.[24], [25], [34], [102]

### 1.5.6. Détektivité spécifique

La détektivité spécifique (*specific detectivity*,  $D^*$ ) se traduit par la capacité d'un photodétecteur à détecter les faibles irradiances et définit donc sa limite de détection. La détektivité est définie par l'équation suivante :

$$D^* = \frac{R \cdot \sqrt{A \cdot \Delta f}}{i_n} \quad \text{I.12}$$

où  $R$  est la sensibilité en  $A W^{-1}$ ,  $A$  la surface active en  $cm^2$ ,  $\Delta f$  la bande passante en Hz, et  $i_n$  la somme des courants de bruit en A. L'unité de la détektivité est le  $cm Hz^{1/2} W^{-1}$  ou plus simplement le Jones. Le bruit de grenaille, le bruit  $g-r$  et le bruit thermique sont des bruits blancs, indépendants de la fréquence, alors que le bruit de scintillation est inversement proportionnel à la fréquence (bruit 1/f). La somme des bruits est la suivante:

$$i_n = \left(i_{shot}^2 + i_{therm}^2 + i_{1/f}^2 + i_{g-r}^2\right)^{1/2} \quad \text{I.13}$$

Dans ces travaux de thèse, le bruit de grenaille provenant des électrons injectés par les électrodes (et donc générant le courant d'obscurité) sera considéré comme dominant et les

trois autres bruits négligés (car quelques ordres de grandeurs inférieurs au bruit de grenaille), cette supposition étant souvent reportée dans la littérature.[17], [28], [29], [106] Par conséquent, la détectivité spécifique peut se définir comme:

$$D^* = \frac{R \cdot \sqrt{A}}{\sqrt{2qI_d}} = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad \text{I.14}$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $R$  la sensibilité,  $I_d$  et  $J_d$  le courant et la densité de courant d'obscurité. Puisque la détectivité dépend de la sensibilité, on tracera souvent sa réponse spectrale comme pour l'efficacité quantique, un exemple est illustré sur la Figure I-31.

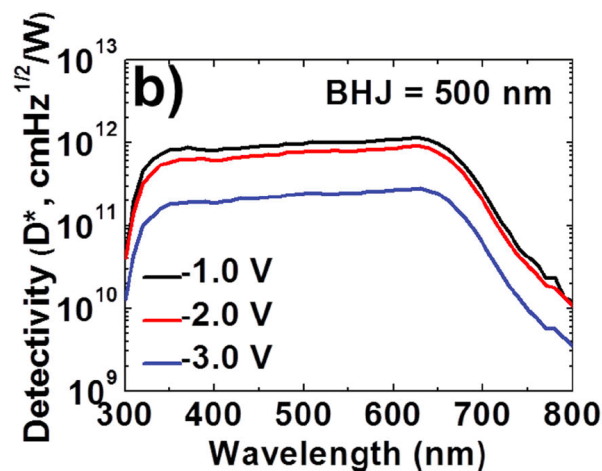


Figure I-31. Mesures de détectivité en fonction de la tension appliquée. Adapté de [24].

La détectivité des photodétecteurs organiques et inorganique à base de silicium atteint aujourd'hui  $10^{12} - 10^{13}$  Jones. On note que ces valeurs sont inférieures à la détectivité de l'œil humain qui est estimé à  $10^{17}$  Jones.[107] Une étude récente suggère que l'œil humain est capable de "voir" un photon unique.[108]

### 1.5.7. Autres paramètres des photodétecteurs organiques

La puissance équivalente de bruit (*noise-equivalent power*, NEP), qui ne fait pas l'objet de ces travaux de thèse, est une mesure de la sensibilité d'un photodétecteur ou d'un système de détection. Elle est définie comme étant la puissance donnant un rapport signal sur bruit (SNR) de 1 pour une bande passante de sortie de 1 Hz. L'unité du NEP est  $W Hz^{-1/2}$ .

## 1.6. Bibliographie

- [1] E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [2] A. Einstein, “Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, vol. 322, pp. 132–148, 1905.
- [3] A. Pochettino, “Sul modo di comportasi del selenio rispetto alle correnti alternanti,” *Acad. Lincei Rend*, vol. 15, pp. 335–346, 1906.
- [4] M. Volmer, “Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung,” *Ann. Phys.*, vol. 345, no. 4, pp. 775–796, 1913.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A new silicon p-n junction photo- cell for converting solar radiation into electrical power,” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Jr. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, 1977.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 578–580, 1977.
- [8] K. Kudo, “Spectrum-controllable color sensors using organic dyes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 8, p. 609, 1981.
- [9] B. R. Weinberger, M. Akhtar, and S. C. Gau, “Polyacetylene photovoltaic devices,” *Synt. Met.*, vol. 4, pp. 187–197, 1982.
- [10] S. Glenis, G. Tourillon, and F. Garnier, “Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene,” *Thin Film*, vol. 139, pp. 221–231, 1986.
- [11] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [12] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, “Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 6, pp. 585–587, 1993.
- [13] G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, “Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 25, pp. 3422–3424, 1994.
- [14] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, “Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 13, pp. 3379–3383, 2002.
- [15] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, “Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives,” *J. Org. Chem.* 1995, vol. 60, no. 21, pp. 532–538, 1995.

- [16] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions,” *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, 1995.
- [17] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, “High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm,” *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1665–1667, 2009.
- [18] F. Guo, Z. Xiao, and J. Huang, “Fullerene Photodetectors with a Linear Dynamic Range of 90 dB Enabled by a Cross-Linkable Buffer Layer,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 289–294, 2013.
- [19] Z. Su, F. Hou, X. Wang, Y. Gao, F. Jin, G. Zhang, Y. Li, L. Zhang, B. Chu, and W. Li, “High-performance organic small-molecule panchromatic photodetectors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 2529–2534, 2015.
- [20] D. Yang and D. Ma, “1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane for fast response organic photodetectors with high external efficiency and low leakage current,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 10, pp. 2054–2060, 2013.
- [21] D. S. Leem, K. H. Lee, Y. N. Kwon, D. J. Yun, K. B. Park, S. J. Lim, K. S. Kim, Y. W. Jin, and S. Lee, “Low dark current inverted organic photodetectors employing MoO<sub>x</sub>:Al cathode interlayer,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 24, pp. 176–181, 2015.
- [22] T. N. Ng, W. S. Wong, M. L. Chabinye, S. Sambandan, and R. A. Street, “Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, pp. 1–4, 2008.
- [23] A. Armin, R. D. Jansen-van Vuuren, N. Kopidakis, P. L. Burn, and P. Meredith, “Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6343, 2015.
- [24] I. K. Kim, X. Li, M. Ullah, P. E. Shaw, R. Wawrzinek, E. B. Namdas, and S. C. Lo, “High-Performance, Fullerene-Free Organic Photodiodes Based on a Solution-Processable Indigo,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6390–6395, 2015.
- [25] G. Azzellino, A. Grimoldi, M. Binda, M. Caironi, D. Natali, and M. Sampietro, “Fully inkjet-printed organic photodetectors with high quantum yield,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6829–6833, 2013.
- [26] A. Armin, M. Hambsch, I. K. Kim, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, “Thick junction broadband organic photodiodes,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 932, no. 6, pp. 924–932, 2014.
- [27] H. Zhang, S. Jenatsch, J. De Jonghe, F. Nüesch, R. Steim, A. C. Véron, and R. Hany, “Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9439, 2015.
- [28] Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu, and Y. Yang, “Plastic near-infrared photodetectors utilizing low band gap polymer,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3979–3983, 2007.
- [29] M. Binda, A. Iacchetti, D. Natali, L. Beverina, M. Sassi, and M. Sampietro, “High

- detectivity squaraine-based near infrared photodetector with nA/cm<sup>2</sup> dark current,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 7, p. 73303, 2011.
- [30] D. Shao, M. Yu, H. Sun, G. Xin, J. Lian, and S. Sawyer, “High-performance ultraviolet photodetector based on organic-inorganic hybrid structure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14690–14694, 2014.
- [31] L. Dou, Y. M. Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li, and Y. Yang, “Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5404, 2014.
- [32] R. Eckstein, T. Rödlmeier, T. Glaser, S. Valouch, R. Mauer, U. Lemmer, and G. Hernandez-Sosa, “Aerosol-Jet Printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 8, p. 1500101, Aug. 2015.
- [33] G. Pace, A. Grimoldi, D. Natali, M. Sampietro, J. E. Coughlin, G. C. Bazan, and M. Caironi, “All-organic and fully-printed semitransparent photodetectors based on narrow bandgap conjugated molecules,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 6773–6777, 2014.
- [34] A. Pierre, I. Deckman, P. B. Lechêne, and A. C. Arias, “High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, Sep. 2015.
- [35] S. F. Tedde, J. Kern, T. Sterzl, J. Fu, P. Lugli, and O. Hayden, “Fully Spray Coated Organic Photodiodes,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 980–983, 2009.
- [36] A. Falco, L. Ciné, G. Scarpa, P. Lugli, and A. Abdellah, “Fully-sprayed and flexible organic photodiodes with transparent carbon nanotube electrodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10593–10601, 2014.
- [37] D. Baierl, L. Pancheri, M. Schmidt, D. Stoppa, G.-F. Dalla Betta, G. Scarpa, and P. Lugli, “A hybrid CMOS-imager with a solution-processable polymer as photoactive layer,” *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 1175, 2012.
- [38] A. Falco, A. M. Zaidi, P. Lugli, and A. Abdellah, “Spray deposition of Polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 23, pp. 186–192, 2015.
- [39] E. Saracco, B. Bouthinon, J. M. Verilhac, C. Celle, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Dhez, and J. P. Simonato, “Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6534–6538, 2013.
- [40] D. S. Leem, K. H. Lee, K. B. Park, S. J. Lim, K. S. Kim, Y. W. Jin, and S. Lee, “Low dark current small molecule organic photodetectors with selective response to green light,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 4, p. 43305, 2013.
- [41] H. Bässler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study,” *Phys. status solidi*, vol. 175, no. 1, pp. 15–56, Jan. 1993.
- [42] M. Reahn, “Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse,” *Chemie unserer Zeit*, vol. 37, no. 1, pp. 18–30, Jan. 2003.
- [43] M. Knupfer, “Exciton binding energies in organic semiconductors,” *Appl. Phys. A*, vol. 77, no. 5, pp. 623–626, Oct. 2003.



- [44] X. Gong, M. Tong, F. G. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 20, pp. 2272–2277, May 2011.
- [45] M. M. Mandoc, W. Veurman, L. J. A. Koster, B. de Boer, and P. W. M. Blom, “Origin of the Reduced Fill Factor and Photocurrent in MDMO-PPV:PCNEPV All-Polymer Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 2167–2173, Sep. 2007.
- [46] D. C. Coffey, B. W. Larson, A. W. Hains, J. B. Whitaker, N. Kopidakis, O. V. Boltalina et al., “An Optimal Driving Force for Converting Excitons into Free Carriers in Excitonic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (16), pp 8916–8923 2012.
- [47] A. A. Bakulin, S. D. Dimitrov, A. Rao, P. C. Y. Chow, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, H. J. Bakker, J. R. Durrant, and R. H. Friend, “Charge-Transfer State Dynamics Following Hole and Electron Transfer in Organic Photovoltaic Devices,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4 (1), pp 209–215, 2012.
- [48] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, and V. Sundström, “Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 23, pp. 6303–6321, Jun. 2007.
- [49] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel, “Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene),” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3516–3520, Jul. 2008.
- [50] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, “Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6 (17), pp 3417–3428
- [51] B. Ray and M. A. Alam, “Random vs regularized OPV: Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 204–212, 2012.
- [52] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, “Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%,” *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 297–302, Apr. 2009.
- [53] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest, “Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric Acid Methyl Ester System,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 5, pp. 3734–3765, May 2013.
- [54] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, “Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 497–500, Jul. 2007.
- [55] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 11, pp. 3619–3623, Mar. 2008.
- [56] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D. M. Bassani, L. Servant, and H. Aziz, “Guiding the Selection of Processing Additives for Increasing the Efficiency of Bulk Heterojunction Polymeric Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 3, p. 1300752,

- Feb. 2014.
- [57] F. C. Krebs, “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [58] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, “Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–61, 2006.
- [59] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, “Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1617–1622, 2005.
- [60] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree, “A strong regioselectivity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 197–203, Mar. 2006.
- [61] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, “Organic semiconductors: a theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 99, no. 9, pp. 5804–5809, Apr. 2002.
- [62] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, “Optimum charge carrier mobility in organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 133504, 2007.
- [63] B. Ebenhoch, S. A. J. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, and I. D. W. Samuel, “Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance,” *Org. Electron.*, vol. 22, pp. 62–68, 2015.
- [64] A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, and J.-P. Charles, “An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling,” *Microelectronics J.*, vol. 39, no. 10, pp. 1173–1180, 2008.
- [65] P. W. M. Blom, V. D. Mihailechi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, “Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, Jun. 2007.
- [66] M. Mingeback, C. Deibel, and V. Dyakonov, “Built-in potential and validity of the Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 15, p. 153201, Oct. 2011.
- [67] M. Limpinsel, A. Wagenpfahl, M. Mingeback, C. Deibel, and V. Dyakonov, “Photocurrent in bulk heterojunction solar cells,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 8, p. 85203, Feb. 2010.
- [68] M. Lenes, L. J. A. Koster, V. D. Mihailechi, and P. W. M. Blom, “Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 243502, 2006.
- [69] J. Bisquert and G. Garcia-Belmonte, “On Voltage, Photovoltage, and Photocurrent in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 15, pp. 1950–1964, Aug. 2011.
- [70] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand, and R. P. Tandon, “A model for the J-V

- characteristics of P3HT:PCBM solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, 2009.
- [71] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, “P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, Aug. 2011.
- [72] A. Grimoldi, L. Colella, L. La Monaca, G. Azzellino, M. Caironi, C. Bertarelli, D. Natali, and M. Sampietro, “Inkjet printed polymeric electron blocking and surface energy modifying layer for low dark current organic photodetectors,” *Org. Electron.*, vol. 36, pp. 29–34, 2016.
- [73] X. Zhou, D. Yang, and D. Ma, “Extremely Low Dark Current, High Responsivity, All-Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1000 nm,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1570–1576, 2015.
- [74] L. Li, Y. Huang, J. Peng, Y. Cao, and X. Peng, “Highly responsive organic near-infrared photodetectors based on a porphyrin small molecule,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 8, p. 1372, 2014.
- [75] M. Jørgensen, J. E. Carlé, R. R. Søndergaard, M. Lauritzen, N. A. Dagnæs-Hansen, S. L. Byskov, T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, A. P. L. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, and F. C. Krebs, “The state of organic solar cells—A meta analysis,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 84–93, 2013.
- [76] M. Stolterfoht, A. Armin, B. Philippa, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, G. Juška, and A. Pivrikas, “Photocarrier drift distance in organic solar cells and photodetectors,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9949, 2015.
- [77] B. Verreet, B. P. Rand, D. Cheyins, A. Hadipour, T. Aernouts, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, and T. Torres, “A 4% Efficient Organic Solar Cell Using a Fluorinated Fused Subphthalocyanine Dimer as an Electron Acceptor,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 565–568, Jul. 2011.
- [78] A. Facchetti, “Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells,” *Mater. Today*, vol. 16, no. 4, pp. 123–132, 2013.
- [79] B. Azzopardi, C. J. M. Emmott, A. Urbina, F. C. Krebs, J. Mutale, and J. Nelson, “Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3741, 2011.
- [80] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, “Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1076–1081, Mar. 2011.
- [81] B. J. Worfolk, S. C. Andrews, S. Park, J. Reinspach, N. Liu, M. F. Toney, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao, “Ultra-high electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 46, pp. 14138–14143, Nov. 2015.
- [82] M. Trojanowicz, “Analytical applications of carbon nanotubes: a review,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 480–489, 2006.
- [83] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, “Advances in the science and technology

- of carbon nanotubes and their composites: a review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [84] Q. Cao and J. A. Rogers, “Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 29–53, Jan. 2009.
- [85] J. Du, S. Pei, L. Ma, and H.-M. Cheng, “25th Anniversary Article: Carbon Nanotube- and Graphene-Based Transparent Conductive Films for Optoelectronic Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 1958–1991, Apr. 2014.
- [86] M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Fast Inline Roll-to-Roll Printing for Indium-Tin-Oxide-Free Polymer Solar Cells Using Automatic Registration,” *Energy Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 102–107, Jan. 2013.
- [87] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, “Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4075–4084, Oct. 2011.
- [88] D. Langle, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J.-P. Simonato, “Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 45, p. 452001, Nov. 2013.
- [89] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen, “Transparent Conductive Electrodes from Graphene/PEDOT:PSS Hybrid Inks for Ultrathin Organic Photodetectors,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 669–675, Jan. 2015.
- [90] R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, “Interface materials for organic solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 13, p. 2499, 2010.
- [91] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu, “Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 76–81, 2012.
- [92] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronics Device*. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, p. 345, 1997.
- [93] L. V. V. Mitin, L. Reggiani, *Noise and Fluctuations Control in Electronic Devices*. American Scientific Publishers: U.S.A, ch. 2, 2002.
- [94] U. Shafique, C. Santato, and K. S. Karim, “Lateral Organic Semiconductor Photodetector. Part I: Use of an Insulating Layer for Low Dark Current,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 61, no. 10, pp. 3465–3471, Oct. 2014.
- [95] P. E. Keivanidis, S. H. Khong, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, “All-solution based device engineering of multilayer polymeric photodiodes: Minimizing dark current,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 17, pp. 10–13, 2009.
- [96] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenzen, and P. W. M. Blom, “Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, pp. 8–11, 2011.
- [97] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, “Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 7, pp. 3693–3723, 2003.
- [98] F. Guo, B. Yang, Y. Yuan, Z. Xiao, Q. Dong, Y. Bi, and J. Huang, “A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection,” *Nat.*

- Nanotechnol.*, vol. 7, no. 12, pp. 798–802, Nov. 2012.
- [99] Y. S. Rim, S.-H. Bae, H. Chen, N. De Marco, and Y. Yang, “Recent Progress in Materials and Devices toward Printable and Flexible Sensors,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 4415–4440, 2016.
- [100] D. M. Lyons, A. Armin, M. Stolterfoht, R. C. R. Nagiri, R. D. Jansen-Van Vuuren, B. N. Pal, P. L. Burn, S. C. Lo, and P. Meredith, “Narrow band green organic photodiodes for imaging,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 11, pp. 2903–2911, 2014.
- [101] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, J. M. Van Hove, M. Blasingame, and L. F. Reitz, “High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 23, pp. 2917–2919, 1992.
- [102] I. K. Kim, B. N. Pal, M. Ullah, P. L. Burn, S. C. Lo, P. Meredith, and E. B. Namdas, “High-Performance, Solution-Processed Non-polymeric Organic Photodiodes,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 50–56, 2015.
- [103] K. Kato, “Ultrawide-band/high-frequency photodetectors,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 47, no. 7, pp. 1265–1281, Jul. 1999.
- [104] R. D. J. Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, and P. Meredith, “Organic Photodiodes : The Future of Full Color Detection and Image Sensing,” *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4766–4802, 2016.
- [105] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, V. Bulović, and S. R. Forrest, “Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 2000, pp. 3855–3857, 2000.
- [106] K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y. Y. Noh, “Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 31, pp. 4267–4295, 2013.
- [107] F. Stöckmann, “Photodetectors, their performance and their limitations,” *Appl. Phys.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–5, May 1975.
- [108] J. N. Tinsley, M. I. Molodtsov, R. Prevedel, D. Wartmann, J. Espigulé-Pons, M. Lauwers, and A. Vaziri, “Direct detection of a single photon by humans,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12172, 2016.

# **Chapitre II**

Méthodologie et métrologie

## Table des matières

<b>CHAPITRE II. METHODOLOGIE ET METROLOGIE .....</b>	<b>57</b>
2.1. METHODES DE FABRICATION ET LEUR OPTIMISATION.....	57
2.1.1. <i>Substrats et leur préparation.....</i>	<i>57</i>
2.1.2. <i>Enduction centrifuge. Dépôt des couches interfaciales .....</i>	<i>58</i>
2.1.3. <i>Dépôt par évaporation sous vide. Cas des contacts métalliques.....</i>	<i>58</i>
2.1.4. <i>Sérigraphie. Principe de base de fonctionnement .....</i>	<i>59</i>
2.2. OPTIMISATION DE LA SERIGRAPHIE.....	60
2.2.1. <i>Paramètres clé de la calibration .....</i>	<i>60</i>
2.2.2. <i>Porte-substrats et motifs choisis.....</i>	<i>61</i>
2.2.3. <i>Préparation des négatifs pour l'écran de sérigraphie.....</i>	<i>63</i>
2.2.4. <i>Vers un écran métallique de sérigraphie .....</i>	<i>64</i>
2.3. DETERMINATION DE LA SURFACE ACTIVE DU PHOTODETECTEUR .....	64
2.4. FABRICATION DE BANCS EXPERIMENTAUX.....	65
2.4.1. <i>Banc expérimental « BlackBox » et son évolution .....</i>	<i>65</i>
2.4.2. <i>Banc expérimental pour mesurer l'efficacité quantique (EQE).....</i>	<i>70</i>
2.4.3. <i>Banc expérimental pour les mesures de vieillissement.....</i>	<i>71</i>
2.4.4. <i>Banc expérimental pour mesures de bruits en basse fréquence.....</i>	<i>73</i>
2.4.5. <i>Banc expérimental pour les mesures de temps de réponse .....</i>	<i>73</i>
2.5. METROLOGIE DES LED HAUTE PUISSANCE .....	73
2.5.1. <i>Choix de la LED. Erreurs à éviter lors de la calibration.....</i>	<i>74</i>
2.5.2. <i>Calibration des LED à l'aide d'une sphère d'intégration.....</i>	<i>77</i>
2.5.3. <i>Calibration des LED à l'aide d'une photodiode Silicium.....</i>	<i>83</i>
2.6. GESTION DE BRUIT ELECTROMAGNETIQUE .....	87
2.6.1. <i>Origine de la pollution électromagnétique .....</i>	<i>87</i>
2.6.2. <i>Mise en évidence du bruit. Solutions apportées .....</i>	<i>87</i>
2.7. CONCLUSIONS.....	90
2.8. BIBLIOGRAPHIE .....	91

## Chapitre II. Méthodologie et métrologie

Ce chapitre est divisé en 3 grandes parties. La première présente les méthodes de fabrication de photodétecteurs organiques utilisées au laboratoire IMS Bordeaux telles que la sérigraphie, l'enduction centrifuge ou l'évaporation sous vide, incluant quelques étapes d'optimisation. La seconde, méthodologie, consiste à présenter une démarche scientifique systématique concernant un ensemble d'outils utilisés dans ces travaux de thèse. Dans la troisième partie, métrologie qui est la science de la mesure, je développe les méthodes de calibration afin de garantir que les valeurs mesurées soient correctes. Je m'intéresse particulièrement à la quantification de l'irradiance d'une source lumineuse, à la mesure exacte de la surface active d'un photodétecteur et à l'identification de la pollution électromagnétique.

### 2.1. Méthodes de fabrication et leur optimisation

Dans cette partie, je présente les étapes de fabrication d'un photodétecteur organique et les méthodes utilisées. Nous savons déjà qu'un photodétecteur est constitué de plusieurs couches déposées séquentiellement, sa structure générale est présentée sur la Figure II-1. Nous utiliserons trois différentes techniques de dépôt dans ces travaux de thèse : le spin-coating, la sérigraphie et l'évaporation sous vide, les trois sont présentées dans la suite de cette section.

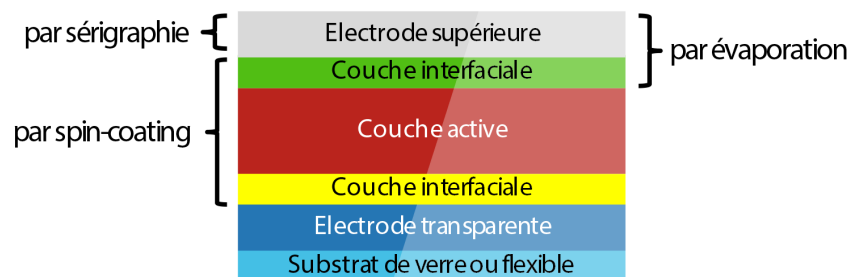


Figure II-1. Structure générale d'un photodétecteur organique ainsi que les méthodes de fabrication, couche par couche, utilisées dans ces travaux de thèse.

#### 2.1.1. Substrats et leur préparation

Les substrats utilisés dans ces travaux sont constitués d'une lame de verre, aux dimensions  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , sur laquelle se trouve une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) couvrant 2/3 de la surface du verre. L'épaisseur du verre est de 0.7 mm, et celle de l'ITO de 150 nm. La lame d'ITO est présentée dans le chapitre I, sur la Figure I-21. Les substrats sont systématiquement nettoyés avant chaque utilisation. Ce nettoyage consiste à effectuer un bain ultrasonique d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol pendant 15 min à 45 °C pour chaque bain. Ensuite, les lames sont placées dans un four ventilé à 100 °C pour faciliter l'évaporation des solvants utilisés. L'étape finale consiste à traiter les lames par UV-Ozone afin d'éliminer toute sorte de contamination organique et de rendre la surface d'ITO hydrophile. Les couches sont déposées immédiatement après la préparation de ces substrats.



### 2.1.2. Enduction centrifuge. Dépôt des couches interfaciales

Les couches interfaciales et la couche active sont déposées, dans la plupart des cas, par enduction centrifuge (*spin-coating*).[1]–[3]

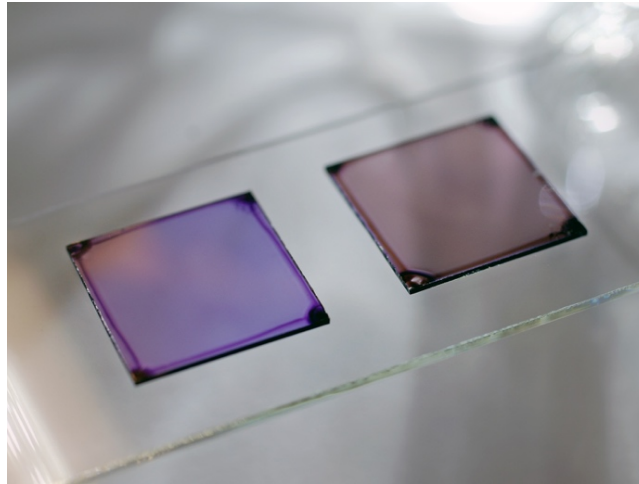


Figure II-2. Exemples de couches déposées par l'enduction centrifuge: PCDTBT (à gauche) et PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM (à droite).

Le spin-coating permet de contrôler l'épaisseur de la couche à déposer lorsque l'on fait varier les paramètres suivants de l'appareillage : vitesse angulaire, accélération et temps de l'opération. D'autres paramètres importants concernent la solution à étaler comme sa concentration ou la volatilité des solvants. Finalement, l'espace environnant peut également influencer l'épaisseur et la morphologie de la couche à étaler, et ceci par les gaz utilisés, la température, la pression ou l'éclairage énergétique. On note ici que le spin-coating n'est pas vraiment compatible avec le dépôt en grande surface (à cause des pertes du matériau à spin-coater et de la difficulté à maîtriser les plateaux tournants de plusieurs mètres carrés). Cette technique permet néanmoins de maîtriser la fabrication à l'échelle du laboratoire tout en ayant des résultats reproductibles.

La technique de spin-coating sera utilisée dans ces travaux pour les couches interfaciales comme l'oxyde de zinc (ZnO) et pour les couches actives. L'épaisseur des couches est comprise entre 5 et 500 nm. L'exemple d'un dépôt par spin-coating est présenté sur Figure II-2.

### 2.1.3. Dépôt par évaporation sous vide. Cas des contacts métalliques.

Les méthodes de dépôt par évaporation/sublimation thermique ou évaporation par faisceau d'électrons sont largement utilisées dans les laboratoires pour le dépôt des électrodes,[4] ou même les couches actives.[5] Ces techniques sont très bien maîtrisées et sont également versatiles. Le motif des électrodes est défini par un pochoir métallique. L'épaisseur des couches, mesurée à l'aide d'une balance à quartz se trouvant dans la chambre d'évaporation, est de 10 à 100 nm. Un exemple d'un dépôt par évaporation thermique est présenté sur la Figure II-3.

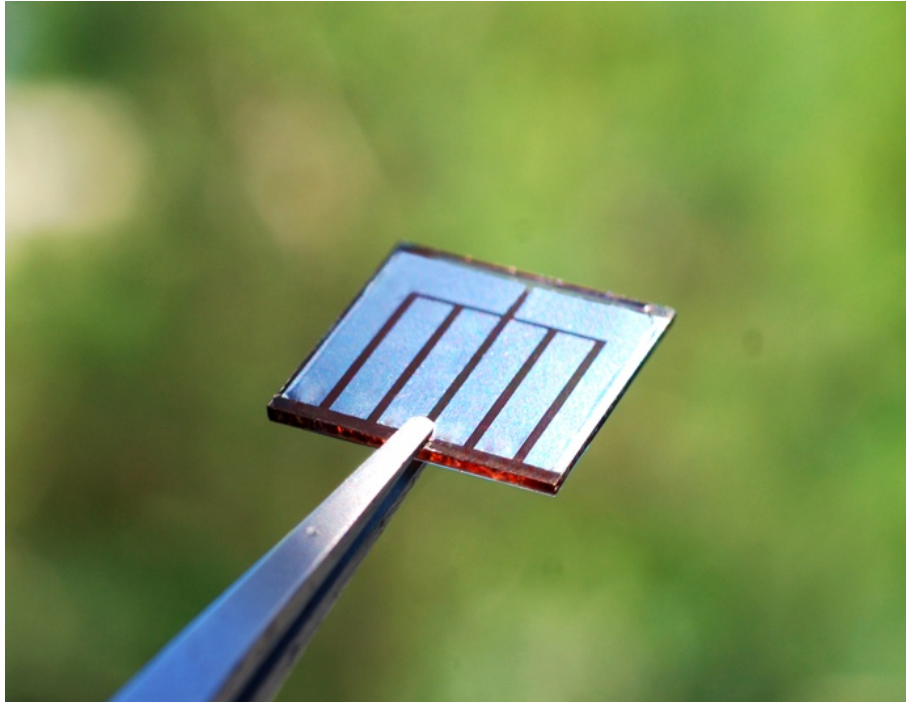


Figure II-3. Un photodétecteur organique avec l'électrode supérieure métallique évaporée. Il s'agit ici d'une électrode d'argent.

Ces techniques de dépôts ne sont pas compatibles avec les procédés mis en place par ISORG. Nous avons malgré tout utilisé quelques fois l'évaporation afin de pouvoir les comparer avec l'électrode déposée par voie liquide.

#### 2.1.4. Sérigraphie. Principe de base de fonctionnement

La sérigraphie est une technique d'impression qui utilise des écrans avec motifs interposés entre l'encre à déposer et la surface à sérigraphier. L'écran est souvent appelé pochoir ou cadre. Ce dernier est constitué, dans la plupart des cas, d'un tissu en polyester uniformément poreux. La maille de l'écran détermine la quantité d'encre déposée et la finesse des motifs. Le tissu vierge est dans un premier temps entièrement bouché par une émulsion sensible au rayonnement UV. Cette étape s'appelle l'enduction. Une fois sèche, cette émulsion, peut être enlevée à l'aide d'un simple rinçage. C'est uniquement pendant l'exposition à un fort rayonnement UV que l'émulsion durcit en se fixant sur le tissu du pochoir. Cette étape s'appelle l'insolation. Le motif sur un film transparent est présent entre la source UV et l'émulsion. Cette dernière, protégée des ultraviolets, ne durcit pas, peut s'enlever avec de l'eau, ne bouche pas le tissu et l'encre peut passer, c'est le principe du pochoir. Toutes les étapes de la sérigraphie sont présentées sur la Figure II-4. L'encre utilisée dans ces travaux est PEDOT:PSS.

L'épaisseur du pochoir, définit l'épaisseur de l'encre à déposer. L'épaisseur finale de la couche est d'un ordre de grandeur inférieur à l'épaisseur de l'écran. Une fois l'écran préparé, il est possible de l'utiliser afin d'étaler l'encre à l'aide d'une racle. Ce processus est dans notre cas automatisé, la pression et la vitesse de déplacement peuvent être réglées.

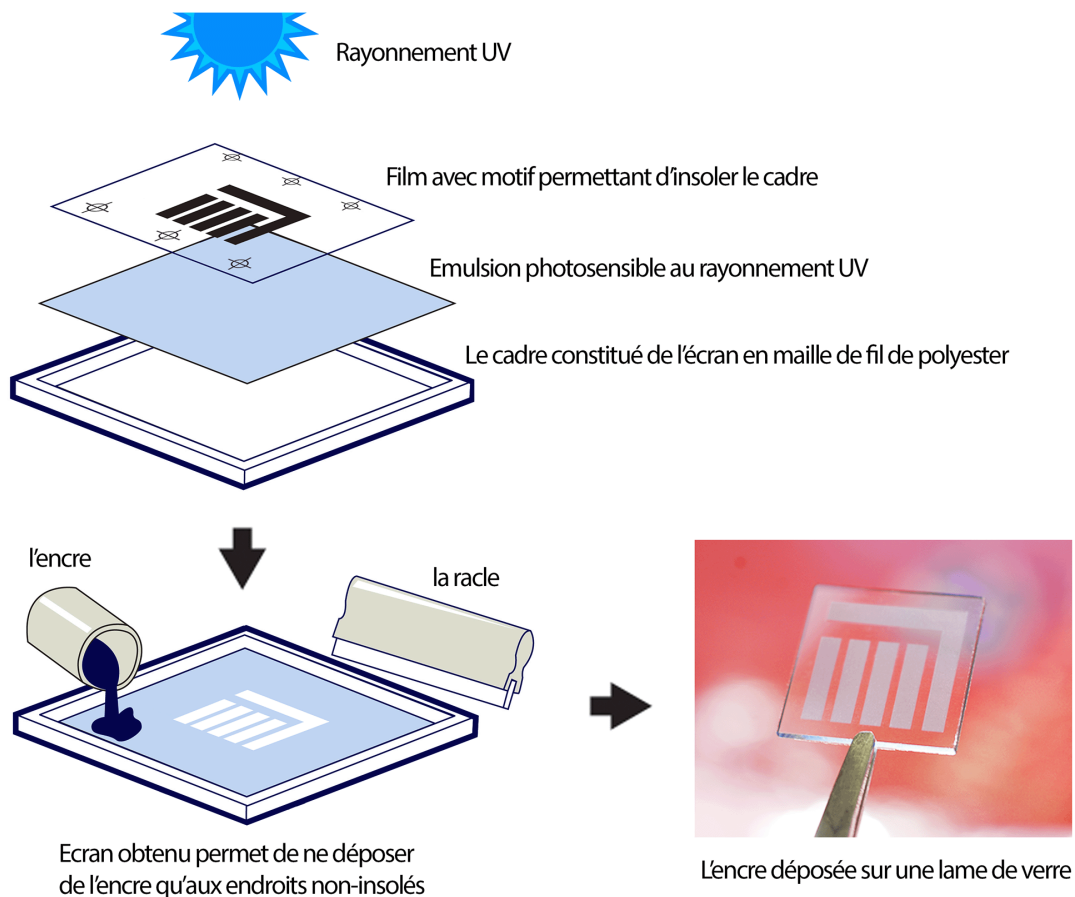


Figure II-4. Fabrication de l'écran de sérigraphie à l'aide d'un film avec motif, d'une émulsion photosensible et d'un écran en maille. Le résultat final est présenté sur la droite.

## 2.2. Optimisation de la sérigraphie

Maitriser la machine à sérigraphier et savoir préparer les écrans sont les points clé pour obtenir un photodétecteur performant.

### 2.2.1. Paramètres clé de la calibration

La vitesse de la racle est le premier paramètre important de la calibration. Si elle est trop importante, l'encre n'aura pas suffisamment de temps pour pénétrer dans le motif de l'écran (par exemple à cause de sa viscosité), si cette vitesse de déplacement est trop lente, l'encre pourrait pénétrer sous la partie normalement protégé. Le deuxième paramètre important ici est le hors contact, c'est-à-dire la distance entre la cellule et l'écran. Il ne devrait pas être nul puisque la racle qui appuie avec une certaine force pourrait facilement le percer lors d'un contact avec le bord pointu d'une lame de verre. Cette distance ne devrait pas être trop importante non plus puisque l'écran en maille n'a qu'une petite marge de flexibilité (élasticité), le fait de trop appuyer risquerait une éventuelle déchirure. La hauteur de la racle et donc la pression exercée sur l'écran est donc le troisième paramètre clé lors de la calibration. La Figure II-5 présente deux situations d'un même dépôt, sans et avec une bonne calibration comprenant la vitesse de la racle, sa pression exercée sur l'écran et le hors contact.

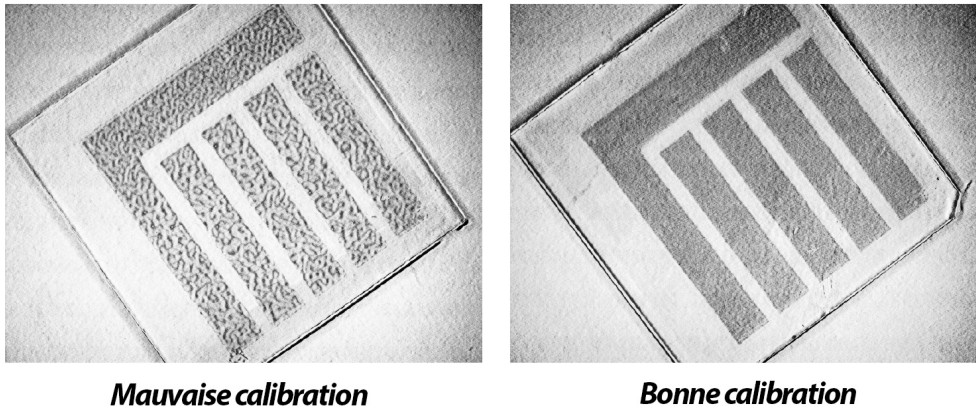


Figure II-5. Exemple d'un dépôt par sérigraphie lorsque l'appareillage est mal calibré et après quelques étapes de calibration.

On n'oublie pas de mentionner que la cellule devrait être centrée sur le motif de l'écran, et que le motif ne devrait pas être plus grand que la surface totale disponible. La position exacte du dépôt définira la surface active, discutée plus loin. Aussi, la racle devrait être centrée sur la cellule et donc également sur le motif de l'écran afin d'avoir un dépôt homogène.

### 2.2.2. Porte-substrats et motifs choisis.

Avant de concevoir un motif pour les électrodes supérieures (dans ces travaux PEDOT:PSS), il était nécessaire de concevoir et fabriquer un porte substrat pouvant accueillir les cellules de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ . La cellule doit être insérée sur son emplacement et ne pas trop ( $< 0.1 \text{ mm}$ ) dépasser par rapport à la surface du porte-substrat sur laquelle se déplace la racle de sérigraphie. Le porte substrat avec une cellule contenant une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM est présenté sur la Figure II-6.

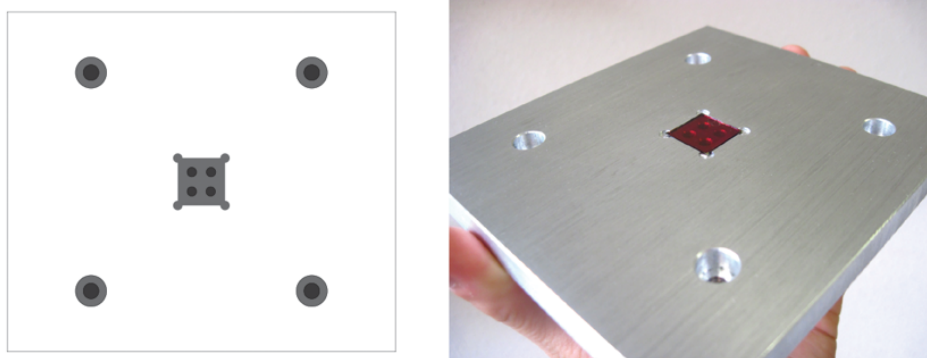


Figure II-6. Le porte-substrat conçu dans un logiciel vectoriel et sa réalisation.

Le motif à travers lequel l'encre de sérigraphie pénètre et se dépose sur la cellule a vu six mises à jour au cours de mes travaux de thèse. Ces motifs sont présentés sur la Figure II-7. Deux tendances sont clairement visibles. Premièrement, les électrodes s'éloignent les unes des autres au cours de cette évolution. Deuxièmement, la surface active du photodétecteur diminue.



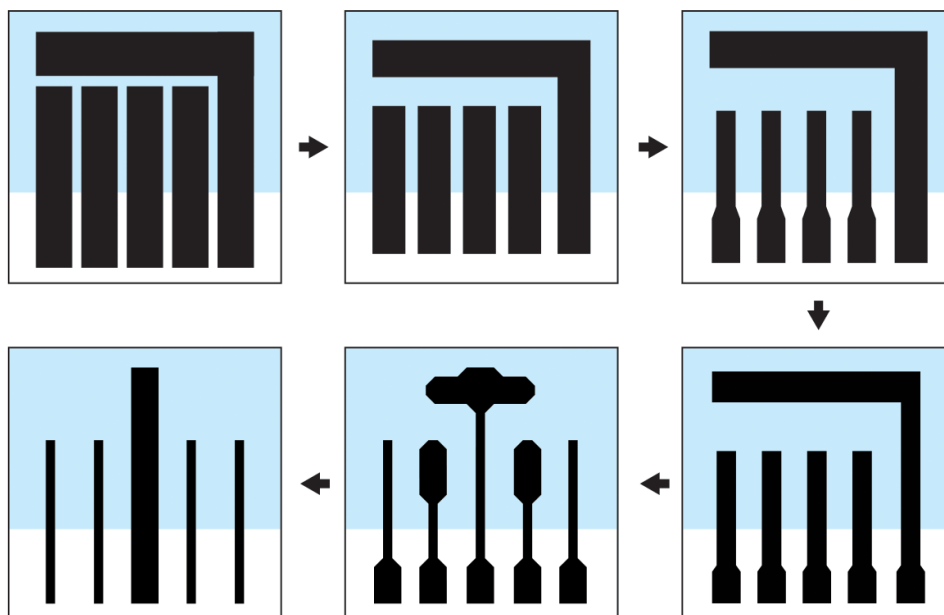
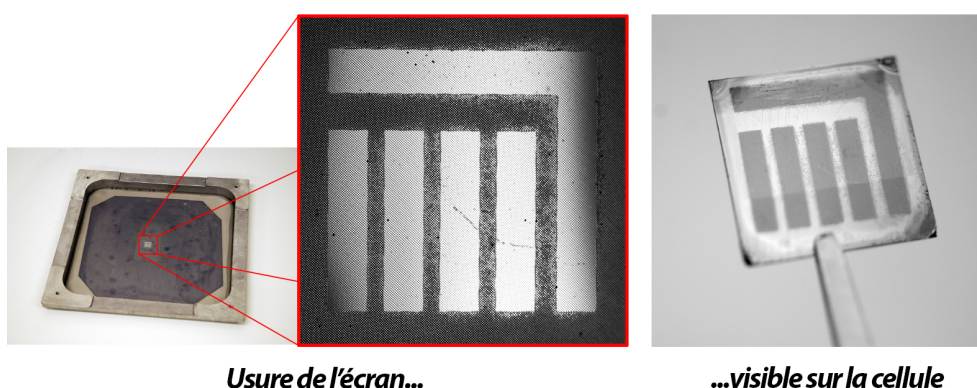


Figure II-7. Motifs successifs pour l'écran de sérigraphie utilisés dans ces travaux. La couleur bleue représente l'ITO.

Ces deux changements ont pour but d'éliminer un risque de court-circuit entre les électrodes dans le cas où de l'encre arrive à se déposer sur la partie normalement protégée. Une autre raison de cette évolution est d'augmenter la fréquence de coupure du photodétecteur, ceci est discuté en détails dans le chapitre IV. L'usure constante de l'écran est provoquée, entre autre, par les solvants de l'encre et les solvants utilisés lors du nettoyage. Une usure mécanique est également visible et se traduit par l'écran de moins en moins élastique, percé ou troué à certains endroits. Tout cela va immédiatement influencer la qualité du dépôt, comme présenté sur la Figure II-8.



**Usure de l'écran...**

**...visible sur la cellule**

Figure II-8. Usure de l'écran influence la qualité de dépôt sur la lame de verre. Des court-circuits entre les électrodes sont fortement probables.

La Figure II-9 présente 2 exemples d'un dépôt de PEDOT:PSS sur une lame de verre. Les écrans utilisés n'ont pas été fabriqués de la même façon. L'un est fait sur un maillage alors que l'autre est un stencil.

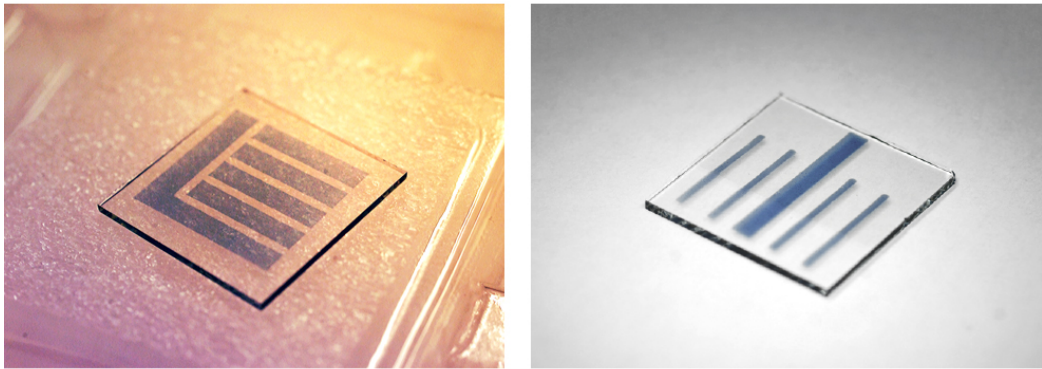


Figure II-9. Exemple des électrodes sérigraphiées sur une lame de verre.

### 2.2.3. Préparation des négatifs pour l'écran de sérigraphie

Il y a deux façons de préparer ces films (qui ressemblent à des films A4 transparents). On peut utiliser une imprimante laser ou avoir recours à une technique appelée le flashage sur film. La différence entre les deux se trouve dans la résolution du film et donc dans sa qualité. Le flashage sur film utilise un périphérique appelé « imageuse » ou « flasheuse ». Il s'agit d'une unité d'insolation dans laquelle un laser vient sensibiliser un film photographique. Après le développement, on obtient un support transparent portant une image de notre motif. Si la résolution d'une imprimante laser est de 300-600 dpi, les flasheuses montent jusqu'à 5000 dpi. Par ailleurs, le faisceau laser de l'imageuse délimite parfaitement les pixels, sans les effets de dispersion causés par le toner d'une imprimante laser. Par conséquent, la flasheuse est incontournable et le motif ainsi obtenu est d'une qualité optimale, même sous le microscope, comme présenté sur la Figure II-10.

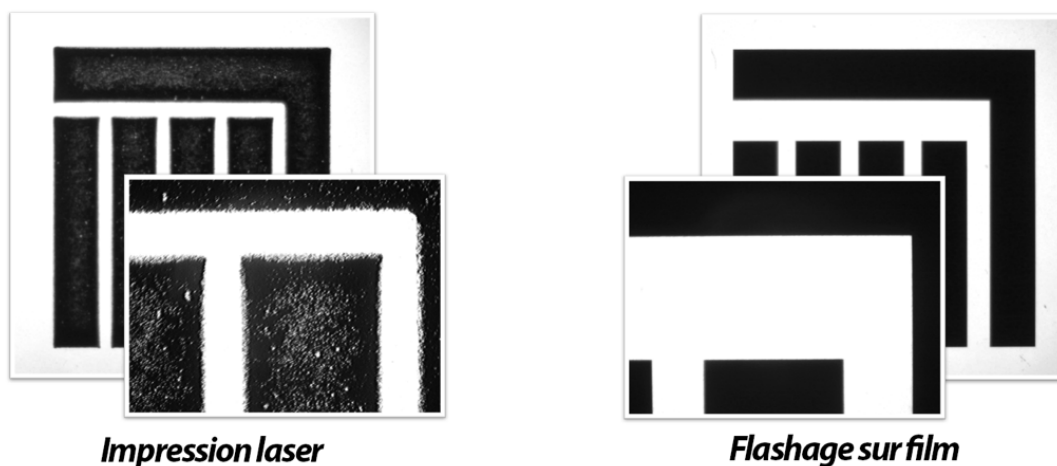


Figure II-10. Le film transparent avec motif fabriqué à l'aide d'une imprimante laser (à gauche) et d'une imageuse (à droite). On remarque la différence dans la qualité.

On note que le film préparé à l'aide d'une imageuse possède une surface active bien définie sans effets de bord, ce qui facilite la détermination de la surface active du photodétecteur et diminue une éventuelle erreur de mesure quant à la sensibilité ou la détectivité du photodétecteur.

### 2.2.4. Vers un écran métallique de sérigraphie

Nous avons vu dans la section précédente que l'écran en maille s'usait au cours du temps et d'autant plus que l'on l'utilisait. D'après mes observations, environ 700 passages de la racle et 20 cycles de nettoyage étaient possibles avec un tel écran, ce qui permettait de travailler convenablement pendant 1 à 2 mois seulement. Afin de contourner ce problème, j'ai eu recours à un nouveau type d'écran appelé pochoir sur clinquant métallique. Dans ce type d'écran, le tissu est remplacé par une feuille de métal extrêmement fine, dans notre cas il s'agit de l'aluminium à seulement 30 microns d'épaisseur. La finition du motif est remarquable puisque ce pochoir est préparé à l'aide d'un puissant faisceau laser.

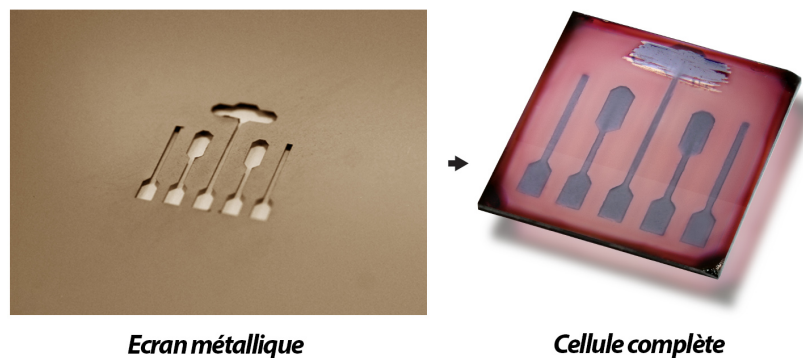


Figure II-11. Un pochoir métallique (à gauche) utilisé pour fabriquer un photodétecteur organique avec un motif d'électrode précis (à droite).

Plusieurs avantages sont à noter : calibration bien plus facile (pas de hors-contact), l'écran ne s'use pas (à moins de l'abimer physiquement), les court-circuits entre les électrodes sont éliminés. Un exemple d'un tel écran est présenté sur la Figure II-11.

### 2.3. Détermination de la surface active du photodétecteur

Nous avons vu dans la partie précédente que les méthodes de fabrication d'un écran de sérigraphie ainsi que la calibration de l'appareillage et la qualité du dépôt influençaient la surface active du photodétecteur. Il était donc primordial de savoir la mesurer de façon correcte afin d'éviter les erreurs concernant la sensibilité ou la détectivité.

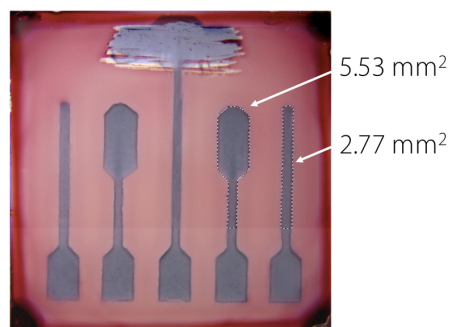


Figure II-12. Détermination de la surface active du photodétecteur à l'aide d'un logiciel de mesure. La partie active est délimitée par une ligne pointillée.

Cette mesure de la surface ne peut pas se faire « à l'œil » ou de façon automatique puisque les surfaces actives peuvent varier d'une lame de verre à l'autre. Un logiciel de traitement d'image capable de mesurer la surface a donc été utilisé pour des calculs précis. Un exemple d'une telle mesure est présenté sur la Figure II-12.

## 2.4. Fabrication de bancs expérimentaux

Cette thèse est la première sur les photodétecteurs organiques au laboratoire. Il a donc été nécessaire de mettre en place tous les outils pour leur caractérisation. J'ai donc fabriqué mes propres bancs expérimentaux pour chaque type de mesure : caractéristiques en courant-tension, linéarité, sensibilité, efficacité quantique ou les mesures de bruit. Ce travail était essentiel pour obtenir des résultats fiables sur la durée.

### 2.4.1. Banc expérimental « BlackBox » et son évolution

Le laboratoire IMS Bordeaux dispose de trois bancs expérimentaux pour la caractérisation de cellules photovoltaïques organiques. Ces bancs utilisent comme source lumineuse une lampe HMI ou xénon avec un filtre et des diffuseurs de façon à simuler le rayonnement solaire tel qu'il arrive sur la surface terrestre sous nos latitudes. Cet éclairage énergétique est calibré à  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  et se compose d'un large spectre de photons visibles, ultraviolets et infrarouges. Ce banc n'est donc pas adapté aux photodétecteurs qui fonctionnent sous des éclairages monochromatiques et à des irradiances de l'ordre de  $0.01$  à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Le banc le plus important est celui qui est capable d'effectuer les caractéristiques en courant-tension, de mesurer le courant d'obscurité, la sensibilité et la plage dynamique du photodétecteur organique. Il doit prendre en compte l'irradiance de la source lumineuse, la distance entre la source et le photodétecteur ainsi que la surface active de ce dernier. Pour ce banc, j'ai conçu une boîte métallique, que j'appellerai par la suite dans ce manuscrit la « BlackBox ». A l'intérieur de cette boîte, on place le photodétecteur et une source lumineuse. Le boîtier est en alliage d'aluminium moulé résistant, facile à usiner et adapté aux instruments électroniques. Il possède un assemblage à recouvrement qui fournit une protection IP54 contre la poussière et les éclaboussures d'eau. Il a été nettoyé et repeint en noir avant la manipulation et l'assemblage.

La source lumineuse se trouve à l'intérieur et est alimentée de l'extérieur par un générateur de courant/tension *Keithley* 2400 interfaçable. La LED, fournie par la société ISORG, délivre une lumière monochromatique dans le vert (536 nm). Le photodétecteur se trouve sur une pince pour faciliter la prise de contact. La pince est câblée vers l'extérieur sur un picoampèremètre *Keithley* 6587 pour la mesure du photocourant. Puisque chaque lame de verre possède 4 photodétecteurs, un sélecteur rotatif manuel, permettant de choisir un photodétecteur donné, a été ajouté au montage. Les connecteurs coaxiaux isolés traversant sont utilisés sur les parois de la boîte métallique et les câbles BNC de faible résistance sont utilisés pour les connexions entre le boîtier et les *Keithley*. Le montage complet et assemblé est présenté sur la Figure II-13.



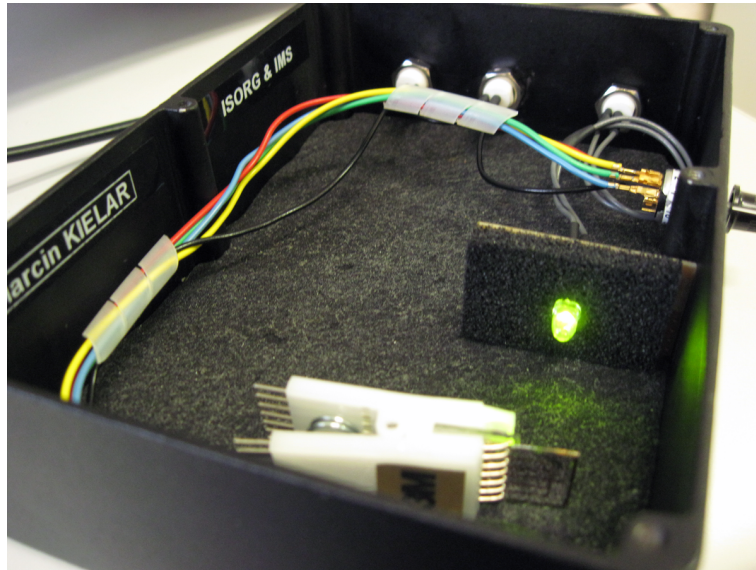


Figure II-13. Première version, de la BlackBox utilisée pour étudier les photodétecteurs organiques. Une LED verte de faible puissance est utilisée.

Ce montage n'a pas été utilisé longtemps à cause d'un sérieux défaut concernant la source LED, son irradiance n'étant pas spatialement homogène, ce que j'explique en détails dans la partie métrologie. Par conséquent, cette LED a été remplacée par un module beaucoup plus puissant et performant, comprenant 4 ou 9 LED simples assemblées ensemble, de la marque *Intelligent LED Solutions*. La LED a aussi été directement montée sur l'une des parois métalliques du boîtier qui sert ainsi de radiateur. Un photodétecteur inorganique à base de silicium a également fait son apparition dans cette version de la BlackBox, il se trouve juste à côté de la cellule et sert à vérifier si la source lumineuse émet un éclairage énergétique constant. De plus, grâce à la calibration, il permet de mesurer l'irradiance à une distance donnée. Ce montage amélioré est présenté sur la Figure II-14.

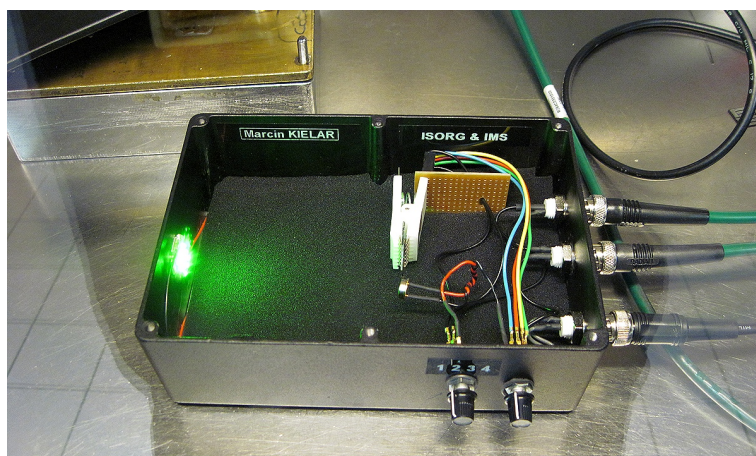


Figure II-14. Une deuxième version de la BlackBox (v. 2). Ce montage amélioré contient une LED haute puissance et un photodétecteur inorganique à base de silicium.

Une dernière évolution de ce montage a vu le jour quelques semaines plus tard. Cette fois-ci, j'ai ajouté trois parois anti-réflexions afin de conserver uniquement les photons dans l'axe

LED - photodétecteur organique et éviter les réflexions simples ou multiples sur les parois du boîtier. Le boîtier est visible sur la Figure II-15.

Pour ces trois versions de la BlackBox, la LED est alimentée par un générateur de courant-tension de la marque *Keithley*, modèle 2400. Ce générateur a une puissance de 20 W (les LED les plus puissantes utilisées dans ces travaux nécessitaient 19.52 W de puissance). Sa précision de mesure est de 1 pA au mieux.

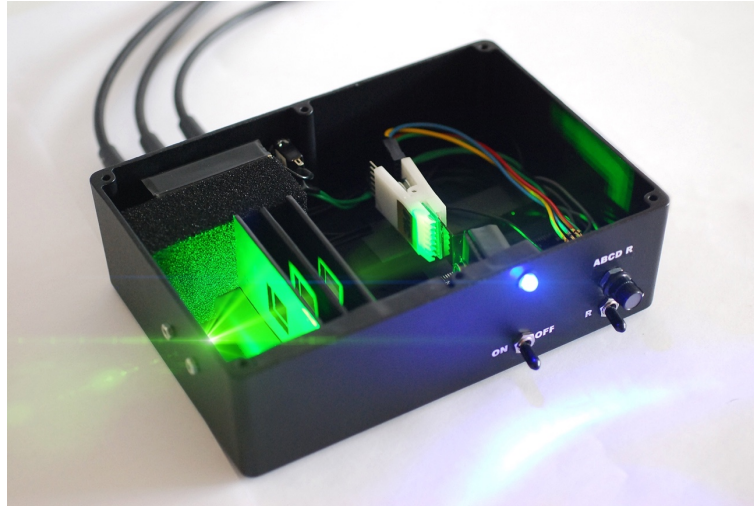


Figure II-15. La BlackBox v.3 avec ses trois parois anti-réflexions.

Le photodétecteur organique est polarisé par un picoampèremètre *Keithley* 6487. Cet instrument peut mesurer des courants d'intensité compris entre 20 fA et 20 mA, effectuer jusqu'à 1000 lectures par seconde et fournir des tensions comprises entre 200  $\mu$ V et 505 V. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un logiciel que j'ai spécialement développé sous LabVIEW. Il est capable de contrôler les deux *Keithley* à l'aide d'une connexion GPIB et du protocole VISA. Ce logiciel est présenté en détails dans le chapitre Annexes.

Un banc expérimental comprenant un boîtier métallique, les deux *Keithley* ainsi que le câblage nécessaire est bien trop encombrant et difficilement transportable. De plus, la connectivité GPIB des appareils avec l'ordinateur est lourde et lente. Pour cette raison, je me suis rapidement tourné vers un appareil plus performant étant capable à la fois d'alimenter la LED, et de lire le courant correspondant sur le photodétecteur. Il s'agit d'un double générateur de courant-tension de la marque *Keithley*, modèle 2604B. Ce générateur se pilote également sous *LabVIEW* avec juste un câble USB. Sa puissance maximale est de 40 W et sa résolution de 1 pA.

L'encombrement du banc expérimental n'était pas la seule raison d'une mise à jour. Au cours de mes travaux, une évolution significative de ce montage a été nécessaire et cela pour plusieurs raisons. Avant tout, avoir uniquement un banc expérimental limitait ma capacité à caractériser les photodiodes. Ensuite, ce banc ne pouvait pas accueillir d'autres gaz tel que l'azote, l'azote humide, l'air sec (puisque'il n'était pas étanche), afin d'étudier le comportement de photodétecteurs dans un environnement donné et différent de l'air ambiant. Et pour finir, les études de vieillissement étant longues, il était nécessaire de

concevoir et fabriquer plusieurs bancs pour réaliser des mesures en parallèle sous diverses atmosphères.

Afin de réaliser ce nouveau montage, présenté schématiquement sur Figure II-16, j'ai opté pour un boîtier en aluminium moulé sous pression de la marque *Deltron* garantissant les normes IP66, IP67, IP68, ce qui se traduit par un boîtier étanche à l'eau et aux poussières, et robuste. Les connecteurs, joints et tuyaux pneumatiques de la marque *Legris* ont été utilisés pour assurer l'étanchéité, l'arrivée et l'évacuation des gaz. Un manomètre de la marque *Wika*, un capteur de température de la marque *Honeywell*, modèle 775-B et un capteur d'humidité de la même marque, modèle 4000-003, ont été installés à l'intérieur. Une LED haute puissance et un photodétecteur silicium se trouvent également à l'intérieur.

Le photodétecteur organique se trouve toujours sur la pince et se situe à une distance précise de 37 mm de la LED. La partie électronique est assurée par des câbles blindés, 12 voies, des connecteurs BNC et un autre boîtier électronique de distribution. Ce deuxième boîtier inclut aussi la carte relais 4 voies de la marque *Kimtronic*. La carte relais a pour but d'automatiser les mesures en caractérisant séquentiellement les 4 photodétecteurs se trouvant sur chaque lame de verre.

Sur la dernière version de la BlackBox, présentée sur la Figure II-17, on distingue notamment la pince et le photodétecteur, la LED, les capteurs de pression, de température et d'humidité, ainsi qu'une photodiode à base de silicium. Cette BlackBox est également contrôlée par un logiciel que j'ai spécialement conçu pour les photodétecteurs, il est présenté en annexe.

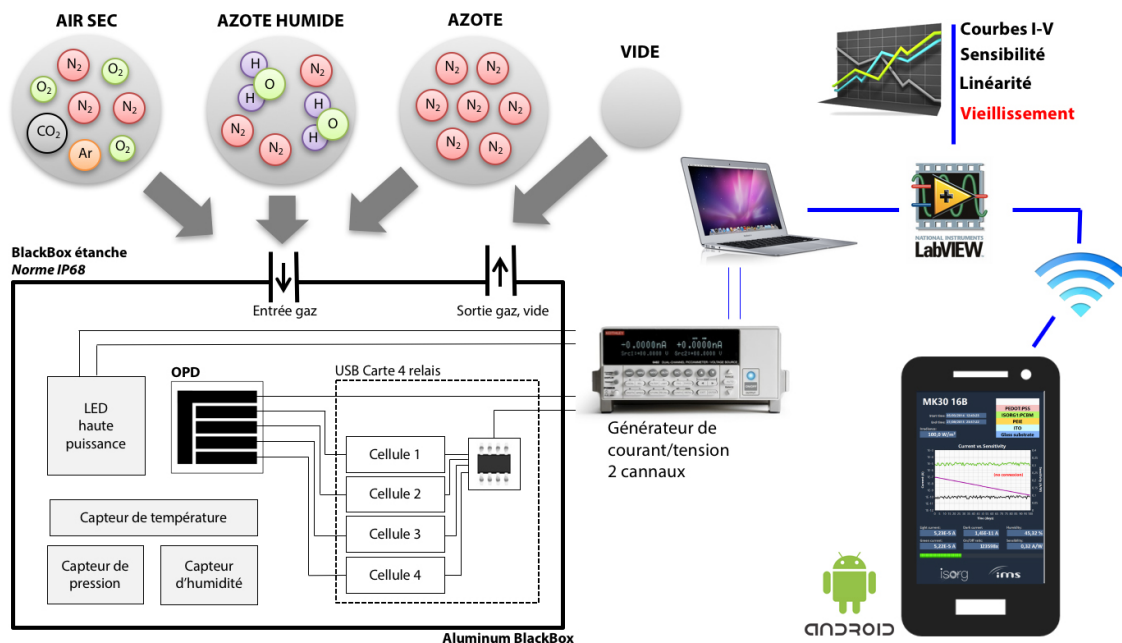


Figure II-16. Le schéma explicatif de la BlackBox en version finale (v. 4).

J'ai réalisé au total trois bancs expérimentaux comprenant chacun une BlackBox en version finale, un boîtier électronique de distribution et un *Keithley* deux voies. Les trois BlackBox avec leurs boîtiers électroniques sont visibles sur la Figure II-18.



Ce montage permet de nombreuses fonctions: étudier 4 photodétecteurs organiques en effectuant des caractéristiques en courant-tension sur une plage de polarisations de -20 à +20 V, mesurer le courant d'obscurité à différentes polarisations avec une bonne résolution (1 pA), mesurer la plage dynamique linéaire et la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) en fonction de l'éclairement énergétique incident, effectuer les mesures de vieillissement en continu (c'est-à-dire en polarisant et en éclairant en continu) sur de longues durées (jusqu'à plusieurs mois sans interruption), et mesurer la température et l'humidité relative à l'intérieur de la boîte, également en continu. Le montage permet également d'envoyer différents gaz, travailler sous vide - plus de détails sur cet aspect se trouvent dans les sections suivantes. Il est également possible de calibrer en partie une diode LED et vérifier son irradiance, ce qui est présenté dans la section métrologie. La LED calibrée se trouvant à l'intérieur peut délivrer un éclairement énergétique arrivant sur le photodétecteur allant jusqu'à 20 mW cm<sup>-2</sup> en continu et sans surchauffe et jusqu'à 100 mW cm<sup>-2</sup> pendant de courts instants, en lumière monochromatique.



Figure II-17. La version finale et la plus avancée de la BlackBox (v. 4). Sur les photos sont visibles le manomètre, les capteurs d'humidité, de température, la LED, la pince avec le photodétecteur organique et la photodiode inorganique Si (située derrière la pince).

Dans mes travaux, les LED sont amovibles et interchangeables entre 528 (vert), 455 (bleu) et 625 nm (rouge) mais on pourrait imaginer y placer, par exemple, une LED infrarouge pour le développement de photodétecteurs sensibles à la lumière infrarouge.

La plupart des résultats présentés dans ces travaux de thèse, les caractérisations à  $t_0$  mais aussi les études de vieillissement, ont été obtenus grâce à ces trois boîtiers. Un temps important a été nécessaire pour leur conception, fabrication, montage final et programmation mais le gain obtenu est réel.



Figure II-18. Les trois BlackBox (v.4) avec leurs boîtiers électroniques respectifs.

#### 2.4.2. Banc expérimental pour mesurer l'efficacité quantique (EQE)

Le montage expérimental existant à l'IMS pour mesurer l'efficacité quantique externe (EQE) n'était pas fait pour accueillir les photodétecteurs organiques. Uniquement les mesures en court-circuit étaient possibles, ce qui était suffisant pour les cellules photovoltaïques. De plus, la calibration de la fibre optique, le temps d'acquisition et le traitement des données brutes étaient extrêmement longs, faute de logiciel performant. La mesure se faisait de façon quasi manuelle.

J'ai perfectionné et adapté ce montage afin de pouvoir étudier les photodétecteurs organiques. Deux mises à jour ont été effectuées. La première a consisté à fabriquer un boîtier pouvant accueillir le photodétecteur organique et la fibre optique. Le montage est présenté sur la Figure II-19. Il est désormais possible de choisir la polarisation du dispositif, j'ai automatisé le banc sous *LabVIEW*. Ce programme permet d'afficher les résultats en temps réel.

Une deuxième mise à jour a consisté à implanter un système de déplacement du photodétecteur plus performant. En effet, pendant la mesure de l'efficacité quantique, il est nécessaire que tous les photons incidents arrivent sur la surface active du photodétecteur, ce qui se traduit par un photocourant maximum. Il est souvent nécessaire d'ajuster la position du photodétecteur afin d'obtenir ce courant. Un système manuel à 2 axes avec une précision de 0,01 mm a été choisi.

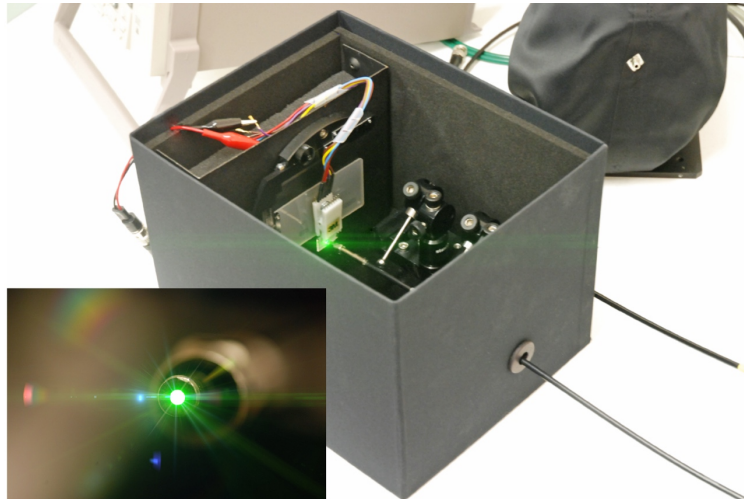


Figure II-19. Montage expérimental pour la mesure d'efficacité quantique.

Le logiciel a également été amélioré, cette fois-ci pour pouvoir mesurer non seulement l'efficacité quantique externe mais aussi la sensibilité en fonction de la longueur d'onde. En effet, dans le chapitre I, nous avons vu que ces deux figures de mérite sont liées. Le montage amélioré est présenté sur la Figure II-20.

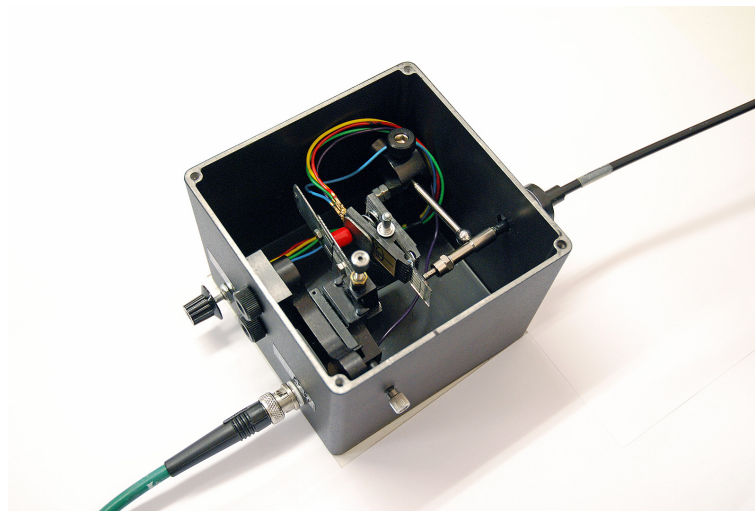


Figure II-20. Version finale du montage expérimental pour les mesures EQE.

### 2.4.3. Banc expérimental pour les mesures de vieillissement

Afin de pouvoir effectuer les études de vieillissement sous différentes conditions d'atmosphère, il a été nécessaire de connecter l'une des BlackBox à un système que j'appelle dans la suite de ce manuscrit « GasUnit ». Le schéma représentatif du montage est présenté sur la Figure II-21. On remarque la présence d'un bulleur rempli d'eau afin de pouvoir reproduire un environnement humide saturé (RH 100%), ainsi que deux débitmètres (robinets gris) limitant le flux à l'intérieur de la BlackBox. Grâce à ces débitmètres, limitant le flux de gaz de 10 à 100 mL min<sup>-1</sup>, il a été possible d'effectuer les études de vieillissement de longue durée (plus de 3 mois) sans devoir changer de bouteille de gaz (cylindre) et donc interrompre



la mesure. On remarque que ces débitmètres se trouvent en sortie de la BlackBox mettant ainsi son intérieur en légère surpression. Cette surpression empêche l'air de pénétrer à l'intérieur dans le cas d'une éventuelle fuite.

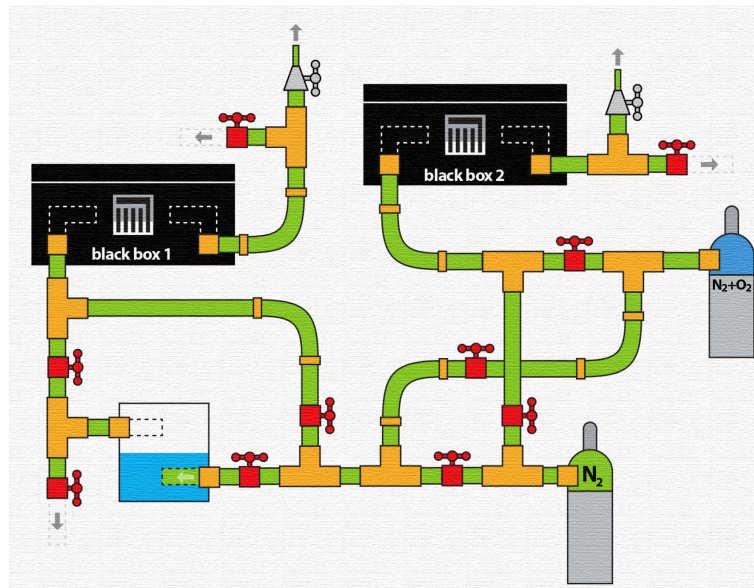


Figure II-21. Schéma d'un montage expérimental GasUnit connectant la BlackBox au système capable de reproduire différentes conditions d'atmosphère.

Les bouteilles de 200 bars (cylindres) utilisées dans ces travaux ont été azote et d'azote + oxygène (air sec). Les environnements possibles sont donc : azote, azote humide, air sec, air sec « humide », air ambiant et vide.



Figure II-22. GasUnit en version finale avec bulleur.

Nous avons utilisé ce montage pour décorrélérer les mécanismes de dégradation. Le montage expérimental du GasUnit est illustré sur la Figure II-22. Les connecteurs, robinets et tuyaux pneumatiques résistent à des pressions allant jusqu'à 6 bars. L'étanchéité du système a été vérifiée à de nombreuses reprises au cours de cette thèse.

#### 2.4.4. Banc expérimental pour mesures de bruits en basse fréquence

Afin de pouvoir mesurer le bruit du photodétecteur en basse fréquence, il a été nécessaire de fabriquer un autre boîtier pouvant accueillir le photodétecteur et la source de polarisation. En effet, pour ce type de banc, il est primordial que la source polarisante se trouve à l'intérieur, afin de limiter tout bruit venant de l'extérieur.

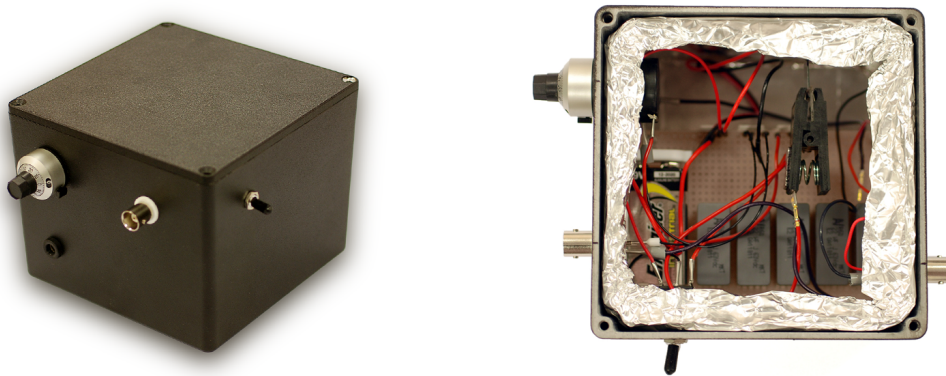


Figure II-23. Banc expérimental fabriqué pour les mesures de bruit en basse fréquence.

A l'intérieur de cette boîte, on trouve une LED haute puissance (peu utilisée pour ce type d'expérience), le photodétecteur sur la pince ainsi que le module de polarisation comprenant une pile 9 V, un potentiomètre bobiné, un condensateur céramique simple couche et une résistance bobinée. Le schéma électrique de ce montage est présenté en Annexes.

#### 2.4.5. Banc expérimental pour les mesures de temps de réponse

Pendant mes travaux de thèse, j'ai également conçu et fabriqué un boîtier expérimental pour les mesures de temps de réponse : temps de montée et de descente (courant et tension) et la fréquence de coupure. Sa construction fut très similaire à la BlackBox, on notera un double blindage afin d'éviter la pollution électromagnétique.

### 2.5. Métrologie des LED haute puissance

Afin d'effectuer une mesure avec une source donnée, de garantir son exactitude et de l'interpréter correctement, il faut avoir recours à la métrologie. Dans cette section, j'explique comment quantifier l'éclairement énergétique d'une source lumineuse tout en évitant un grand nombre de pièges qui pourraient fausser les résultats.



### 2.5.1. Choix de la LED. Erreurs à éviter lors de la calibration

Un nombre important de mesures, comme la sensibilité, les courbes  $J-V$ , le temps de réponse ou la plage dynamique, dépendent de l'irradiance et nécessitent donc une source lumineuse parfaitement calibrée. Il s'agit ici de connaître son éclairement énergétique à un point de l'espace donné. Puisque la source lumineuse est alimentée en courant continu, on s'intéresse également à connaître son éclairement énergétique à un courant donné, notamment pour pouvoir faire varier ce dernier.

Dans ces travaux, nous avons choisi une LED comme source lumineuse car ces sources sont compactes, chauffent très peu, délivrent un éclairage maximal quasi instantané ( $< 10$  ns) et se pilotent en courant. Différentes erreurs, concernant la calibration de la source lumineuse ont été identifiées au cours de mes travaux de thèse : (a) la source est ponctuelle et son éclairage n'est pas spatialement homogène, un exemple est présenté sur la Figure II-24; (b) la puissance lumineuse arrivant sur le photodétecteur est fautive par rapport à la distance (et donc le calcul de la sensibilité est erroné); (c) les réflexions de lumière (simples ou multiples) sur les parois de la boîte ont une contribution non négligeable et on sous-estime ainsi l'irradiance; (d) le photodétecteur ne se trouve pas dans l'axe du faisceau lumineux (mauvaise hauteur ou un angle non nul), (e) la LED surchauffe, ses caractéristiques lumineuses n'étant correctes que dans une gamme de températures recommandée et avec une bonne dissipation de la chaleur (on note par la même occasion que le photodétecteur organique peut également chauffer); (f) une couleur de la LED a été mal mesurée, (g) une pollution lumineuse extérieure non nulle qui fausserait les résultats (boîtier non fermé ou non étanche), et enfin, (h) une pollution électromagnétique non nulle au niveau du câblage.

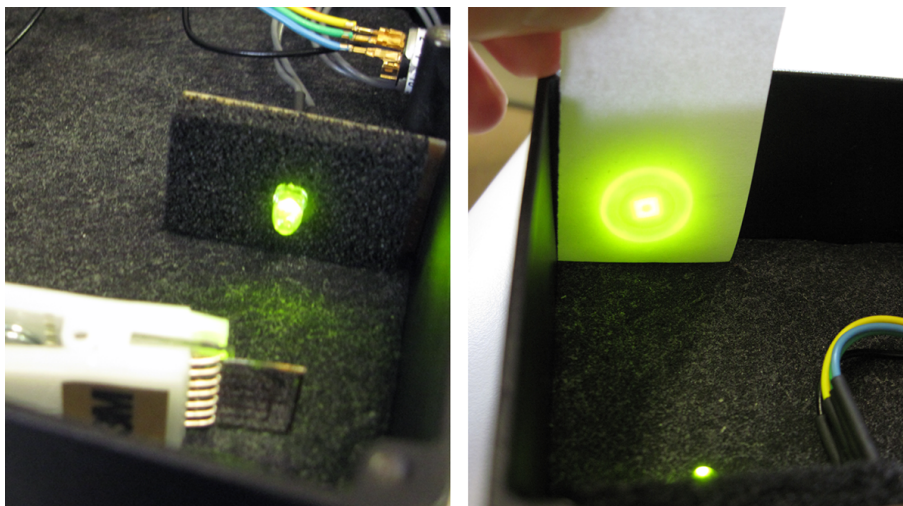


Figure II-24. Image illustrant une diode verte utilisée au début de mes travaux dans la première version de la BlackBox. Le photodétecteur sur la pince est également visible devant la diode. On remarque que la lumière arrivant sur une feuille de papier blanc n'est pas spatialement homogène.

Afin d'éviter le problème d'homogénéité sur une surface couvrant les quatre photodétecteurs (soit  $0.75$  cm<sup>2</sup> environ), j'ai opté pour des modules à LED haute puissance (que j'appellerai simplement LED) de la marque *Intelligent LED Solutions*. Le modèle *Oslon*

*Square 4+ PowerStar* comporte 4 LED de puissances montées sur substrat d'aluminium pour une gestion thermique optimale. Pour mes travaux de thèse, j'ai utilisé 3 couleurs : bleu, vert et rouge délivrant une lumière monochromatique de 528, 455 et 625 nm respectivement. Les LED sont présentées en Figure II-25.

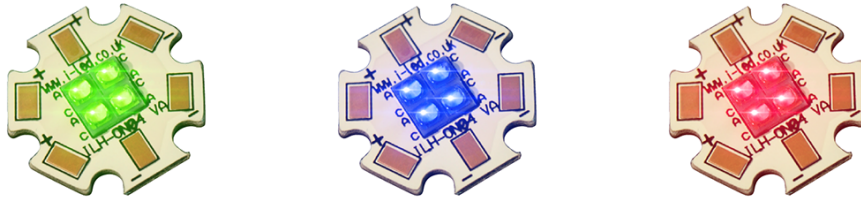


Figure II-25. Image illustrant les trois LED haute puissance utilisées au cours de mes travaux. Les longueurs d'onde correspondantes sont 528, 455 et 625 nm.

Afin d'éliminer la pollution lumineuse extérieure, les photodétecteurs sont testés dans une boîte d'aluminium étanche (*BlackBox*) décrite dans la section précédente et présentée sur la Figure II-26.



Figure II-26. *BlackBox* v.4 en aluminium avec un joint d'étanchéité (non visible) pour éviter toute sorte de pollution électromagnétique venant de l'extérieur. La seule source lumineuse est la LED verte.

Lorsque l'on utilise la LED à de hautes intensités (courant supérieur à 350 mA), celle-ci risque de chauffer. La température maximale recommandée est de 70 °C. Afin d'assurer une bonne dissipation de la chaleur, j'ai installé la LED sur la boîte d'aluminium qui jouera le rôle de radiateur, à l'aide d'un tampon thermique de la marque *Fischer Elektronik* ayant une conductivité thermique de  $0.37 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Le montage est visible sur Figure II-27.

Grâce à ce montage, il est possible d'alimenter la LED avec un courant très fort, de l'ordre de 500 à 1000 mA, ce qui correspond à de fortes irradiances jusqu'à  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  à une

distance de 37 mm de la LED. On notera ici que la LED n'a jamais dépassé les 70 °C et que la température de l'air à l'intérieur de la boîte était à 28 °C à son maximum. Les fortes intensités n'ont été utilisées que pour de courts instants (< 1 s) pour réaliser des mesures de linéarité. Pour les études de vieillissements à 10 mW cm<sup>-2</sup>, la température mesurée n'a jamais dépassé 26 °C, grâce à la bonne dissipation thermique de la LED.

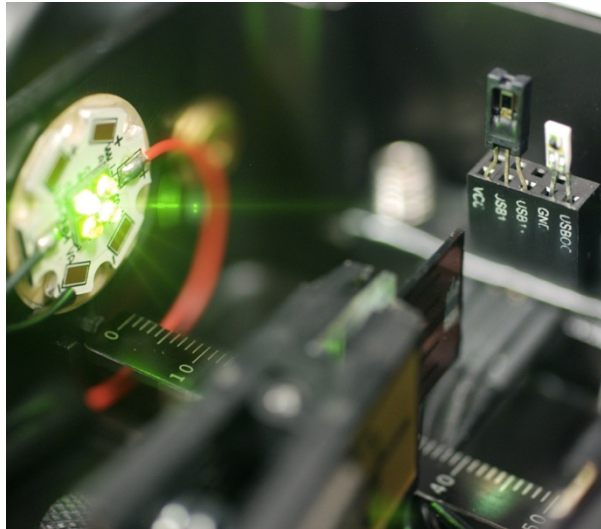


Figure II-27. Image illustrant la LED haute puissance montée sur la boîte d'aluminium à l'aide d'un tampon (coussin) thermique pour assurer une excellente dissipation thermique.

Afin d'éviter le problème d'éventuelles réflexions de lumière, illustré en Figure II-28, les boîtes ont été peintes en noir à l'intérieur. Une pince noire a également été utilisée pour la même raison.

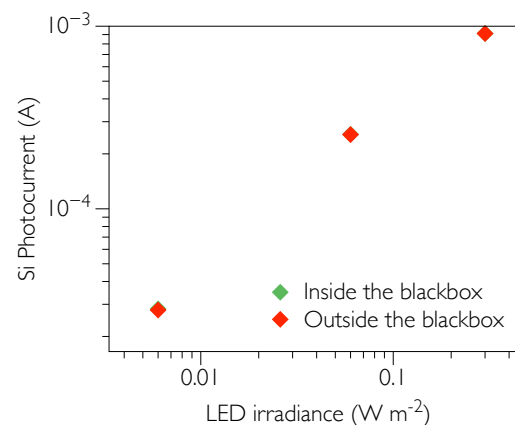
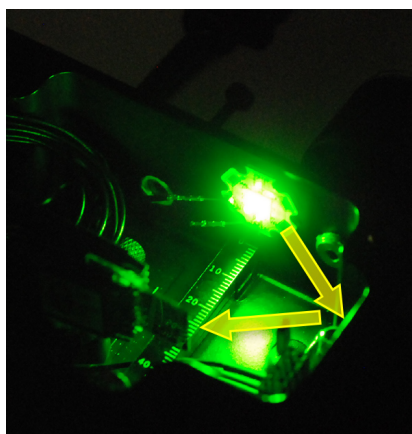


Figure II-28. Image illustrant de possibles réflexions de lumière sur les parois de la boîte (gauche), ce qui sous-estimerait la vraie irradiance. Pour un revêtement noir, la contribution des réflexions est négligeable comme cela peut être visible sur la figure à droite.

Pour trois irradiances différentes, j'ai réalisé un montage « mobile » où la LED se trouvait à 37 mm d'une photodiode Si. Pour ces différentes irradiances, j'ai noté le photocourant de la diode (qui comprend donc la partie directe et réfléchi). Ce montage a été placé à l'intérieur de la boîte de mesure revêtue d'une peinture noire (points verts sur Figure II-28) et

à l'extérieur de cette boîte, dans une chambre anéchoïque pour éliminer toute sorte de réflexions (points rouges sur la même figure). Le photocourant mesuré à l'intérieur de la boîte est en moyenne supérieur de seulement 0.5% par rapport à une situation sans parois, ce qui est un excellent résultat et prouve que le revêtement noir est efficace.

La couleur des LED utilisées dans ces travaux a été vérifiée par le spectromètre de haute résolution de la marque *Ocean Optics*, modèle HR2000. On note ici que les valeurs mesurées correspondent aux données fournies pour le fabricant.

### 2.5.2. Calibration des LED à l'aide d'une sphère d'intégration

Afin de calibrer l'éclairement énergétique d'une LED, il est nécessaire d'avoir recours à une sphère d'intégration. Une sphère d'intégration est un instrument optique qui consiste en une cavité creuse, souvent une sphère, dont l'intérieur est revêtu d'un matériau possédant un facteur de réflexion diffuse élevé. Dans le cadre de notre sphère, qui est présentée sur la Figure II-29, ce matériau est le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) ayant une apparence parfaitement blanche. La sphère fait 15.24 cm (6 pouces) de diamètre. Les faisceaux lumineux rentrant à l'intérieur de la sphère sont distribués, en raison des multiples réflexions, de façon égale à tous les autres points de la sphère. On peut donc considérer la sphère comme un diffuseur qui détruit l'information spatiale. Sur l'extrémité nord de la sphère se trouve une photodiode silicium, qui permet de détecter une fraction de la puissance lumineuse de la source. L'ensemble de la sphère + photodétecteur est calibré de façon à connaître la puissance optique des photons entrent dans la sphère. Deux paramètres importants sont à considérer ici : la distance  $d$  à laquelle se trouve la LED par rapport à la sphère (puisque l'éclairement énergétique varie en fonction inverse du carré de la distance source - détecteur), et le diamètre de l'ouverture de la sphère  $\varnothing$  par laquelle la lumière pénètre à l'intérieur (plus l'ouverture est grande, plus il y aura de photons pénétrant à l'intérieur). Le schéma du montage avec ces deux paramètres clé est présenté en Figure II-29.

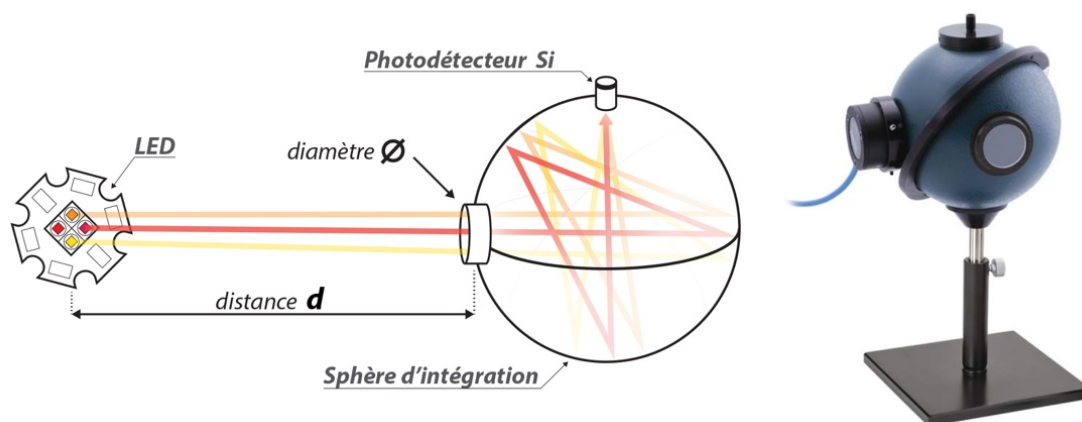


Figure II-29. Montage expérimental pour la calibration des LED. La distance  $d$  entre la LED et le détecteur ainsi que le diamètre de l'ouverture de la sphère  $\varnothing$  sont les deux paramètres que l'on fait varier.

Lorsqu'un flux lumineux pénètre dans la sphère, le détecteur Si mesure un photocourant (en A). Comme précisé précédemment, l'ensemble de la sphère + photodétecteur est calibré de façon à connaître la puissance optique des photons entrent dans la sphère. La courbe de calibration en  $W A^{-1}$  est présentée en Figure II-30. Pour chaque longueur d'onde, il est donc possible de remonter à la puissance lumineuse totale entrant dans la sphère (exprimée en W). De plus, le paramètre  $\varnothing$  nous permet de remonter à une densité de cette puissance soit à l'irradiance (exprimée en  $mW cm^{-2}$ ). Grâce au paramètre  $d$ , on peut également trouver une relation entre la distance et l'irradiance correspondante.

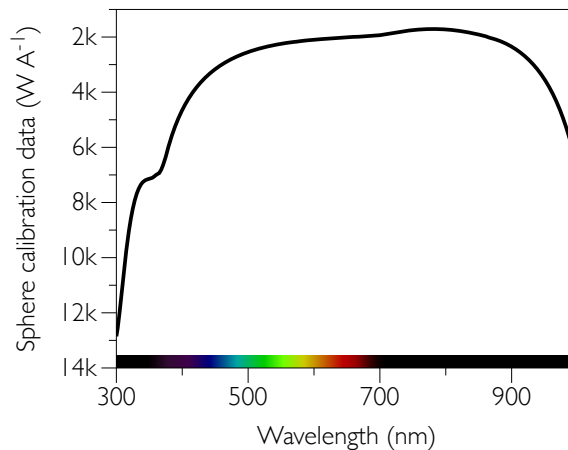


Figure II-30. La courbe de calibration pour l'ensemble sphère + photodiode Si. On remarque que le détecteur est sensible à toutes les longueurs d'onde de 300 à 1000 nm permettant ainsi la calibration des LED haute puissance dans le visible.

Le but de la calibration est donc de connaître l'éclairement énergétique à une distance donnée par rapport à une ouverture de la sphère donnée et au courant d'alimentation de la LED. Les étapes de la calibration sont présentées en Tableau II-1.

	Etape	Résultats présentés en Figure
1.	Faire varier la distance $d$ et le diamètre $\varnothing$ et mesurer le photocourant de la diode Si par rapport au courant d'alimentation de la LED	-
2.	Remonter à l'irradiance correspondante (en $W m^{-2}$ ) à l'aide de la courbe présenté sur la Figure II-30 et du paramètre $\varnothing$	Figure II-32a,c,e Figure II-33a,c,e Figure II-34a,c,e
3.	Multiplier l'irradiance correspondante par la distance au carré ( $d^2$ ) pour vérifier la loi en carré inverse et pour obtenir la puissance correspondante « indépendante » de la distance $d$	Figure II-32b,d,f Figure II-33b,d,f Figure II-34b,d,f
4.	Superposer toutes les courbes de puissance et vérifier si l'alignement est observé	Figure II-35a,b,c
5.	Trouver une courbe de tendance qui s'approche au plus près des courbes de l'étape 4	Figure II-35a,b,c

Tableau II-1. Les étapes de calibration des LED en utilisant la sphère d'intégration.



On note que si la calibration est correcte, on devrait pouvoir effectuer une mesure de linéarité d'une diode inorganique et observer une parfaite ligne droite (puisque le photocourant est proportionnel à la puissance lumineuse). Ceci sera vérifié en fin de cette section.

Lors de cette calibration, j'ai fait varier la distance  $d$  entre 37 et 50 mm, et le diamètre d'ouverture de la sphère  $\varnothing$  entre 6.2 et 14.7 mm. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de 0.01 mm. Figure II-32 présente les premiers résultats pour la LED verte. On remarque immédiatement que lorsque l'on éloigne la LED de la sphère (lorsque  $d$  augmente), l'irradiance mesurée par le photodétecteur diminue, ce qui est visible sur les courbes a,c,d de la Figure II-32. Cette diminution d'irradiance devrait suivre une loi en  $1/d^2$  comme présenté schématiquement sur la Figure II-31. En effet, l'éclairement énergétique est inversement proportionnel au carré de la distance à la source, ce qui fait qu'un photodétecteur Si placé deux fois plus loin recevra seulement un quart de la puissance émise de la LED.

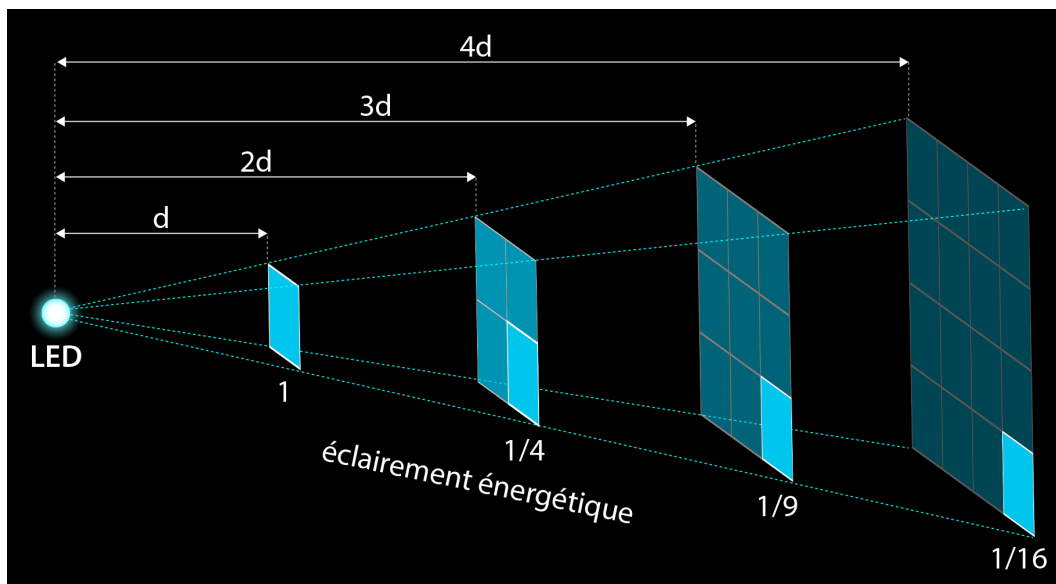


Figure II-31. Relation entre la distance et l'irradiance correspondante.

Afin de vérifier si cette diminution suit la loi en  $1/d^2$ , les valeurs portées en ordonnée sont multipliées par  $d^2$  afin d'obtenir les courbes b,d,f présentées sur la Figure II-32. Les trois courbes (à  $d = 30, 37$  et  $48$  mm) se superposent avec une excellente précision sur une large gamme de courants, de 1 mA jusqu'à 1 A, et cela pour différentes ouvertures  $\varnothing$  (6.2, 10.2 et 14.7 mm), ce qui prouve la loi en carré inverse.

Les résultats similaires pour les LED bleue et rouge sont présentés en Figure II-33 et Figure II-34 respectivement. Sur les trois figures, on remarque le comportement similaire à des faibles valeurs de courant d'alimentation où une dispersion en irradiance est clairement observée. Cette anomalie est probablement due au fait qu'à de faibles irradiances, la limite de détection pour la sphère n'est pas assez basse.

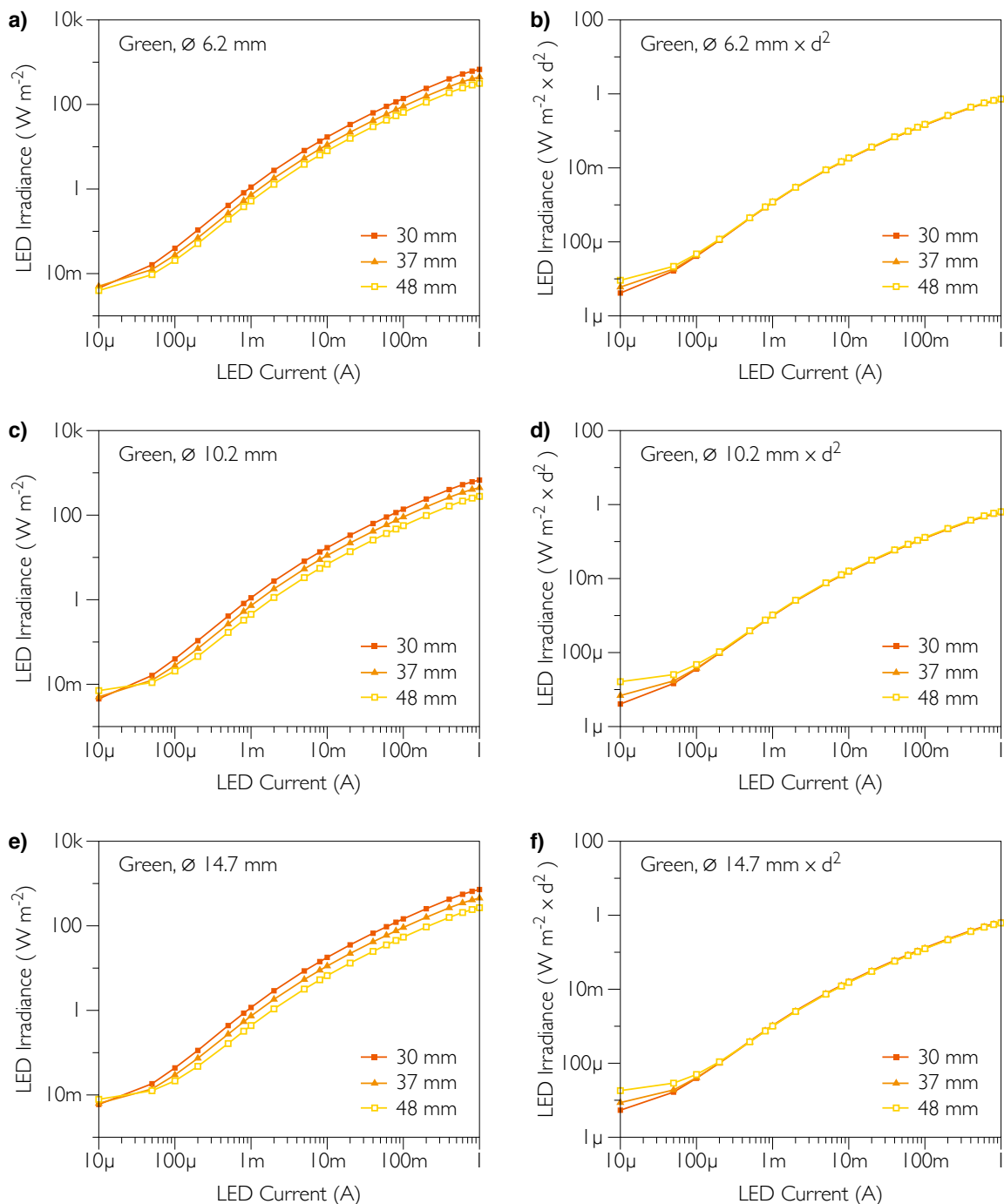


Figure II-32. Calibration de la LED verte à l'aide d'une sphère d'intégration. Les mesures d'irradiance sont effectuées pour  $d = 30, 37$  et  $48$  mm, et pour  $\varnothing = 6.2, 10.2$  et  $14.7$  mm.

Lorsque l'on superpose les figures b,d,f pour chaque ouverture  $\varnothing$  et chaque LED, on devrait observer un recouvrement, ce qui est présenté en Figure II-35. Sur cette figure, les axes  $x$  et  $y$  sont inversés afin de pouvoir déduire la courbe de tendance qui exprime l'irradiance souhaitée en fonction du courant d'alimentation de la LED.

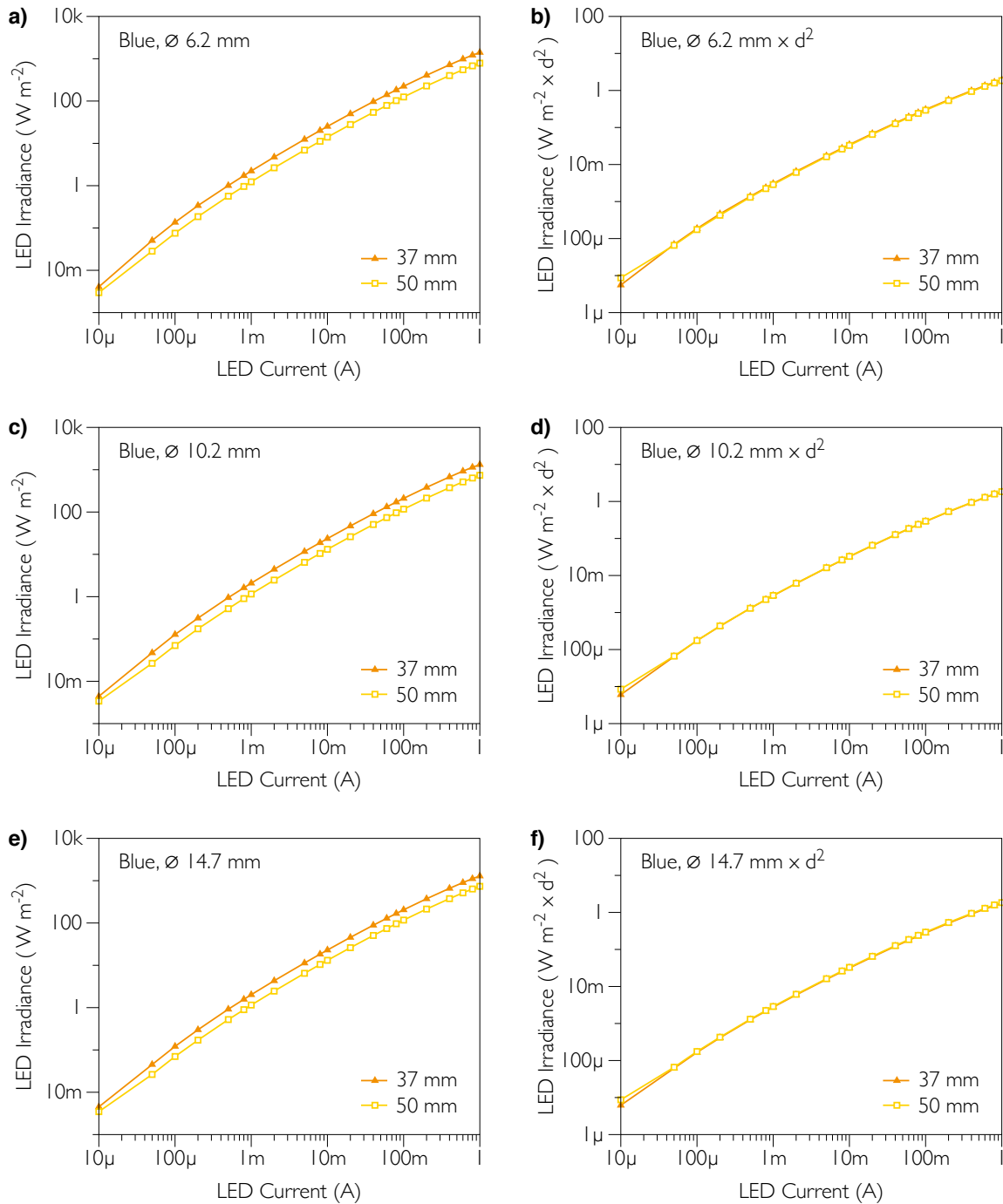


Figure II-33. Calibration de la LED bleue à l'aide d'une sphère d'intégration.

Pour la majorité des expériences menées, nous n'avons pas utilisé les faibles irradiances où l'on observe des dispersions sur les courbes de calibration. Il est donc surtout important que la courbe de tendance soit correcte à de hautes irradiances. Pour calculer les interpolations, nous avons utilisé un polynôme de degré 6 pour fiter les courbes sur plusieurs ordres de grandeur.

Il est important d'avoir une courbe de tendance proche de la réalité puisque la suite de la calibration, présentée en Tableau II-1, s'effectue avec la fonction trouvée. Les trois courbes ont une allure suivante :  $0.00040973 + 0.54538x + 3.2242x^2 - 14.806x^3 + 51.743x^4 - 86.539x^5$



+ 56.998x<sup>6</sup> pour la LED verte, 0.00012764 + 0.30391x + 0.21717x<sup>2</sup> - 0.15627x<sup>3</sup> + 0.16774x<sup>4</sup> - 0.10153x<sup>5</sup> + 0.025094x<sup>6</sup> pour la LED bleue, et 0.00065291 + 0.58073x - 0.0080241x<sup>2</sup> - 0.35767x<sup>3</sup> + 1.1865x<sup>4</sup> - 1.2161x<sup>5</sup> + 0.42466x<sup>6</sup> pour la LED rouge. Sur la Figure II-35, on remarque que les trois courbes de tendance sont correctes à de hautes irradiances et vont permettre la suite de la calibration qui consiste à corriger les valeurs à de faibles irradiances. Notons ici que l'utilisation d'un polynôme n'est pas basé sur un principe physique mais qu'il permet de réaliser un fit très convenable à fortes irradiances.

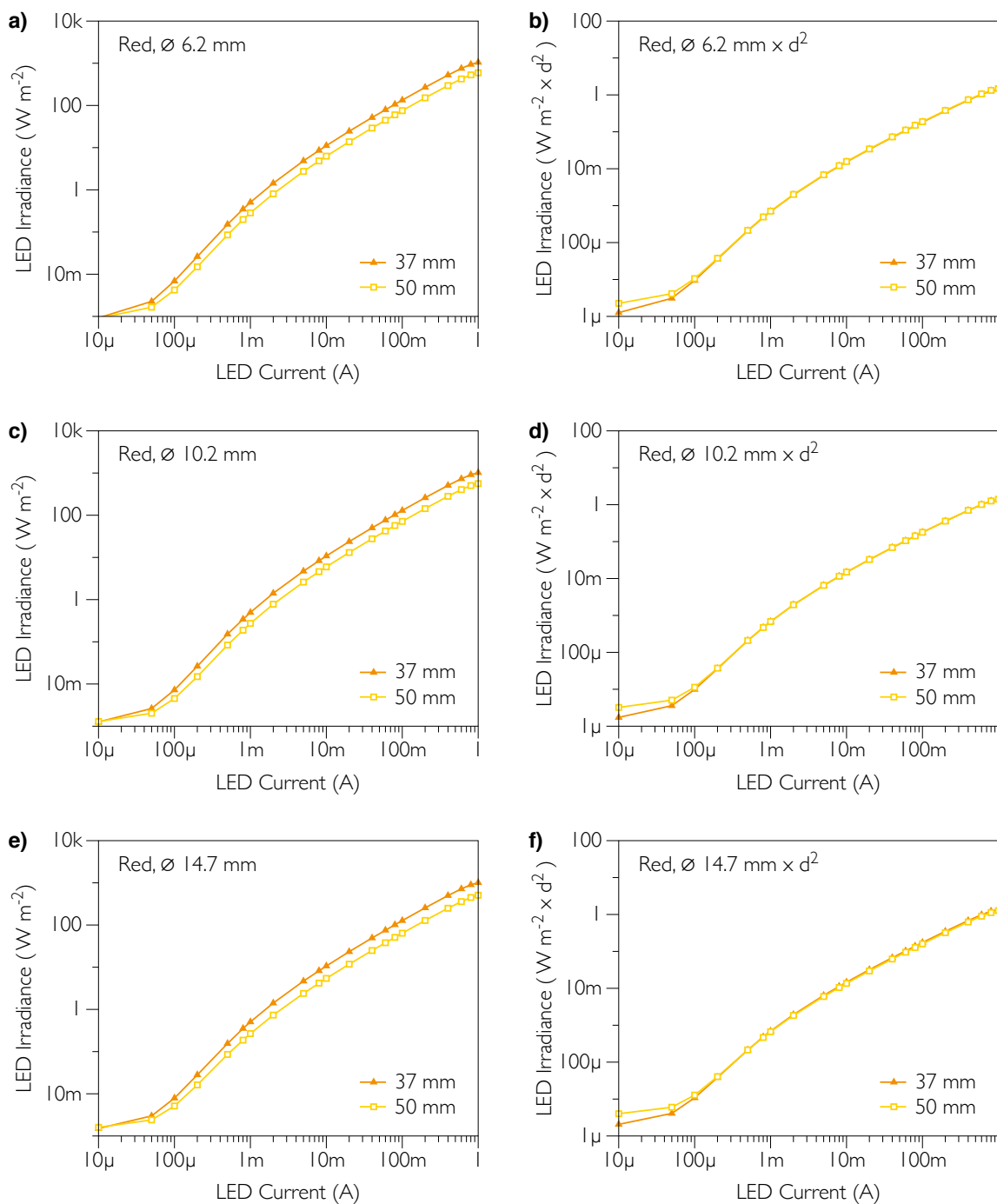


Figure II-34. Calibration de la LED rouge à l'aide d'une sphère d'intégration.

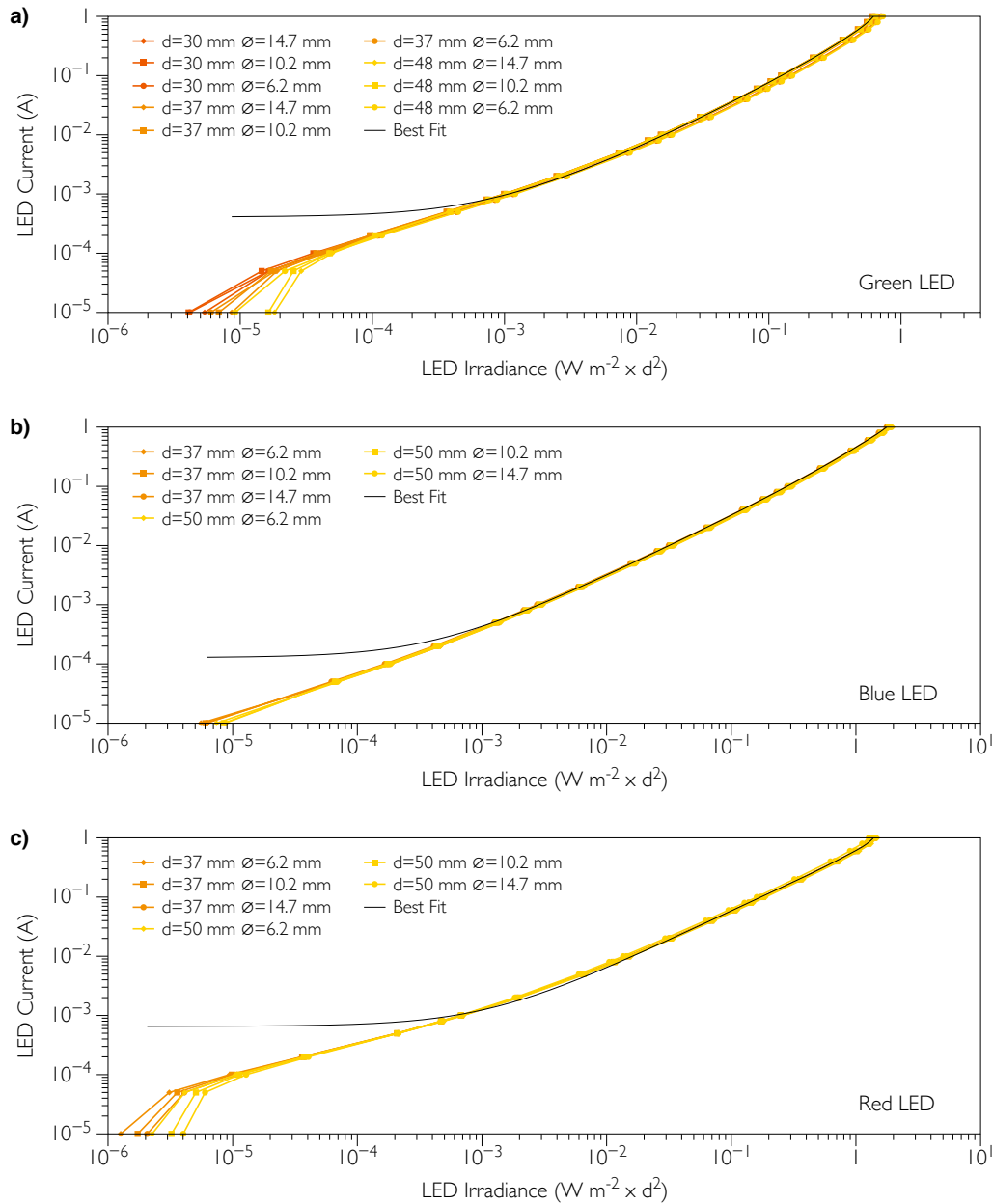


Figure II-35. Calibration des LED verte, bleue et rouge. Les courbes de puissance lumineuse sont superposées afin d'obtenir une meilleure courbe de tendance.

### 2.5.3. Calibration des LED à l'aide d'une photodiode Silicium

Pour la suite de la calibration des LED, il est nécessaire d'utiliser une photodiode à base de silicium. Nous avons choisi une photodiode silicium *Vishay*, modèle BPW21R, illustrée en Figure II-36, car ce photodétecteur est sensible sur toute la gamme du visible avec une sensibilité de  $0.2$  à  $0.4 A W^{-1}$  en fonction de la longueur d'onde. Pour ce type de photodiodes, le photocourant est proportionnel sur 10-12 ordres de grandeur, couvrant ainsi toute la gamme des irradiances utilisée dans ces travaux.[6]–[8] Les données fabricant, également présentées sur la Figure II-36, confirment cette linéarité au moins jusqu'à  $100 pA$  pour le Si. Cette propriété est essentielle pour la calibration des trois LED où le photocourant du photodétecteur Si dépasse légèrement ces  $100 pA$  pour la plus faible irradiance et

se trouve, par conséquent, dans la zone linéaire. Les étapes de calibration sont présentées en Tableau II-2.

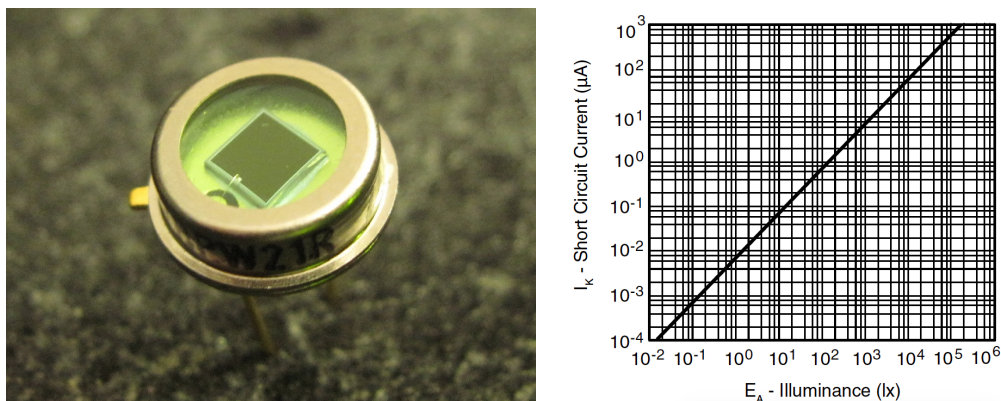


Figure II-36. Une photodiode Si utilisée pour la calibration des LED ainsi que sa dépendance du photocourant en fonction de l'irradiance. Données fabricant.

Dans cette partie, la photodiode Silicium est placée à une distance  $d=37$  mm de la LED. Dans ce montage adapté pour la calibration des faibles irradiances, il n'y a pas de sphère de diffusion qui réduit la puissance reçue par le photodétecteur. Cette distance a été arbitrairement choisie pour la suite des travaux et tous les photodétecteurs organiques seront étudiés également à cette distance. Pour commencer, j'ai tracé une première calibration visible sur la Figure II-35, pour la LED verte, en prenant en compte la distance de 37 mm (on divise l'axe  $x$  par  $d^2$  pour retrouver l'irradiance en  $W m^{-2}$ ), comme présenté en Figure II-37a.

	Etape	Résultats présentés en Figure
1	Retracer la meilleure courbe de tendance de la Figure II-35a obtenue avec la sphère d'intégration en se plaçant à une distance $d=37$ mm	Figure II-37a
2.	Effectuer une mesure de linéarité d'une diode Si en utilisant les valeurs de la courbe de tendance de l'étape 1	Figure II-37b
3.	Tracer une courbe de tendance qui montre la réponse correcte du photodétecteur Si à de faibles irradiances	Figure II-37b
4.	De façon expérimentale, trouver des valeurs du courant de la LED qui correspondraient aux valeurs de la courbe de tendance de l'étape 3	Figure II-37c
5.	S'assurer que l'erreur de calibration est inférieure à 0.1 % pour chaque irradiance donnée	Figure II-37d
6.	Effectuer une nouvelle mesure de linéarité de la diode Si, cette fois ci en utilisant les valeurs trouvées à l'étape 4. Présenter les résultats en échelle logarithmique et linéaire pour vérifier la linéarité	Figure II-37e,f

Tableau II-2. Les étapes de calibration des LED en utilisant la photodiode Si

On s'aperçoit que pour les irradiances allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-1} W m^{-2}$  le courant d'alimentation de la LED est pratiquement le même, égal à 0.41 mA, ce qui est incohérent. Par conséquent,

la réponse de la photodiode Si, en photocourant, présente un plateau, comme présenté sur la Figure II-37b, ce qui montre que l’asservissement en courant de la LED n’est pas bon. Par contre, pour les grandes irradiances on constate bien un comportement linéaire. Or, d’après les données du constructeur, on sait que le photodétecteur silicium a une réponse linéaire sur toute la gamme des irradiances étudiées, il est donc possible de faire une extrapolation de cette linéarité vers les faibles irradiances, comme présenté sur la Figure II-37b.

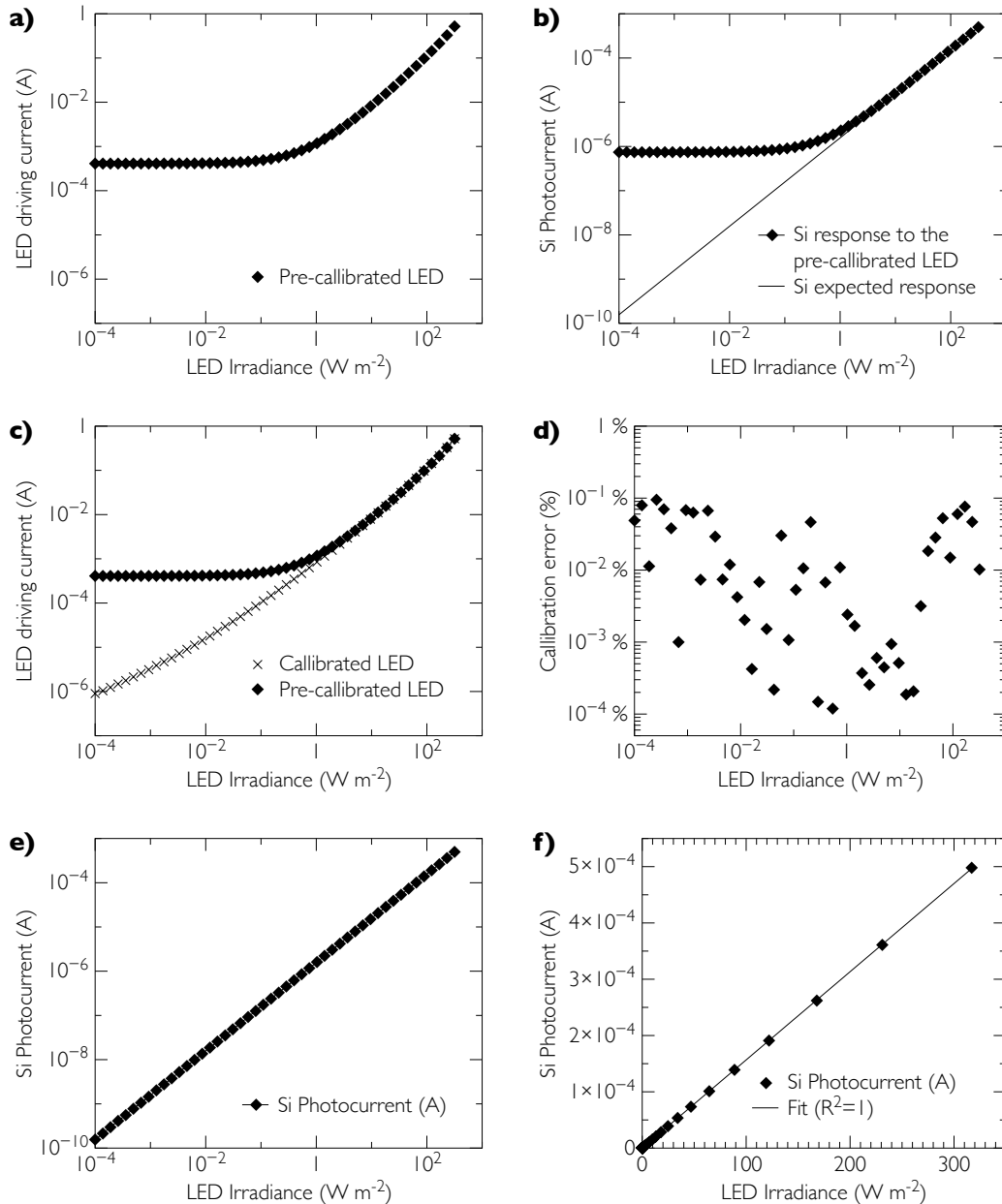


Figure II-37. Les étapes de calibration présentées pour la LED verte.

Grâce à cette courbe, on peut donc savoir quel photocourant de la photodiode correspond à quelle irradiance de la LED. Pour corriger les faibles irradiances, le travail consiste à déterminer la valeur du courant d’alimentation de la LED qui donnerait le photocourant

attendu. Cette partie de calibration s’effectue à l’aide d’un logiciel que j’ai développé dans LabVIEW et qui est capable de faire varier le courant de la LED de façon automatique pour retrouver le photocourant Si demandé. L’algorithme choisi consiste à converger vers la valeur demandée. La marge d’erreur a été choisie à 0.1% par rapport à la valeur attendue. Les valeurs du courant d’alimentation de la LED à des faibles irradiances sont donc établies de façon expérimentale. La Figure II-37c présente une nouvelle calibration de la LED par rapport à l’ancienne, qui prend en compte de faibles irradiances. Le plateau observé auparavant n’existe plus. L’erreur pour chaque irradiance est présentée en Figure II-37d et est inférieur à 0.1%.

Une fois la relation entre le courant de la LED et son irradiance établie, l’ultime mesure consiste à mesurer la plage dynamique d’un photodétecteur Si sur toute la gamme des irradiances calibrées, comme présenté sur la Figure II-37e,f. On remarque que lorsque la LED est parfaitement calibrée, la réponse de la diode Si devrait être linéaire sur les deux représentations (logarithmique et linéaire), ce qui est le cas. Les mêmes mesures pour les LED bleue et rouge ont été effectuées. Figure II-38 présente les résultats finaux pour les trois couleurs.

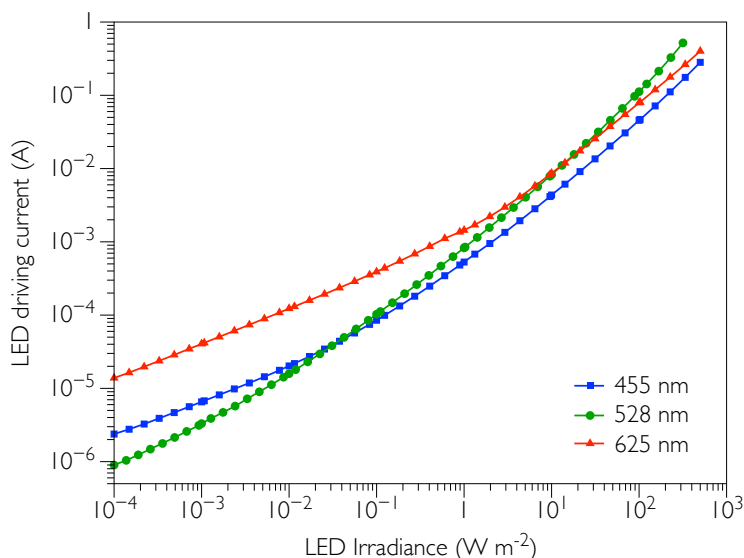


Figure II-38. Courbes de calibration des LED utilisées pour  $d = 37\text{mm}$ .

Ce travail de calibration était nécessaire car pour aucune des LED utilisées l’irradiance n’est proportionnelle au courant d’alimentation. Les trois LED n’ont pas les mêmes caractéristiques, dans le Tableau II-3 on présente quelques valeurs remarquables de la courbe Figure II-38.

Intensité souhaitée	LED verte	LED bleu	LED rouge
$0.1 \text{ mW cm}^{-2}$	0.83 mA	0.53 mA	1.44 mA
$1 \text{ mW cm}^{-2}$	8.25 mA	4.36 mA	8.65 mA
$10 \text{ mW cm}^{-2}$	111.97 mA	45.63 mA	79.07 mA

Tableau II-3. Exemples des courants avec lesquels on doit alimenter les LED verte, bleu, rouge pour retrouver les irradiances de 0.1, 1 et 10  $\text{mW cm}^{-2}$ .

## 2.6. Gestion de bruit électromagnétique

Dans cette partie, on s'intéresse à déterminer et à éliminer toute sorte de bruit électromagnétique pouvant perturber ou fausser la mesure. Ce bruit n'est pas négligeable aux faibles irradiances.

### 2.6.1. Origine de la pollution électromagnétique

Un signal électrique (photocourant) arrivant vers le récepteur (appareil de mesure) peut être modifié par une perturbation que l'on appelle le bruit. La nature de cette perturbation peut être électrostatique, électromagnétique ou magnétique. Ces bruits sont les résultats de tous les courants et tensions électriques induisant une multitude de champs et signaux parasites et peuvent fausser les performances de photodétecteurs de façon significative, notamment à de faibles courants (lors des mesures de courant d'obscurité).

Le bruit électrostatique est généralement dû à un effet de couplage capacitif entre 2 câbles proches, le signal traversant le câble 1 devient du bruit pour le signal dans le câble 2 et inversement. Le bruit électromagnétique provient d'un câble ou d'une piste qui se comporte comme une antenne captant et véhiculant des fréquences insidieuses, et le bruit magnétique est dû à un câble qui réagit comme une inductance. Une lumière parasite étant une onde électromagnétique est également considérée comme le bruit. Tous les appareils électriques, notamment les instruments de mesure, leur câblage et même le réseau électrique génèrent du bruit, le couplage capacitif concerne également les surfaces, objets ou matériaux isolants. Il existe plusieurs solutions pour éliminer du bruit comme le mode différentiel, le blindage ou le tressage. Les solutions apportées sont présentées dans la section suivante.

### 2.6.2. Mise en évidence du bruit. Solutions apportées

Dans cette partie, le signal qui risque de subir une perturbation électromagnétique est le courant d'obscurité, du fait de sa faible valeur (souvent inférieur à 100 pA).

Par conséquent, si le bruit est supérieur à la valeur du courant, il sera impossible de le mesurer. La Figure II-39 illustre ce cas. Le récepteur (ici *Keithley* 20604B) reçoit le signal perturbé, représenté en rouge. Or, la vraie valeur du courant d'obscurité est 7 fois inférieure au bruit, et est impossible à détecter.

Afin de vérifier les limites de détection en courant, j'ai procédé à une analyse systématique sur chaque banc expérimental que j'ai fabriqué. Cette analyse a consisté à appliquer une tension quelconque aux bornes de la pince qui prend le contact avec le photodétecteur, et à lire le courant « à vide », sans le photodétecteur. Le courant ainsi mesuré est le bruit du banc expérimental (dépendant entre autre de la longueur et de la qualité des câbles) et de l'environnement adjacent. Les résultats sont présentés sur Figure II-41. La limite de détection théorique du *Keithley* 2604B est 1 pA mais sur nos mesures on remarque qu'il est facilement possible de mesurer les courants de l'ordre de 300 fA. Ce courant est mesuré à la sortie du *Keithley* et sans aucun câble.

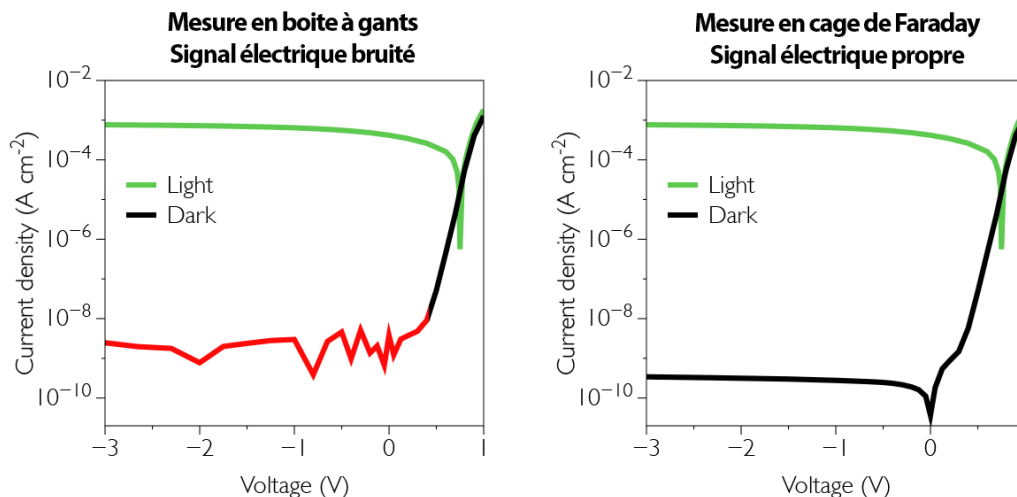


Figure II-39. Illustration du bruit électromagnétique qui perturbe la mesure du courant d'obscurité en boîte à gants.

Lorsque l'on connecte la BlackBox qui se trouve en boîte à gants, à l'appareil de mesure on remarque que le bruit est très important, de l'ordre de 5 nA ou plus comme présenté sur la Figure II-39. Ceci peut sembler surprenant puisque les câbles sont blindés et la boîte d'aluminium hermétiquement fermée. De plus, la boîte à gants étant métallique, elle devrait jouer le rôle de cage de Faraday. Ce n'est malheureusement pas le cas puisque le courant mesuré en boîte à gants est loin d'être nul, comme présenté sur Figure II-41. Lorsque l'on effectue la même mesure, cette fois ci en plaçant la BlackBox à l'extérieur de la boîte à gants, le courant de bruit diminue d'un facteur 100. Le courant minimum pouvant être détecté est 100 pA. Ceci n'est toujours pas suffisant pour tracer une caractéristique I-V d'un photodétecteur silicium ou d'un très bon photodétecteur organique puisque leurs niveaux de courant d'obscurité sont de l'ordre de 10 pA.

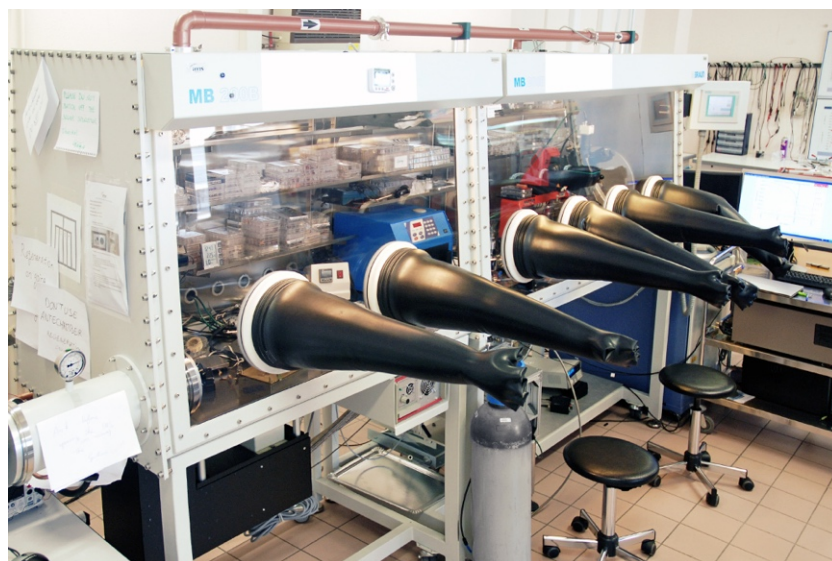


Figure II-40. Boîte à gants « caractérisation » se trouvant dans notre laboratoire sont une importante source de pollution électromagnétique.

Afin de résoudre ce problème, j'ai fabriqué une version améliorée du banc expérimental qui est visible sur la Figure II-42. Les câbles ont été limités à seulement quelques dizaines de centimètres, la boîte noire est doublement isolée par un film et une grille métallique, les câbles sortant du *Keithley 2606B* sont également blindés par une grille métallique. Le banc expérimental a été placé dans une chambre protégées des perturbations électromagnétiques par un films métallique qui recouvre les parois de la pièce. Sur ce banc expérimental amélioré, le bruit mesuré est de l'ordre de 1 pA seulement, comme présenté sur Figure II-41, ce qui est suffisant pour la caractérisation des photodétecteurs.

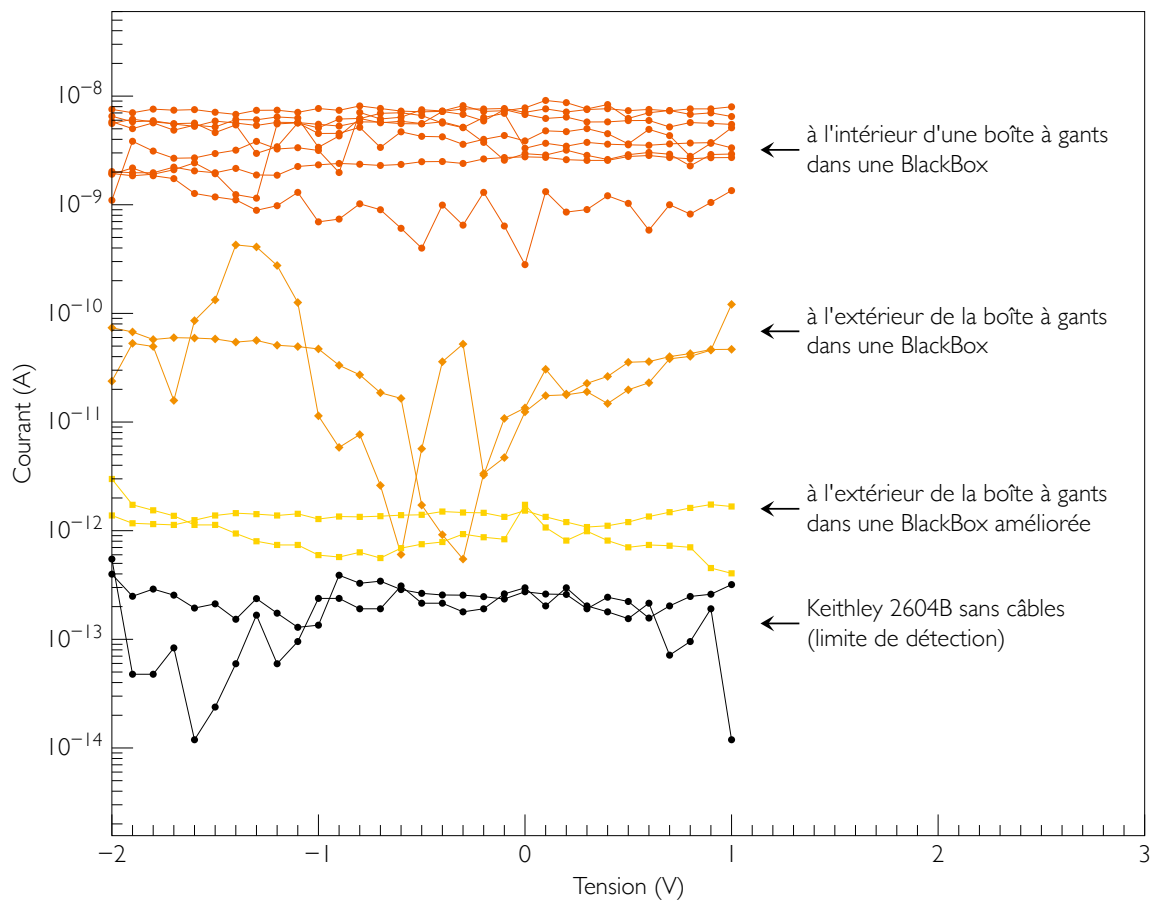


Figure II-41. Mesures de bruit électromagnétique sur différents bancs expérimentaux et à différents endroits. On remarque une pollution important à l'intérieur de la boîte à gants.

La pollution électromagnétique perturbe non seulement les mesures en courant/tension mais aussi d'autres types de mesures comme le temps de réponse d'un photodétecteur. On note ici que sans blindage adéquat, aucun signal n'était mesurable. Ce fut notre cas au début de mes travaux.

Dans le chapitre III, on verra que le bruit fut minimisé au maximum et est pratiquement imperceptible sur les mesures.



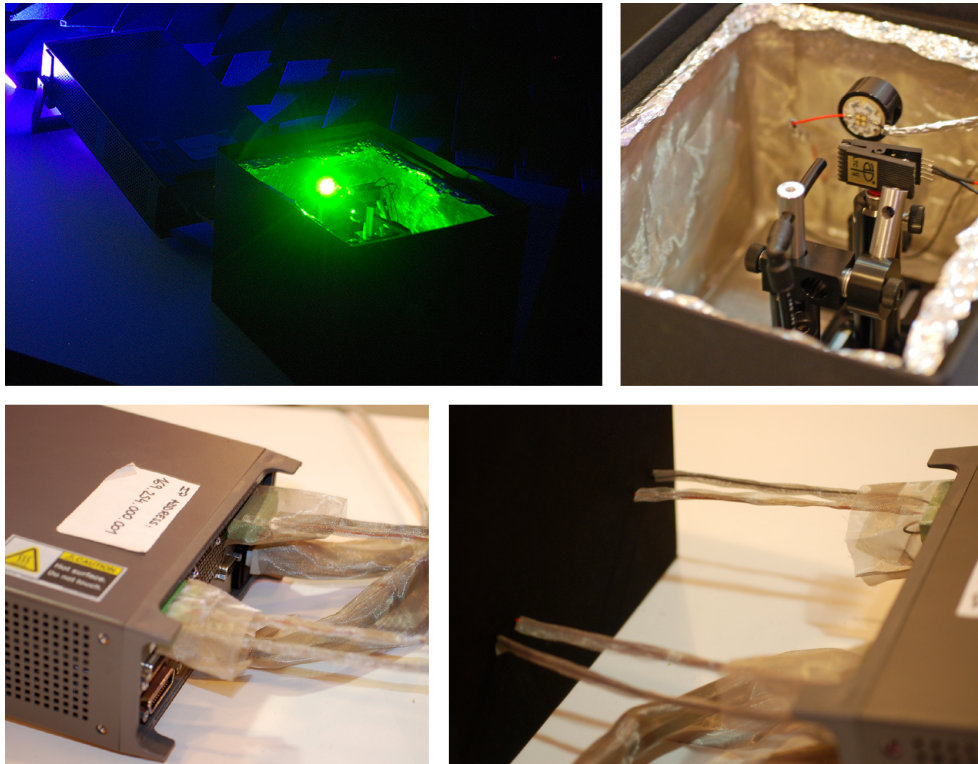


Figure II-42. Banc expérimental BlackBox amélioré.

## 2.7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes de fabrication des photodétecteurs organiques en soulignant l'importance de la sérigraphie. En effet, nous avons été les premiers dans notre équipe à apprendre, optimiser et maîtriser cette technique de dépôt qui est essentielle au bon fonctionnement du dispositif. De plus, un dépôt de qualité permet de déterminer avec précision la surface active du photodétecteur. Pour cela, les négatifs et les écrans pour la sérigraphie ont également vu leur évolution.

Plusieurs nouveaux bancs expérimentaux ont été minutieusement conçus, développés et optimisés afin de pouvoir tester les photodétecteurs dans les conditions optimales. Ces conditions impliquaient un regard critique sur la détermination de l'irradiance d'une source lumineuse qui pouvait être facilement surestimée. Ce travail rigoureux a été effectué non seulement pour calibrer la LED mais aussi pour éliminer le bruit électromagnétique parasite.

Après cet effort sur la méthodologie et la métrologie, nous pouvons fabriquer et caractériser les dispositifs organiques en utilisant nos outils fraîchement développés. En particulier, nous pouvons être confiants en ce qui concerne l'exactitude des valeurs obtenues.

## 2.8. Bibliographie

- [1] G. Sarasqueta, K. R. Choudhury, J. Subbiah, and F. So, “Organic and inorganic blocking layers for solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 167–171, 2011.
- [2] S. R. Dupont, E. Voroshazi, D. Nordlund, K. Vandewal, and R. H. Dauskardt, “Controlling interdiffusion, interfacial composition, and adhesion in polymer solar cells,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 7, pp. 1–8, 2014.
- [3] X. Zhou, D. Yang, and D. Ma, “Extremely Low Dark Current, High Responsivity, All-Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1000 nm,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1570–1576, 2015.
- [4] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, “Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 251–256, 2014.
- [5] G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X.-F. Wang, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, “Co-Evaporated Bulk Heterojunction Solar Cells with  $\geq 6.0\%$  Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 2768–2773, May 2012.
- [6] I. K. Kim, X. Li, M. Ullah, P. E. Shaw, R. Wawrzinek, E. B. Namdas, and S. C. Lo, “High-Performance, Fullerene-Free Organic Photodiodes Based on a Solution-Processable Indigo,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6390–6395, 2015.
- [7] A. Armin, M. Hambsch, I. K. Kim, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, “Thick junction broadband organic photodiodes,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 932, no. 6, pp. 924–932, 2014.
- [8] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, “High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm,” *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1665–1667, 2009.



# Chapitre III

L'origine du courant d'obscurité

## Table des matières

<b>CHAPITRE III. L'ORIGINE DU COURANT D'OBSCURITE .....</b>	<b>95</b>
3.1. OPTIMISATION D'UN PHOTODETECTEUR A BASE DE P3HT:PC <sub>60</sub> BM.....	95
3.1.1. Généralités sur la couche active P3HT:PC <sub>60</sub> BM.....	95
3.1.2. Photodétecteurs avec une électrode métallique évaporée sous vide .....	96
3.1.3. Impression de l'électrode supérieure.....	97
3.1.4. L'effet du traitement par monocouche auto-assemblée (SAM).....	98
3.1.5. Optimisation de la morphologie de la couche active.....	101
3.1.6. Couche interfaciale d'oxyde de tungstène (WO <sub>3</sub> ) .....	104
3.1.7. L'effet de la petite molécule TCTA et du polymère TFB .....	106
3.1.8. L'effet de la couche d'oxyde de nickel (NiO) par évaporation .....	108
3.1.9. L'effet de la petite molécule TPBi .....	109
3.1.10. Couche interfaciale ZnO. Cas de la couche active P3HT:PC <sub>60</sub> BM .....	110
3.2. LE COURANT D'OBSCURITE DANS LA COUCHE ACTIVE ISORG1:PC <sub>60</sub> BM .....	113
3.2.1. Généralités sur le polymère ISORG .....	113
3.2.2. L'effet de la couche d'oxyde de zinc (ZnO).....	114
3.2.3. Couche interfaciale PEIE et son effet à différentes concentrations .....	115
3.3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	118
3.4. BIBLIOGRAPHIE .....	118

## Chapitre III. L'origine du courant d'obscurité

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au courant d'obscurité. Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'un photodétecteur performant doit avoir un niveau de courant d'obscurité le plus bas possible afin d'augmenter, entre autre, sa détectivité et sa plage dynamique de linéarité, mais aussi pour diminuer la consommation électrique. Il est donc primordial de comprendre son origine afin de pouvoir choisir les matériaux et les techniques adéquates pour fabriquer des photodétecteurs de haute performance. Néanmoins, l'optimisation de ce courant ne doit pas s'effectuer au détriment de l'efficacité quantique. Nous allons voir qu'en réalisant de multiples structures et en utilisant différents matériaux, il est possible de comprendre l'origine de ce courant d'obscurité.

### 3.1. Optimisation d'un photodétecteur à base de P3HT:PC<sub>60</sub>BM

Le point de départ dans ces travaux de thèse fut un dispositif basé sur une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM. Ce couple a été largement utilisé dans les dix dernières années afin de fabriquer les cellules photovoltaïques organiques à de faibles rendements (1 à 4%),[1] et, plus récemment, des photodétecteurs organiques.[2], [3]

L'optimisation des performances d'un photodétecteur consiste à relever deux défis: diminuer le courant d'obscurité et augmenter le photocourant. Le courant d'obscurité devrait être inférieur à 1 nA pour une cellule ayant une surface active de l'ordre de 10 mm<sup>2</sup> (soit une densité de courant inférieure à 10<sup>-8</sup> A cm<sup>-2</sup>). La sensibilité recherchée devrait être supérieure à 0.1 A W<sup>-1</sup>, ce qui correspond au photocourant de l'ordre de 10<sup>-5</sup> A (soit une densité de courant de l'ordre de 10<sup>-4</sup> A cm<sup>-2</sup>) pour la même surface active et pour un éclairement énergétique incident de 1 mW cm<sup>-2</sup>. Par conséquent, dans ce cas le ratio on/off devrait être supérieur à 10<sup>4</sup>. Un photodétecteur ayant un ratio on/off inférieur à 10<sup>4</sup> et/ou un courant d'obscurité supérieur à 10<sup>-8</sup> A cm<sup>-2</sup> ne sera pas considéré comme performant. Il est à noter ici que la majorité des photodétecteurs reportés dans la littérature présentent soit un courant d'obscurité bas à -2 V,[4], [5] soit une sensibilité élevée.[6]–[8] Les photodétecteurs ayant un courant d'obscurité inférieur à 10<sup>-8</sup> A cm<sup>-2</sup> présentent, dans la plupart des cas, des surfaces actives inférieures à 1 mm<sup>2</sup> et sont utilisées pour les matrices.[4], [9]

#### 3.1.1. Généralités sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM

La Figure III-1 présente les structures chimiques de P3HT et PC<sub>60</sub>BM ainsi que le spectre d'absorption de la couche active ayant une épaisseur de 410 nm. Sur cette figure, on remarque que la couche active absorbe majoritairement des photons bleus et verts, ce qui est convenable pour les applications visées dans ces travaux de thèse (détection de photons verts à 528 nm). Les niveaux LUMO et HOMO se situent à -3 et -5 eV pour le polymère,[10] et à -3.7 et -6.1 eV pour l'accepteur d'électrons.[11] Nous notons ici que ces valeurs peuvent varier d'une étude à l'autre et dépendent également de la technique utilisée pour les mesurer. Dans notre couche active, la différence entre les niveaux LUMO permettant une séparation

effective de charges est de 0.7 eV. Cette valeur est supérieure à l'attraction coulombienne de l'exciton.[12], [13]

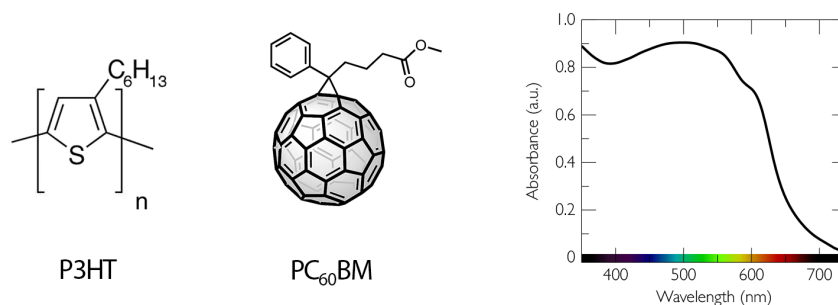


Figure III-1. Structure chimique des matériaux utilisés: P3HT (donneur d'électrons) et PC<sub>60</sub>BM (accepteur d'électrons) ainsi que le spectre d'absorption de la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM.

### 3.1.2. Photodétecteurs avec une électrode métallique évaporée sous vide

La première structure étudiée et réalisée est présentée sur Figure III-2. Il s'agit de l'empilement de couches suivantes: verre, ITO, ZnO, P3HT:PC<sub>60</sub>BM, MoO<sub>3</sub> et Ag. Les substrats de verre/ITO furent nettoyés à l'air ambiant en suivant le protocole expliqué dans le chapitre II. Un traitement UV-Ozone de 10 min sur les lames ITO fut appliqué. Une couche interfaciale d'oxyde de zinc, qui est une couche de transport d'électrons, fut préparée à l'aide d'un procédé sol-gel. La préparation d'un film ZnO consistait à solubiliser le précurseur, l'acétate de zinc (165 mg), dans 5 mL d'éthanol en ajoutant 45 µL d'éthanolamine. La solution était agitée pendant 2 heures à 45 °C et ensuite spin-coatée à l'air ambiant, sur les lames ITO, à 2000 rpm pendant 60 s (accélération 3 s). Les films ZnO furent ensuite recuits à 180 °C pendant 30 min. La solution P3HT:PC<sub>60</sub>BM de 36 mg mL<sup>-1</sup> (ratio 1:0.8) dans 1,2-dichlorobenzène (ODCB), préparée 24 heures à l'avance et agitée à 50 °C, fut spin-coatée à 1000 rpm pendant 90 s (accélération 3 s) en boîte à gants dans une atmosphère d'azote pur. Le recuit de la couche active s'effectuait à 115 °C pendant 15 min (*thermal annealing*), également en boîte à gants. La couche interfaciale de trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub> – 10 nm) et une électrode métallique (argent, Ag – 100 nm) furent évaporées sous vide à l'aide d'un évaporateur thermique (vitesse d'évaporation 0.1 nm s<sup>-1</sup>, pression 10<sup>-6</sup> mbar). Les détails sur les couches interfaciales et les électrodes se trouvent dans le chapitre I et également dans les sections suivantes.

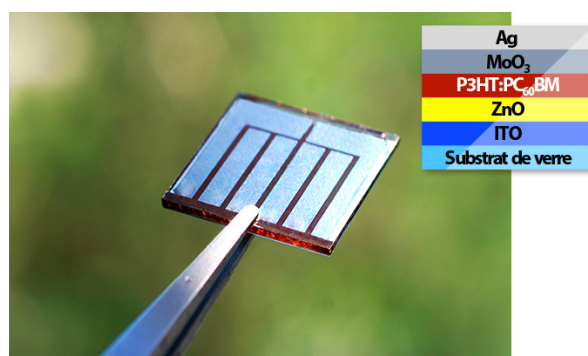


Figure III-2. Première structure utilisée pour les photodétecteurs organiques dans ces travaux de thèse.



La structure complète était donc verre/ITO/ZnO/P3HT:PC<sub>60</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag. Cette structure fut utilisée avant que je ne maîtrise la sérigraphie, détaillée dans le chapitre II. Il s'agit ici, à vrai dire, plus d'une cellule photovoltaïque que d'un photodétecteur performant. Le dispositif est présenté sur Figure III-2. La caractéristique tension-courant de cette cellule est présentée sur la Figure III-3. Le photocourant à -2 V est de 0.27 mA cm<sup>-2</sup> que l'on peut diviser par l'éclairement énergétique incident de 1 mW cm<sup>-2</sup> pour retrouver la sensibilité. Elle est égale à 0.27 A W<sup>-1</sup>. L'écart type de cette valeur basé sur 20 photodétecteurs fabriqués est de 0.02 A W<sup>-1</sup>. Le ratio on/off ne dépasse pas 100 à -2 V, ce qui confirme qu'une cellule photovoltaïque n'est pas un photodétecteur performant.

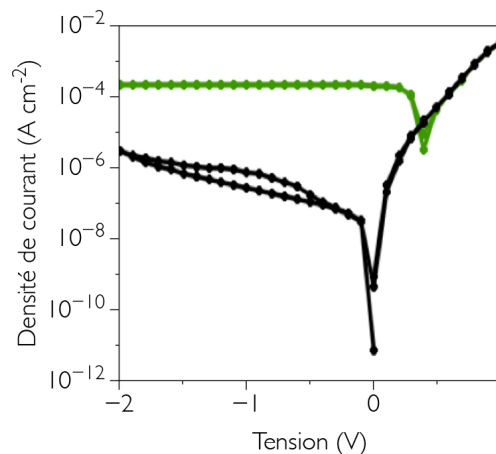


Figure III-3. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur ayant une électrode métallique évaporée sous vide. L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

### 3.1.3. Impression de l'électrode supérieure

Le procédé technologique de la société ISORG ne repose pas sur des électrodes évaporées sous vide mais utilise des méthodes d'impression qui sont plus rapides et moins onéreux. Nous avons donc utilisé le même procédé pour cette thèse de façon à avoir des résultats compatibles et transférables rapidement. L'électrode utilisée dans ces travaux est du PEDOT:PSS, détaillé dans le chapitre I.

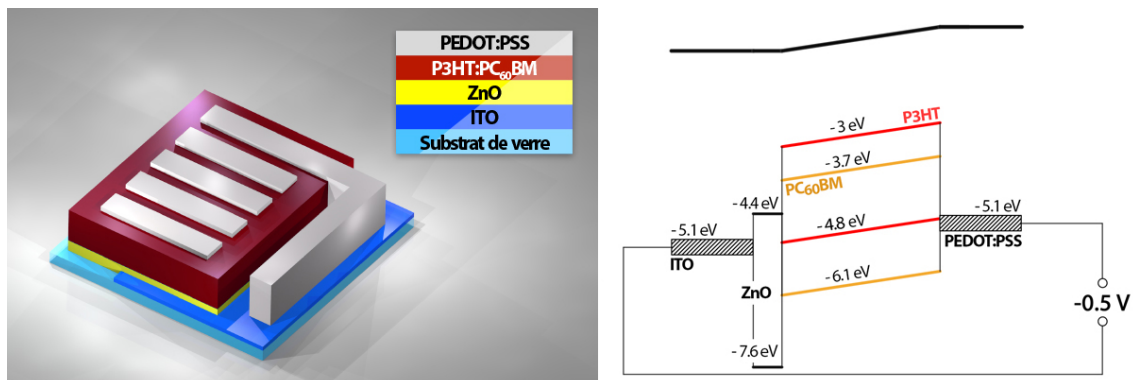


Figure III-4. Structure de base utilisée pour les photodétecteurs organiques dans ces travaux de thèse et un schéma énergétique des bandes d'un photodétecteur polarisé à -0.5 V.

Cette électrode nécessite un recuit de 15 min à 100 °C afin de faciliter l'évaporation du solvant présent dans la solution. Le dépôt et le recuit du PEDOT:PSS s'effectuent en salle blanche et à l'air ambiant.

Le diagramme énergétique de la structure où l'électrode métallique a été remplacée par le PEDOT:PSS, est présenté sur la Figure III-4. Le travail de sortie du PEDOT:PSS mesuré dans notre laboratoire est de 5.1 eV, sa résistance surfacique est de 25  $\Omega$ /carré pour une épaisseur de 1.55  $\mu\text{m}$ , ce qui est proche de la résistance surfacique de l'ITO (20  $\Omega$ /carré pour 150 nm).

### 3.1.4. L'effet du traitement par monocouche auto-assemblée (SAM)

Dans ces travaux, la couche interfaciale d'oxyde de zinc et la couche active sont déposées respectivement l'une sur l'autre par spin-coating. L'oxyde de zinc, une fois recuit à l'air, est insensible au solvant utilisé pour solubiliser le matériau actif. On observe également qu'il n'y a aucun problème de mouillabilité entre ces deux couches. Le défi majeur vient lors du dépôt de l'électrode supérieure PEDOT:PSS par sérigraphie sur la couche active. Plusieurs difficultés sont possibles : le solvant utilisé dans l'encre à sérigraphier dissout la couche active, l'encre ne mouille que partiellement sur la couche active, ou bien l'encre ne mouille pas du tout sur la couche active (adhésion quasi nulle). De plus, le dépôt par sérigraphie s'effectue à l'air en présence d'oxygène et de lumière.

La Figure III-5 présente l'exemple d'un dépôt du PEDOT:PSS sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM « pure » c'est-à-dire sans aucun traitement de surface. On remarque immédiatement que l'encre rencontre des difficultés à s'étaler de façon uniforme et se rétracte sur elle-même. Plusieurs mécanismes définissent le comportement de l'encre sur la surface donnée, on citera la gravité, la capillarité, la viscosité, la dissipation, le taux d'évaporation du liquide ou les interactions moléculaires avec la surface.[14] Les problèmes majeurs d'un tel dépôt sont liés à la mauvaise qualité du contact électrique (résistance surfacique, conductivité) et à la surface active du photodétecteur qui devient difficilement contrôlable et mesurable. Il en résulte une dispersion importante des résultats.

Trois méthodes ont été reportées dans la littérature afin de résoudre le problème de mouillabilité du PEDOT:PSS sur la couche active. Nous pouvons traiter la surface de la couche active, adapter la tension de surface de l'encre de l'électrode avec des additifs ou bien insérer une couche supplémentaire entre les deux. Le traitement de la couche active peut s'effectuer par l'ajout d'une monocouche auto-assemblée SAM (*self-assembled monolayer*),[15] par le traitement plasma oxygène,[16], [17] par le traitement plasma argon,[18] ou par le traitement UV-Ozone.[19] Le traitement du PEDOT:PSS consistait à ajouter des additifs permettant améliorer son adhésion et sa mouillabilité. Parmi ces additifs, on peut citer le méthanol,[20] l'éthylène glycol qui améliore également la stabilité,[19] ou des silanes et des tensioactifs aux structures chimiques complexes.[21] On remarque ici que les traitements plasma ou UV-Ozone peuvent être nocifs à la couche active si le temps d'exposition et la puissance incidente ne sont pas optimisés. La troisième méthode citée consiste à ajouter une couche intermédiaire entre la couche active et le PEDOT:PSS. Nous verrons plusieurs couches de ce type dans les sections suivantes.

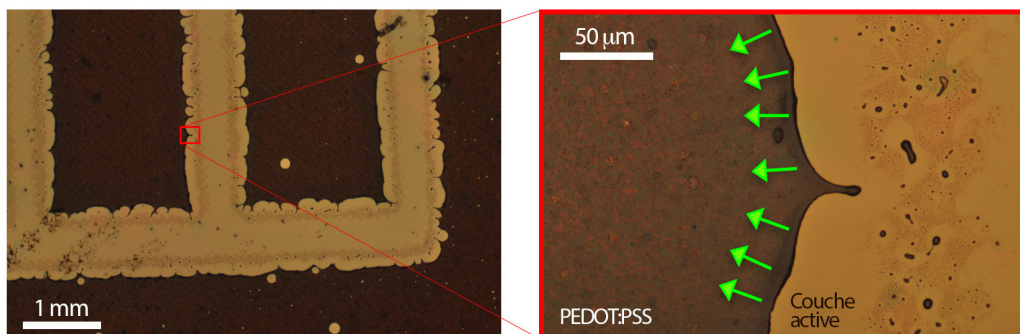


Figure III-5. Images de microscopie optique illustrant un mouillage partiel du PEDOT:PSS sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM sans traitement par une monocouche auto-assemblée (SAM).

Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé une monocouche auto-assemblée (la SAM) afin d'améliorer l'adhésion de l'électrode car cette technique est utilisée par la société ISORG. L'auto-assemblage moléculaire est le processus par lequel des molécules d'un composé organique adoptent un agencement organisé et compact sur la surface donnée. Ces molécules possèdent une tête polaire hydrophile dans la phase aqueuse et une queue hydrophobe. La SAM choisie dans mes travaux est présentée sur la Figure III-6.

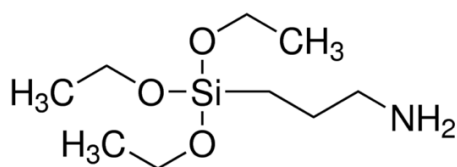


Figure III-6. Structure chimique de la SAM utilisée dans ces travaux de thèse.

Il s'agit du (3-Aminopropyl)triéthoxysilane. Le traitement consiste à tremper la couche active dans une solution SAM diluée à 4.7% dans l'eau déionisée pendant 5 min, il faut ensuite rincer la couche à l'aide d'une pissette d'eau déionisée et finalement sécher la couche sous un flux d'air.

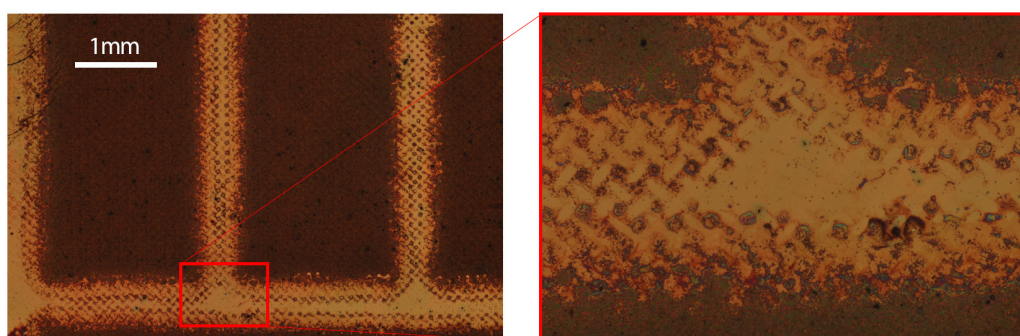


Figure III-7. Mouillage du PEDOT:PSS sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM traitée avec une monocouche auto-assemblée (SAM).

Ce simple protocole est suffisant pour diminuer la tension de surface de la surface active. Les résultats sont remarquables surtout dans le cas de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM,

discutée plus loin. Quant à la couche P3HT:PC<sub>60</sub>BM, les résultats présentés en Figure III-7 ne sont pas encourageants puisque l'encre a tendance à se déposer entre les électrodes.

On observe néanmoins une bonne mouillabilité du PEDOT:PSS. Les mesures de profilométrie sont présentées en Figure III-8. L'électrode qui ne mouille pas se rétracte, ce qui résulte d'une épaisseur moyenne bien plus importante (1195 nm contre 795 nm), comme cela peut être visible sur cette figure.

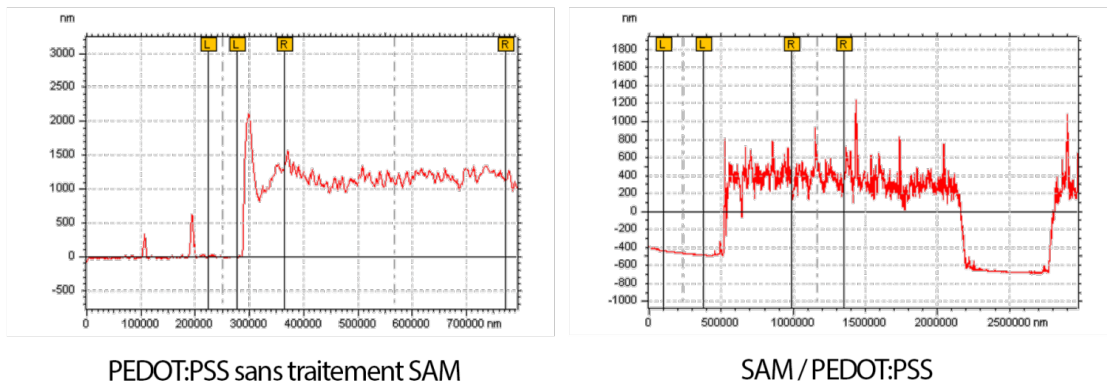


Figure III-8. Mesures de profilométrie de la couche PEDOT:PSS déposée sur une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM sans aucun traitement (à gauche), et avec le traitement SAM (à droite).

La surface active varie, elle aussi, entre 8 et 12 mm<sup>2</sup> suivant le traitement. Pour les photodétecteurs avec la SAM, la surface active est plus grande mais difficilement mesurable. Sur ces caractéristiques tension-courant présentées en Figure III-9 et effectuées avec une LED calibrée à 1 mW cm<sup>-2</sup> on remarque que les performances sont similaires, le traitement par la SAM permet d'augmenter la densité du photocourant (malgré l'augmentation de la surface active), et de diminuer légèrement le courant d'obscurité. Malheureusement, la répétabilité diminue aussi (50% des dispositifs étaient court-circuités à cause d'un dépôt PEDOT:PSS supplémentaire entre les électrodes).

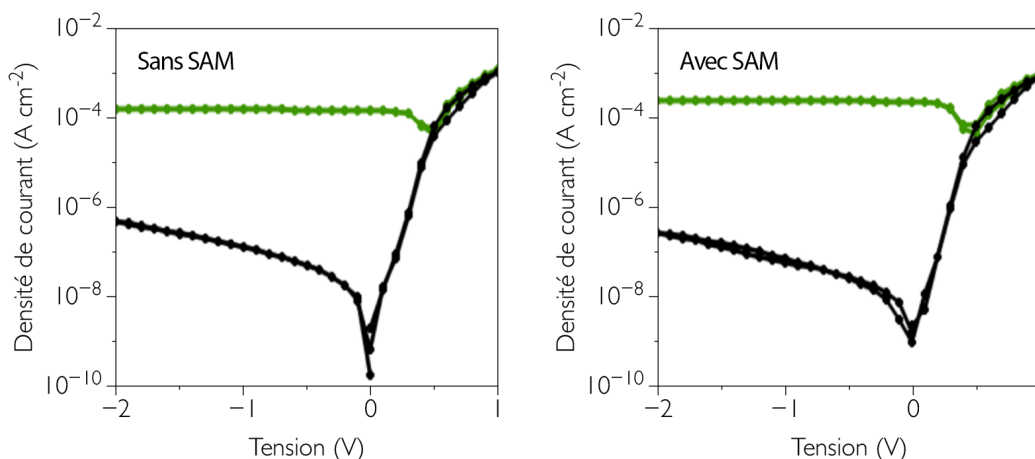


Figure III-9. Caractéristiques tension-courant des photodétecteurs fabriqué sans (à gauche) et avec le traitement SAM (à droite). L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Les données statistiques sont présentées en Tableau III-1. Dans les deux cas, on remarque que les ratios on/off ne sont pas encourageants et il était nécessaire, dans un premier temps, d'améliorer la qualité du dépôt de l'électrode supérieure et, deuxièmement, d'ajouter des couches interfaciales intermédiaires pour réduire le courant d'obscurité.

<b>Structure : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PC<sub>60</sub>BM/PEDOT:PSS</b>	
Sensibilité ( A W <sup>-1</sup> ) 0.22 ± 0.03	Courant d'obscurité (A cm <sup>-2</sup> ) 4.1 × 10 <sup>-7</sup> ± 3.2 × 10 <sup>-8</sup>
Ratio on/off 530 ± 290	Nombre d'OPDs fabriqués /court-circuités 40 / 0
<b>Structure : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PC<sub>60</sub>BM/SAM/PEDOT:PSS</b>	
Sensibilité ( A W <sup>-1</sup> ) 0.25 ± 0.05	Courant d'obscurité (A cm <sup>-2</sup> ) 2.5 × 10 <sup>-7</sup> ± 6 × 10 <sup>-8</sup>
Ratio on/off 1005 ± 790	Nombre d'OPDs fabriqués /court-circuités 40 / 20

Tableau III-1. Données statistiques sur la sensibilité, le courant d'obscurité et le nombre de photodétecteurs fabriqués et court-circuités dans le cadre d'un photodétecteur P3HT:PC<sub>60</sub>BM sans et avec le traitement SAM.

### 3.1.5. Optimisation de la morphologie de la couche active

La morphologie de la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM influence inévitablement les propriétés optoélectroniques du dispositif entier. Les facteurs clés à considérer sont l'épaisseur de la couche active et la distribution spatiale de domaines riches en donneur et en accepteur d'électrons. Nous pouvons optimiser ces deux paramètres en jouant, entre autres, sur la concentration de la solution, sur le choix du solvant, sur le ratio entre l'accepteur et le donneur d'électrons, sur la vitesse et le type du dépôt, et enfin sur le traitement thermique. Dans le cas du P3HT:PC<sub>60</sub>BM, le matériau hydrophobe est le P3HT, et le matériau « relativement » hydrophile est le PC<sub>60</sub>BM.[22] Puisque le PEDOT:PSS se rétracte sur la surface active, comme observé dans la section précédente, cette dernière doit être riche en domaines P3HT. Ceci est en accord avec de multiples publications soulignant l'existence d'une séparation verticale des phases (*vertical phase separation*) entre P3HT et PC<sub>60</sub>BM, ce dernier voulant s'agglomérer durant le dépôt dans la partie profonde de la couche active, du côté ZnO.[23], [24] Il s'agit ici d'un phénomène complexe impliquant entre autre la cristallisation des chaînes P3HT, la diffusion, l'agrégation et aussi la cristallisation des molécules PC<sub>60</sub>BM.[24]–[29] La raison pour laquelle PC<sub>60</sub>BM migre vers le fond de la couche active s'explique par la minimisation de l'énergie totale disponible dans le système, les différences entre l'énergie de surface (la tension superficielle) du P3HT et du PC<sub>60</sub>BM induisant une ségrégation sélective des molécules.

Avoir des domaines riches en P3HT sur la surface et donc proche du PEDOT:PSS est tout à fait souhaitable dans notre cas puisque les trous traversant le P3HT sont collectés par l'électrode supérieure, et les électrons traversant le PC<sub>60</sub>BM et ZnO par l'électrode ITO. En revanche, puisque le P3HT est bien hydrophobe, on aurait préféré d'avoir des domaines riches en PC<sub>60</sub>BM en surface afin d'améliorer l'adhésion et la « mouillabilité » du



PEDOT:PSS. Deux options sont alors possibles. Hu et al. ont montré qu'en choisissant un solvant dans lequel l'accepteur est plus soluble que le donneur d'électrons, la séparation des phases était moindre. On peut ainsi espérer avoir des domaines PC<sub>60</sub>BM en surface.[30] Dans notre cas, le solvant utilisé pour la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM est 1,2-dichlorobenzène (ODCB), pour lequel la solubilité de l'accepteur est déjà quatre fois supérieure que pour le donneur.[31] La deuxième option consistait à changer la façon dont la couche active est déposée. En effet, Dupont et al. ont montré qu'en procédant à la technique appelée « *solvent vapor annealing* » et au recuit du dispositif uniquement après le dépôt final de l'électrode supérieure, on garantissait une bonne mouillabilité de cette dernière.[23] Cette technique consiste à déposer par spin-coating une couche active en évitant l'évaporation complète du solvant. Le substrat est alors placé dans une boîte de Pétri couverte afin qu'un séchage lent ait lieu pendant 30 à 120 min. Cette méthode permet d'obtenir une meilleure nano-organisation entre les domaines de donneur et d'accepteur d'électrons.[32][33][34] En particulier, non seulement la distribution spatiale entre P3HT et PC<sub>60</sub>BM peut être modifiée mais aussi l'orientation spatiale des chaînes du polymère, cette dernière résultant d'une tension superficielle différente et souvent plus favorable au dépôt du PEDOT:PSS. On notera ici que le recuit de la couche active avec le PEDOT:PSS est indispensable puisqu'il résulte de la création d'une zone intermixée entre les domaines P3HT et PSS, augmentant ainsi les propriétés d'adhésion.[23]

Afin de vérifier si la technique de *solvent vapor annealing* permet un dépôt du PEDOT:PSS, j'ai réalisé une nouvelle série de photodétecteurs. Jusqu'ici, le dépôt de la couche active se faisait sur la tournette à des temps longs permettant ainsi l'évaporation du solvant et le séchage rapide (< 20 secondes). De plus, la couche active était recuite après le spin-coating (et avant le dépôt du PEDOT:PSS) puisque cela augmente la cristallinité du P3HT et les performances optoélectroniques.[35] La Figure III-10 présente la qualité du dépôt du PEDOT:PSS lorsque la couche active est déposée par *solvent vapor annealing* (les paramètres du spin-coating sont 800 rpm, 40 s, accélération 3 s et aucun recuit). On remarque immédiatement une bonne homogénéité, l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS mesurée à l'aide d'un profilomètre est de  $1045 \pm 75$  nm.

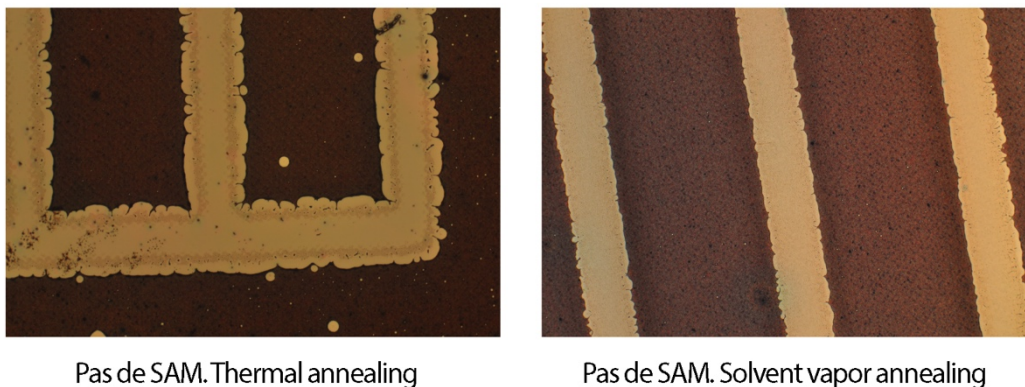


Figure III-10. Comparaison entre un dépôt du PEDOT:PSS sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM déposée par thermal annealing (à gauche) et solvent vapor annealing (à droite). Dans les deux cas, il s'agit d'un dépôt sans traitement par la SAM.

Les caractéristiques tension-courant montrent une bonne sensibilité de l'ordre de  $0.25 \pm 0.03 \text{ A W}^{-1}$  confirmée également par une mesure d'efficacité quantique, les deux mesures sont présentées sur la Figure III-11. On remarque notamment des valeurs proches de 70% autour de 500 nm. Malheureusement, le courant d'obscurité reste trop élevé et le ratio on/off ne dépasse pas  $10^3$ .

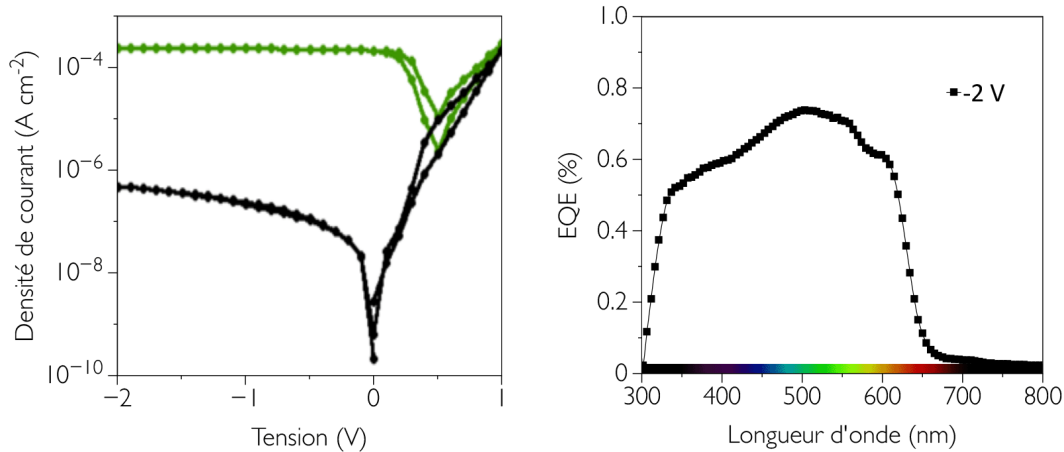


Figure III-11. Caractéristiques tension-courant et l'efficacité quantique externe à -2 V pour un photodétecteur avec la couche active déposée par solvant vapor annealing.

Afin de diminuer le courant d'obscurité, il est possible d'augmenter l'épaisseur de la couche active pour prévenir les zones de fuites (court-circuits) et recombinaisons liées à l'injection d'électrons et de trous à travers les électrodes.[36] Par exemple, Ng et al. ont fabriqué un photodétecteur organique avec une couche organique « extrêmement » épaisse car de 4000 nm,[4] afin de réduire le courant d'obscurité. Cependant, la réduction de ce dernier se faisait au détriment de l'efficacité quantique (seulement 35%), qui s'explique par l'augmentation de la probabilité de recombinaisons au sein de la couche active.

Vitesse de rotation :	750 rpm	1000 rpm	1500 rpm	2000 rpm
Nombre de photodétecteurs	20	20	20	20
Epaisseur de la couche active :	201 ± 34 nm	156 ± 32 nm	124 ± 33 nm	98 ± 19 nm
Sensibilité ( $\text{A W}^{-1}$ ) Couche active sans traitement SAM	0.21 ± 0.03	0.23 ± 0.04	0.10 ± 0.05	0.15 ± 0.10
Courant d'obscurité ( $\text{A cm}^{-2}$ ) Couche active sans traitement SAM	Proche de $10^{-7}$	Proche de $10^{-7}$	Proche de $10^{-5}$	Proche de $10^{-5}$
Sensibilité ( $\text{A W}^{-1}$ ) Couche active avec traitement SAM	0.23 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.20 ± 0.09	0.15 ± 0.11
Courant d'obscurité ( $\text{A cm}^{-2}$ ) Couche active avec traitement SAM	$10^{-5} < I_D < 10^{-6}$	Proche de $10^{-5}$	Proche de $10^{-5}$	5

Tableau III-2. La corrélation entre la sensibilité et le courant d'obscurité par rapport à la vitesse du dépôt de la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM par spin-coating.



En effet, les charges photogénérées recombinent avant d'atteindre les électrodes, du fait de leurs faibles mobilités. Même si cette technique n'a pas été retenue, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche active entre 100 et 200 nm en jouant sur la vitesse de rotation de la tournette lors du dépôt. Les résultats sont présentés en Tableau III-2. Dans tous les cas, la solution P3HT:PC<sub>60</sub>BM de 36 mg mL<sup>-1</sup> (ratio 1:0.8) dans 1,2-dichlorobenzène (ODCB), préparée 24 heures à l'avance et agitée à 50°C, fut spin-coatée pendant 90 s. Pour cette étude, le recuit de la couche active s'effectuait à 115 °C pendant 15 min.

Le meilleur compromis entre la sensibilité et le courant d'obscurité est trouvé pour l'épaisseur de la couche active de 160 nm. On remarque aussi que pour une épaisseur de 200 nm la sensibilité commence déjà à diminuer.

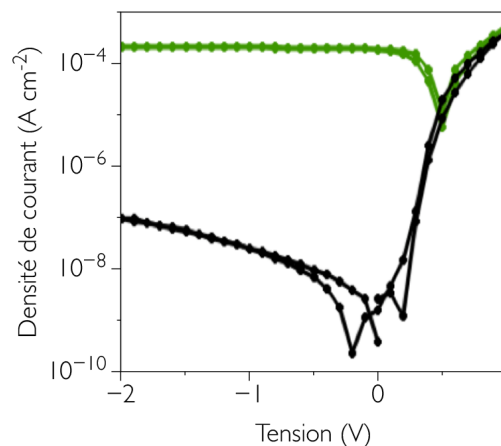


Figure III-12. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur ayant une couche active de 156 nm. L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Le courant d'obscurité moyen est, dans le meilleur des cas, de l'ordre de 10<sup>-7</sup> A cm<sup>-2</sup> à -2 V, comme présenté également sur la Figure III-1. Le ratio on/off reste cependant modeste, de l'ordre de 2000-3000 pour la plupart des photodétecteurs.

Jusqu'ici, nous avons vu que la morphologie n'est pas seule responsable du courant d'obscurité. Dans la suite de cette optimisation, nous avons eu recours à des couches interfaciales supplémentaires pour réduire le courant d'obscurité. Certaines de ces couches ont comme but d'améliorer le transport de charges entre la couche active et l'électrode, d'autres sont utilisées pour bloquer l'injection d'électrons ou de trous en polarisation inverse. Ces couches bloquantes sont fréquemment utilisées dans le cas des OLED, les couches de transport sont le plus souvent reportées dans les cellules photovoltaïques.

### 3.1.6. Couche interfaciale d'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>)

Ajouter une couche interfaciale entre la couche active et l'électrode supérieure par voie liquide implique de prendre en compte plusieurs paramètres tels que : la mouillabilité, l'orthogonalité des solvants, le recuit et la stabilité thermiques des couches sous-jacentes. Dans le cas d'un empilement successif des couches par voie liquide, il faut que le solvant de la couche supérieure ne solubilise pas la couche inférieure. Les solubilités du P3HT et du

PC<sub>60</sub>BM ont été étudiées par Machui et al. pour 36 solvants de natures différentes.[31] Grâce à cette étude, on apprend que la couche active n'est pas soluble dans des solvants polaires ou dans les alcools.

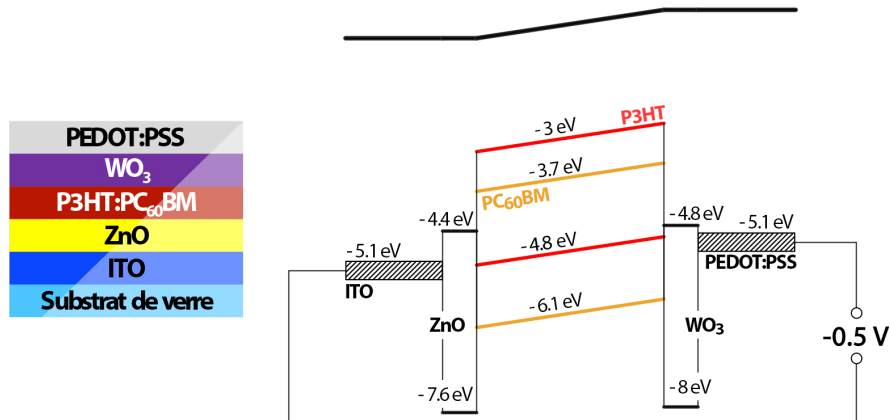


Figure III-13. Diagramme énergétique des bandes dans le cas d'une couche interfaciale WO<sub>3</sub>.

En 2014, Guillain et al. ont reporté un dépôt d'une couche interfaciale d'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) qui s'effectue par voie liquide.[37] En particulier, un alcool a été utilisé comme solvant (isopropanol) et aucun recuit n'était nécessaire après le dépôt du WO<sub>3</sub> par voie sol-gel. En me basant sur ces travaux, j'ai pu déposer une couche de WO<sub>3</sub> au-dessus de la couche active sans abimer cette dernière. Le dépôt de cette couche nécessite de préparer une solution d'ethoxyde de tungstène (148 µL) mélangé avec de l'isopropanol (0.842 mL) et de l'acide acétique (10 µL). Celle-ci est agitée pendant 48 heures à température ambiante avant d'être spin-coatée à 2000 rpm pendant 60 s. Le dépôt s'effectue en boîte à gants, à noter qu'aucun recuit du film WO<sub>3</sub> n'est nécessaire.

La structure du photodétecteur avec une couche d'oxyde de tungstène est présentée sur la Figure III-13. Lors de la fabrication, on n'observe aucun problème de mouillabilité entre la couche active et WO<sub>3</sub>, mais aussi entre WO<sub>3</sub> et PEDOT:PSS. De plus, les mesures de sensibilité montrent une bonne reproductibilité avec des valeurs avoisinant 0.3 A W<sup>-1</sup>, ce qui implique que l'interface entre la couche active et l'électrode supérieure est améliorée. Ceci implique également que cette interface est la plus vulnérable puisque sans la couche WO<sub>3</sub> les valeurs de sensibilité chutent de 20%.

Structure : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PC <sub>60</sub> BM/WO <sub>3</sub> /PEDOT:PSS	
Sensibilité ( A W <sup>-1</sup> ) 0.29 ± 0.02	Courant d'obscurité (A cm <sup>-2</sup> ) 2.1 × 10 <sup>-6</sup> ± 5.3 × 10 <sup>-7</sup>
Ratio on/off 110 ± 55	Nombre d'OPDs fabriqués /court-circuités 40 / 0

Tableau III-3. Données statistiques sur les photodétecteurs possédant une couche interfaciale WO<sub>3</sub>.

L'ajout de cette couche n'a cependant pas diminué le courant d'obscurité, bien au contraire, puisqu'il dépasse 10<sup>-6</sup> A cm<sup>-2</sup> à -2V. Le gain en sensibilité s'effectue donc au

détriment du courant d'obscurité. Un exemple d'une caractéristique tension-courant pour le photodétecteur avec  $\text{WO}_3$  est présenté sur la Figure III-14.

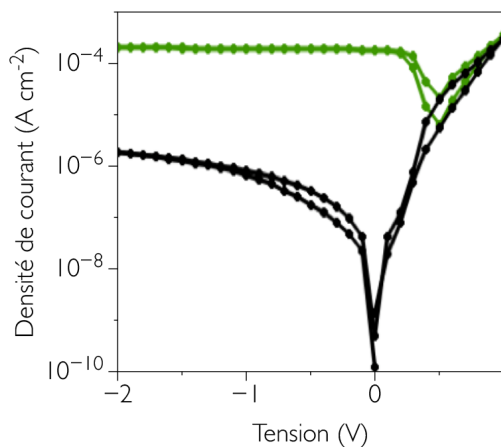


Figure III-14. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur organique ayant une couche interfaciale  $\text{WO}_3$ .

Pour à la fois augmenter la sensibilité et diminuer le courant d'obscurité, nous avons remplacé la couche interfaciale  $\text{WO}_3$ , qui peut être considérée comme la couche interfaciale de transport de trous, par différentes couches dite bloquantes d'électrons (tout en gardant la capacité de transport de trous). L'effet de l'ajout d'une telle couche sur le courant d'obscurité est discuté dans les sections suivantes.

### 3.1.7. L'effet de la petite molécule TCTA et du polymère TFB

Dans la section précédente, nous avons vu que l'ajout d'une couche de transport de trous améliorerait les performances en terme de photocourant. Néanmoins, le courant d'obscurité restait élevé. Dans cette partie, on utilisera également une couche de transport de trous qui bloque les électrons. Cette couche joue le rôle de membrane semi-perméable. Une couche interfaciale qui bloque les électrons doit avoir une très faible affinité électronique. Deux cas sont étudiés: un polymère poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))] nommé TFB et une petite molécule tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine nommée TCTA. Ces deux matériaux ont été successivement reportés comme bloqueurs d'électrons pour les OLED,[38] mais aussi dans le cadre de photodétecteurs sensible à la lumière visible,[39] et infrarouge.[40] Par exemple, un courant d'obscurité de l'ordre de  $4 \text{ nA cm}^{-2}$  a été obtenu pour les photodétecteurs fabriqués entièrement par voie liquide (on note tout de même une faible efficacité quantique de l'ordre de 20%).[39] La particularité de ces deux matériaux est d'avoir une affinité électronique faible, de l'ordre de  $-2.3 \text{ eV}$  pour le TFB, et  $-2.7 \text{ eV}$  pour le TCTA. Etant donné le travail de sortie du PEDOT:PSS qui est de  $-5.1 \text{ eV}$ , une éventuelle injection d'électrons par l'électrode vers la couche active et à travers la couche bloquante est donc fortement improbable. Le diagramme énergétique de ces deux structures réalisées est présenté sur la Figure III-15.

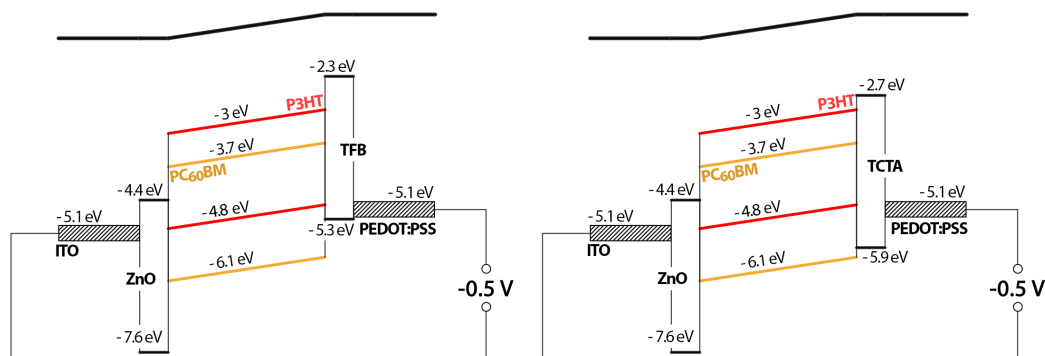


Figure III-15. Diagramme énergétique des photodétecteurs ayant une couche bloquante TFB (à gauche) et TCTA (à droite).

Les structures chimiques de ces deux matériaux sont présentées sur la Figure III-16. Le solvant reporté dans la littérature pour solubiliser le TFB et le TCTA est toluène, ce qui peut être problématique puisque l'accepteur PC<sub>60</sub>BM est également largement soluble dans ce solvant (15.6 mg mL<sup>-1</sup>).[31]

Malgré cette difficulté, j'ai décidé d'essayer de déposer ces matériaux mis en solution dans le toluène en profitant du fait que le P3HT n'est pratiquement pas soluble dans ce solvant (0.7 mg mL<sup>-1</sup>).[31] Nous avons vu dans les sections précédentes que le *solvent vapor annealing* de la couche active facilitait la ségrégation verticale des phases et résultait de domaines riches en P3HT en surface. La couche active riche en P3HT en surface devrait alors « résister » au toluène. Ceci fut le cas comme présenté sur la Figure III-17. Les solutions de TFB et TCA à 5% dans le toluène furent spin-coatées à 2000 rpm pendant 60 s, les films furent ensuite recuits à 100°C pendant 3 min.

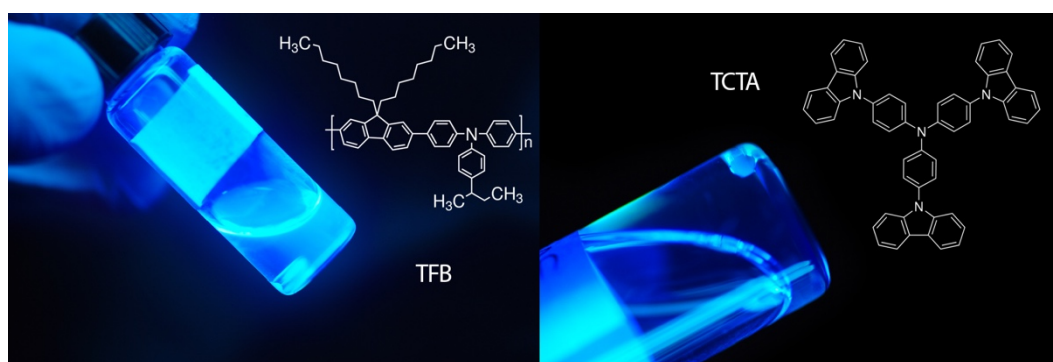


Figure III-16. Structures chimiques du TFB et du TCTA. Les deux matériaux sont présentés en solution dans le toluène et exposés à un rayonnement UV de 265 nm. On remarque la lumière phosphorescente résultante de cette irradiation.

Ce travail montre qu'une couche interfaciale de WO<sub>3</sub> semble protéger la couche active des effets indésirables du toluène. Les caractéristiques électriques ont cependant montré une chute de sensibilité remarquable par rapport aux cellules de référence, les sensibilités mesurées étaient de l'ordre de  $0.1 \pm 0.03 \text{ A W}^{-1}$  et  $0.11 \pm 0.04 \text{ A W}^{-1}$  pour les matériaux TFB et TCTA, et  $0.11 \pm 0.04 \text{ A W}^{-1}$  et  $0.09 \pm 0.03 \text{ A W}^{-1}$  pour les mêmes matériaux déposés sur la couche

active protégée par le  $\text{WO}_3$ . Dans les deux cas, le courant d'obscurité à -2 V n'a pas été amélioré (supérieur à  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ ).

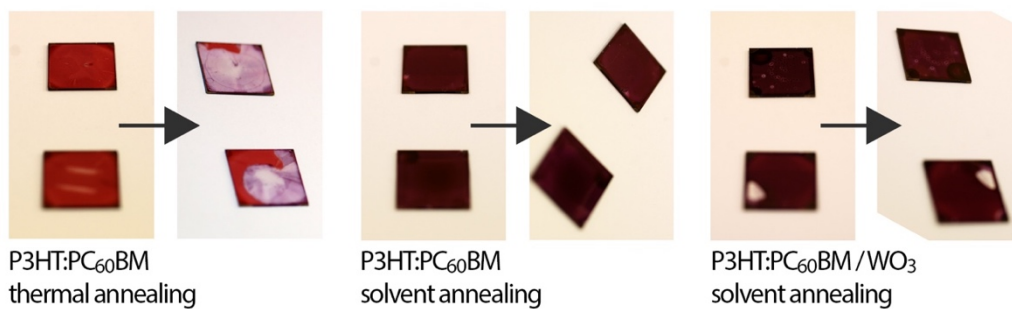


Figure III-17. L'effet du spin-coating du TFB dans le toluène sur la couche active préparée par thermal annealing (à gauche), solvent vapor annealing (au centre), et sur la couche active protégée par une couche interfaciale  $\text{WO}_3$ .

Ces résultats montrent que le toluène semble attaquer la couche active, en solubilisant par exemple le  $\text{PC}_{60}\text{BM}$ , même si cela n'est pas perceptible à l'œil nu. Etant donné ces résultats, j'ai tenté de solubiliser les matériaux TFB et TCTA dans des alcools comme éthanol et isopropanol, les résultats n'étaient cependant guère concluants même à de faibles concentrations (sédimentation au fond du flacon), comme présenté sur la Figure III-18.



Figure III-18. Les matériaux TCTA et TFB mis en solutions dans des alcools. Une sédimentation au fond du flacon est plus au moins visible.

### 3.1.8. L'effet de la couche d'oxyde de nickel (NiO) par évaporation

Puisque les résultats avec les matériaux TFB et TCTA n'étaient pas satisfaisants à cause de leur non-solubilité dans des solvants orthogonaux, je me suis naturellement tourné vers un dépôt de la couche bloquante par évaporation. La petite molécule TCTA peut être déposée par cette technique (évaporation thermique) mais n'était pas disponible dans notre laboratoire. Par conséquent, j'ai décidé d'utiliser un autre matériau disponible qu'est l'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ), un semi-conducteur de type p. L'oxyde de nickel possède néanmoins un travail de sortie fortement dépendant de l'orientation de cristaux, de conditions de dépôt et de l'environnement qui varie entre 5 et 6.7 eV.[41] Son affinité électronique est très faible (-2.1 eV) ce qui se traduit par une excellente capacité à bloquer les électrons sur une interface où la barrière d'injection est importante. Le diagramme énergétique de la structure réalisée et étudiée avec cette nouvelle couche bloquante est présenté sur la Figure III-19.

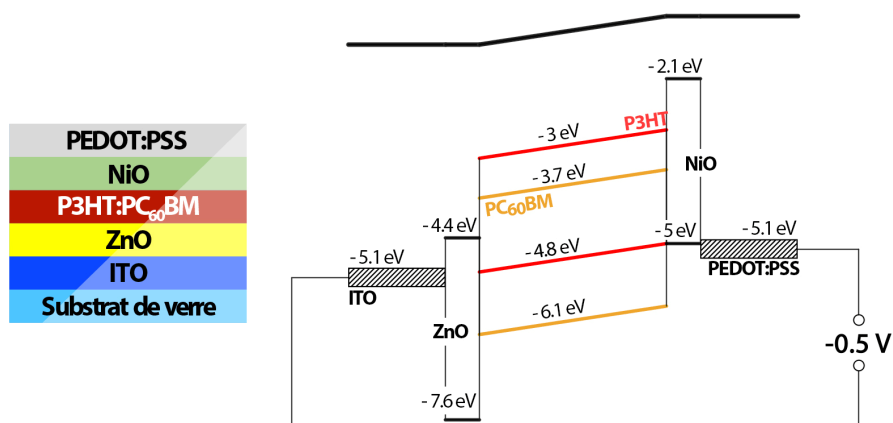


Figure III-19. Diagramme énergétique des photodétecteurs ayant une couche bloquante NiO. L'empilement de la structure est également présenté.

Une couche de NiO d'environ 10 nm a été déposée par l'évaporation par faisceau d'électrons (vitesse d'évaporation  $0.1 \text{ nm s}^{-1}$ , pression  $10^{-6} \text{ mbar}$ ). Les tests électriques ont conduit à une sensibilité proche de la référence,  $0.22 \pm 0.02 \text{ A W}^{-1}$ . Néanmoins, le courant d'obscurité restait inchangé et très élevé puisqu'il dépassait  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ . Par conséquent, le ratio on/off demeurait inférieur à 100. Il est à noter qu'un nombre important de photodétecteurs étaient également court-circuités, comme présenté en Tableau III-4.

Structure : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PC <sub>60</sub> BM/NiO/PEDOT:PSS	
Sensibilité ( $\text{A W}^{-1}$ ) $0.22 \pm 0.02$	Courant d'obscurité ( $\text{A cm}^{-2}$ ) $7.1 \times 10^{-6} \pm 5.3 \times 10^{-6}$
Ratio on/off $50 \pm 40$	Nombre d'OPDs fabriqués /court-circuités 40 / 8

Tableau III-4. Données statistiques sur les photodétecteurs possédant une couche interfaciale NiO.

L'origine de cet échec vient probablement du fait de la contamination de la surface du NiO par l'air, ce qui induit un changement important de son travail de sortie.[41] Cette contamination peut être due au procédé de fabrication, la couche de NiO étant exposée à la lumière et à l'air pendant la sérigraphie de l'électrode supérieure en salle blanche. Aussi, il n'est pas à exclure que le solvant de l'électrode supérieure (probablement un alcool ou de l'eau, données fabricant confidentielles) puisse attaquer la couche de NiO.

### 3.1.9. L'effet de la petite molécule TPBi

Face aux échecs successifs, nous avons également tenté d'utiliser la petite molécule TPBi, 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole), pour améliorer l'interface entre P3HT:PC<sub>60</sub>BM et l'électrode supérieure. Cette molécule est le rare exemple d'un matériau soluble dans des alcools (n-butanol ou ethanol).[42], [43] De plus elle possède une affinité électronique de  $-2.7 \text{ eV}$ , suffisamment faible pour bloquer l'injection d'électrons. La structure de la molécule ainsi que le diagramme énergétique sont présentés sur la Figure III-20

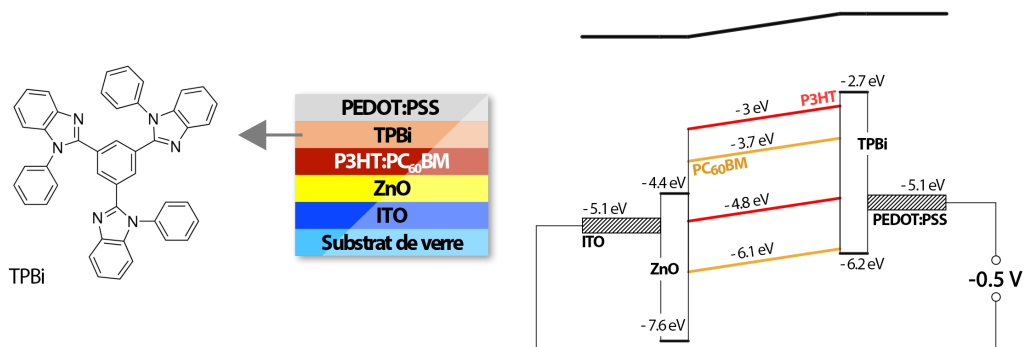


Figure III-20. Structure chimique du TPBi ainsi que le diagramme énergétique de la structure réalisée.

Une couche mince d'environ 20 nm fut déposée entre la couche active et l'électrode supérieure. Pour cela, une solution de  $0.05 \text{ mg mL}^{-1}$  dans l'éthanol fut préparée 24 heures à l'avance, agitée à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  puis spin-coatée à 500 rpm pendant 60 s (accélération 200 rpm). Contrairement à l'oxyde de nickel où une perte de sensibilité était observée, les dispositifs avec TPBi montrent des valeurs encourageantes ( $0.24 \pm 0.02 \text{ A W}^{-1}$ ) et une excellente répétabilité, comme présenté en Tableau III-5.

Structure : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PC <sub>60</sub> BM/TPBi/PEDOT:PSS	
Sensibilité ( $\text{A W}^{-1}$ ) $0.24 \pm 0.02$	Courant d'obscurité ( $\text{A cm}^{-2}$ ) $5.2 \times 10^{-6} \pm 3.3 \times 10^{-6}$
Ratio on/off $55 \pm 35$	Nombre d'OPDs fabriqués /court-circuités 40 / 0

Tableau III-5. Données statistiques sur les photodétecteurs possédant une couche interfaciale TPBi.

Aussi, une bonne mouillabilité de l'électrode PEDOT:PSS fut observée. Malheureusement, le courant d'obscurité à  $-2 \text{ V}$  ne fut pas amélioré et reste à son niveau élevé, supérieur à  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ .

### 3.1.10. Couche interfaciale ZnO. Cas de la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM

Nous avons vu que malgré un nombre important de couches étudiées : WO<sub>3</sub>, TCTA, TFB, NiO et TPBi nous n'avons pas pu diminuer le courant d'obscurité. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ces échecs successifs. L'hypothèse la plus probable est de dire que le courant d'obscurité ne provient pas de l'injection d'électrons à l'interface étudiée. Ce cas de figure remet en cause l'autre interface, celle entre l'électrode transparente ITO et P3HT:PC<sub>60</sub>BM, assurée par la présence de l'oxyde de zinc (ZnO). Cet oxyde, à part d'être une couche de transport d'électrons, est un excellent bloqueur de trous du fait de son potentiel d'ionisation supérieur à  $7.6 \text{ eV}$ . [41] Si le courant d'obscurité provient de l'injection de trous, cela revient donc à dire que la couche d'oxyde de zinc ne joue pas sa fonction de couche bloquante.

Deux types d'oxydes de zinc (ZnO) ont été utilisés dans mes travaux. Le cas des nanoparticules dispersées dans l'éthanol et spin-coatées fut rapidement abandonné du fait de



sa non-homogénéité sur la surface de l'ITO et des agrégats de nanoparticules observés sous microscopie optique. La deuxième type de dépôt était basé sur le procédé sol-gel (solution-gélification). Cette méthode permet de réaliser des couches minces d'oxydes métalliques à partir d'un précurseur en solution. Nous nous limiterons ici à dire qu'une succession de réactions de substitutions nucléophiles d'hydrolyse et de condensations résulte d'un film ZnO mince et homogène.[44] La concentration, le ratio de précurseurs ainsi que les méthodes de dépôt et de recuit influencent les propriétés du film.

En septembre 2014, Lin et al. ont reporté pour la première fois une possible non-couverture totale de la couche ZnO préparée par le procédé sol-gel.[45] Pour certaines concentrations de précurseurs, les « pics » d'ITO dépassait le film ZnO et entraînait en direct contact avec la couche active, ce qui provoquait au mieux un courant d'obscurité élevé ou dans le pire des cas un court-circuit du dispositif.

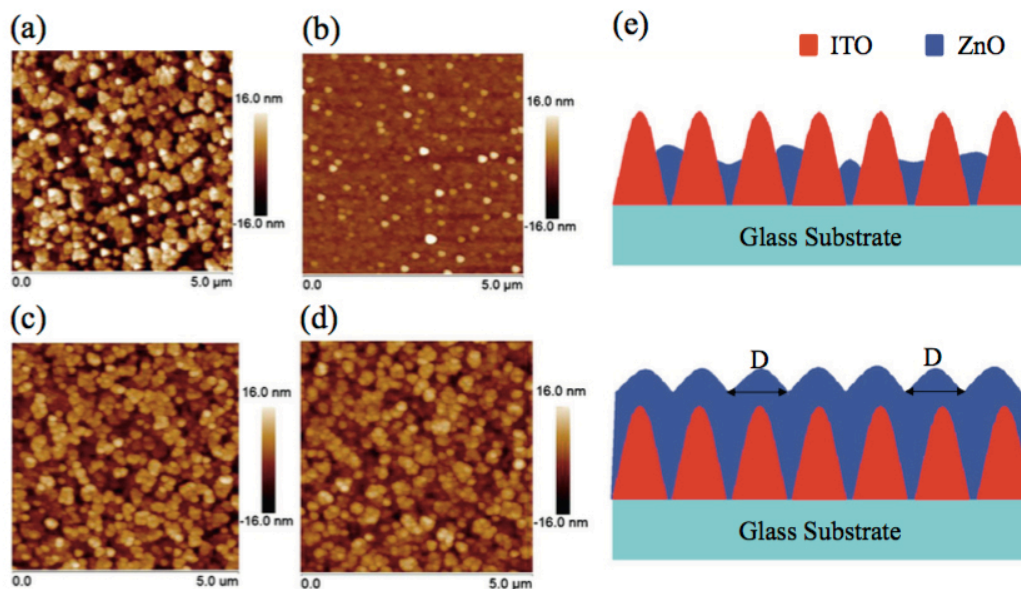


Tableau III-6. Les images AFM d'un film ZnO en sol-gel sur l'ITO à différentes concentrations de précurseur (acétate de zinc). A droite un dessin expliquant une possible non-couverture du ZnO sur l'ITO. Adapté de [45].

Afin de savoir si c'était aussi notre cas, nous avons déposé une couche plus épaisse de ZnO. Ceci peut être effectué en empilant (spin-coatant) plusieurs couches ZnO l'une sur l'autre.[46] Le dépôt d'une couche supplémentaire intervient après le recuit de la couche précédente. La relation entre l'épaisseur totale de la couche ZnO en fonction du nombre de couches spin-coatées est présenté sur la Figure III-21. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre tactile. On remarque qu'une seule couche ZnO a une épaisseur de 24 nm environ.

Cinq types de photodétecteurs ont été fabriqués afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur le courant d'obscurité et la sensibilité : sans ZnO et avec 1, 2, 3 et 4 couches ZnO déposées successivement. Les résultats sont présentés en Tableau III-7. On remarque que la sensibilité mesurée à -2 V ne change pas et reste élevée,  $0.22 \text{ A W}^{-1}$ .

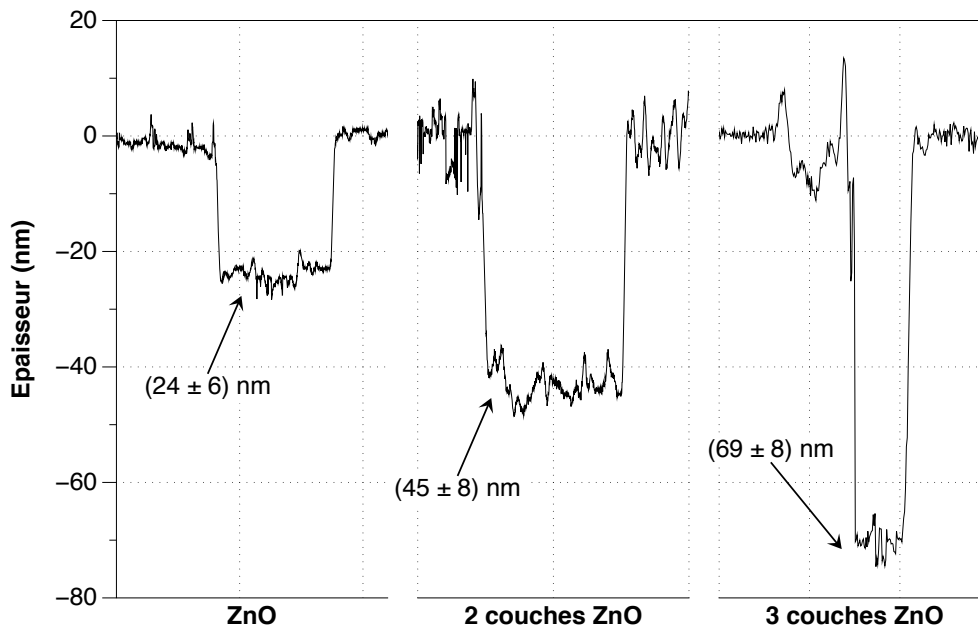


Figure III-21. L'épaisseur de la couche de transport d'électrons lors d'un dépôt multiple de couches ZnO par spin-coating.

Le courant d'obscurité à -2 V baisse de deux ordres de grandeur lorsque l'on augmente l'épaisseur de la couche ZnO. Il atteint une valeur moyenne de  $9 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  pour 4 couches ZnO. Cette valeur a diminué mais reste cependant élevée.

Nombre de couches ZnO	0	1	2	3	4
Nombre de photodétecteurs fabriqués / court-circuités	16 / 16	16 / 0	16 / 0	16 / 0	16 / 0
Sensibilité ( $\text{A W}^{-1}$ )	-	$0.22 \pm 0.03$	$0.21 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.04$
Courant d'obscurité moyen ( $\text{A cm}^{-2}$ )	-	$\approx 3.3 \times 10^{-5}$	$\approx 1.7 \times 10^{-5}$	$\approx 6.8 \times 10^{-7}$	$\approx 9.0 \times 10^{-7}$

Tableau III-7. La sensibilité et le courant d'obscurité pour les photodétecteurs ayant de 0 à 5 couches d'oxyde de zinc déposé l'une sur l'autre.

De plus, un dépôt successif de 4 couches de ZnO augmente la résistance interne de la photodiode, comme cela peut être visible sur la Figure III-22, le courant direct du photodétecteur en étant largement affecté.

Dans les sections suivantes on étudiera la même structure en remplaçant le polymère P3HT par le polymère industriel ISORG1. On fera également varier le nombre de couches ZnO déposées. Nous allons voir que le fait d'utiliser la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM résulte d'une amélioration de courant d'obscurité remarquable, puisque le ratio on/off moyen passe de 750 à 167000 lorsque l'on passe d'une seule à deux couches ZnO. Cela implique que le courant d'obscurité n'est pas seulement une histoire d'une ou de deux couches bloquantes mais aussi est dépendant du polymère donneur d'électrons. Nous allons également voir que l'accepteur d'électrons joue un rôle important.

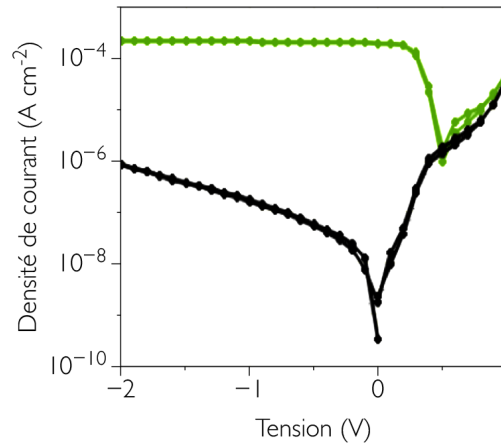


Figure III-22. Caractéristiques I-V d'un photodétecteurs ayant 4 couches ZnO. On remarque le courant direct de la photodiode qui est détérioré.

### 3.2. Le courant d'obscurité dans la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM

Dans la section précédente, nous avons vu que les photodétecteurs ayant une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM présentaient un courant d'obscurité élevé et ceci malgré un nombre importants de couches interfaciales ou bloquantes. L'étude réalisée dans cette section sur le polymère ISORG1 nous permettra de trouver une pièce manquante dans la compréhension des mécanismes qui sont à l'origine d'un courant d'obscurité élevé.

#### 3.2.1. Généralités sur le polymère ISORG

La structure chimique du polymère ISORG1 est inconnue et confidentielle. Il s'agit d'un polymère amorphe, soluble dans des solvants « verts » c'est-à-dire dans les solvants ayant une toxicité ou dangerosité relativement « faibles » ce qui permet de l'utiliser dans un procédé industriel. La Figure III-23 présente un spectre d'absorption de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM. On remarque deux pics caractéristiques du polymère ISORG1 vers 590 et 635 nm.

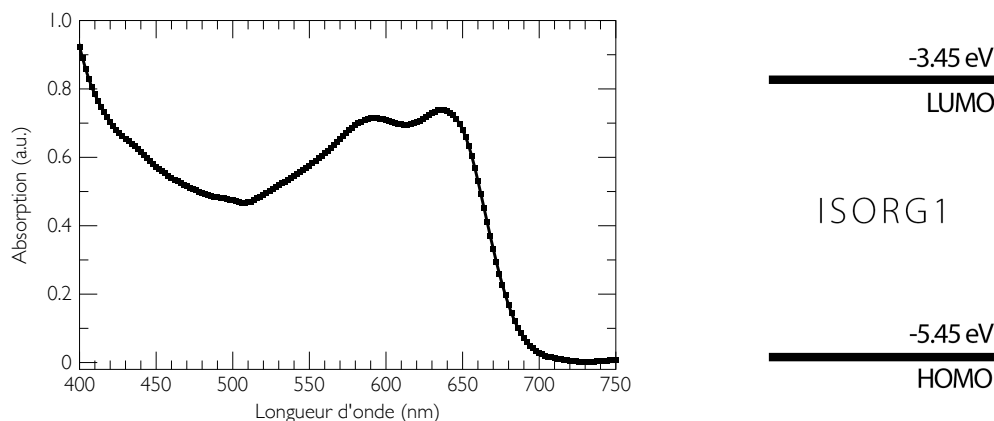


Figure III-23. Spectre d'absorption d'une couche mince ISORG1:PC<sub>60</sub>BM mesuré au laboratoire et les niveaux LUMO et HOMO du polymère ISORG1 (données fournisseur).

Une couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM nécessite un recuit après le spin-coating et un traitement SAM, expliqué dans les sections précédentes, avant le dépôt par sérigraphie de l'électrode supérieure. Les détails sur le dépôt de la couche active sont confidentiels.

### 3.2.2. L'effet de la couche d'oxyde de zinc (ZnO).

Le diagramme énergétique des photodétecteurs fabriqués est présenté sur la Figure III-24. Un photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM ayant une seule couche active ZnO présente une sensibilité moyenne de 0.24 A W<sup>-1</sup> et un courant d'obscurité moyen de 3 × 10<sup>-7</sup> A cm<sup>-2</sup>. Ces valeurs sont meilleures que dans le cas de P3HT:PC<sub>60</sub>BM, et reproductibles puisque la couche active est épaisse (450 nm) ce qui limite les risques de court-circuits.

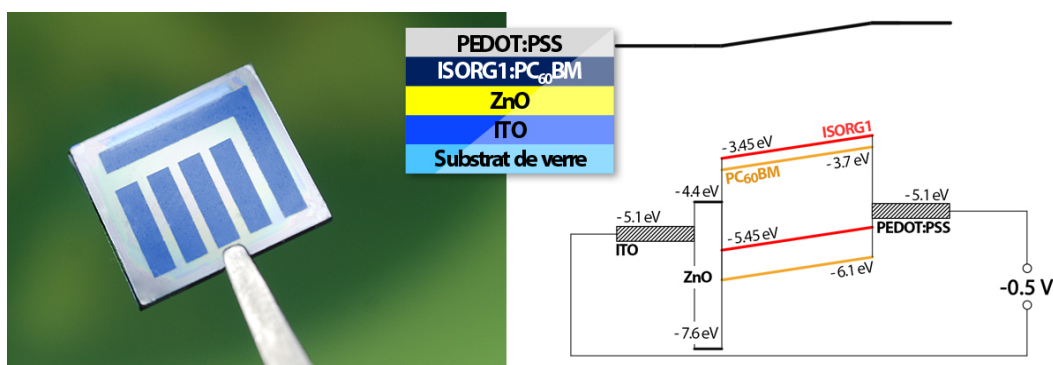


Figure III-24. Le diagramme énergétique d'un photodétecteur ayant une couche interfaciale ZnO et un polymère ISORG1 au sein de la couche active.

Lorsque l'on dépose la couche active sur deux couches ZnO consécutives, on remarque une amélioration importante des performances puisque le courant d'obscurité moyen chute à 2.5 × 10<sup>-9</sup> A cm<sup>-2</sup>. Un exemple d'une caractéristique tension-courant pour le polymère ISORG1 est présenté sur la Figure III-25. Ce faible courant d'obscurité à -2 V prouve qu'une seule couche ZnO ne permet pas de bloquer l'injection de trous à l'interface entre l'électrode transparente et la couche active. Cela est probablement dû au fait qu'une seule couche ZnO ne couvre pas entièrement l'électrode transparente.

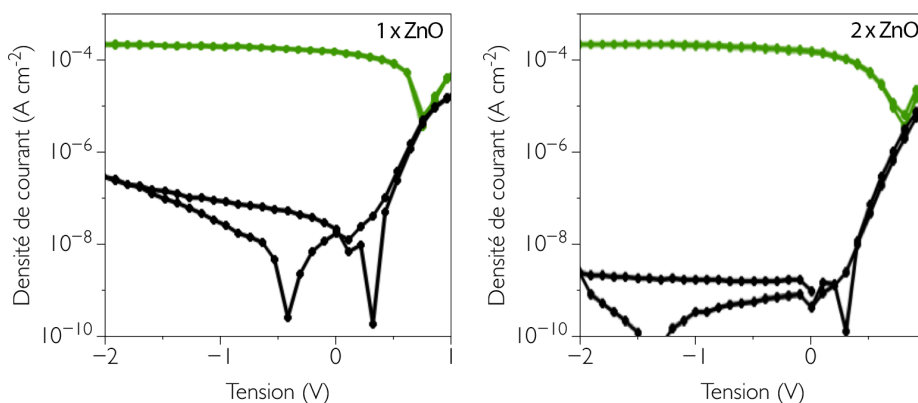


Figure III-25. Caractéristique I-V d'un photodétecteur ayant une couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM et une ou deux couches consécutives d'oxyde de zinc. L'éclairage énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

La raison pour laquelle les deux couches d'oxyde de zinc bloquent efficacement le courant d'obscurité pour le photodétecteur ISORG1 mais de façon modeste pour le photodétecteur P3HT vient de la différence entre les niveaux HOMO de ces deux polymères. En effet, la bande HOMO du polymère ISORG1 se situe à -5.45 eV, ce qui résulte d'une barrière énergétique de 0.35 eV à l'interface par rapport à l'ITO (travail de sortie 5.1 eV). Dans le cas du polymère P3HT, cette barrière est de seulement 0.1 eV, ce qui augmente la probabilité qu'un trou puisse la franchir (et franchir donc la couche ZnO dont les propriétés bloquantes peuvent être remises en question). Afin de concevoir un photodétecteur performant, on cherchera donc à garder la barrière énergétique entre le travail de sortie de l'électrode et la bande HOMO du polymère la plus haute possible.

Par analogie, on peut parler d'une barrière similaire à l'interface entre l'électrode supérieure et la LUMO de l'accepteur d'électrons. Cette barrière dans le cas des polymères ISORG1 et P3HT mixés avec le PC<sub>60</sub>BM est de 1.4 eV puisque le travail de sortie du PEDOT:PSS est de 5.1 eV, et l'affinité électronique du PC<sub>60</sub>BM se situe à -3.7 eV. Ce point explique pourquoi l'ajout d'une couche bloquante à cette interface (WO<sub>3</sub>, TCTA, TFB, NiO), n'a jamais été concluant. La barrière déjà existante, entre PC<sub>60</sub>BM et PEDOT:PSS, est largement suffisante pour bloquer le passage d'électrons injectés pas l'électrode supérieure et la majorité d'électrons contribuant au courant d'obscurité venait en effet de l'autre barrière quasi inexistante entre l'électrode transparente ITO et la bande HOMO du donneur.

### 3.2.3. Couche interfaciale PEIE et son effet à différentes concentrations

Nous avons vu qu'il était important de diminuer le travail de sortie de l'ITO de façon à augmenter la barrière d'injection des trous en polarisation inverse. L'utilisation du ZnO n'est pas optimale, notamment en termes de résultats mais aussi pour le procédé industriel. Nous avons donc poursuivi cette étude en nous basant sur l'article de Zhou et al. Publié en 2012. Ils ont reporté un moyen « universel » d'abaisser le travail de sortie d'une électrode en utilisant un modificateur de surface.[47] On note ici qu'il existe une étude plus ancienne sur ce modificateur, menée par T. Xiong et al. en 2008, elle est cependant beaucoup moins citée.[48]

L'astuce consiste à utiliser un polymère contenant des groupes amines primaires, secondaires et tertiaires qui sont physiquement adsorbés par la surface de l'ITO. Les deux matériaux étudiés furent PEIE (polyéthylèneimine ethoxylated) et PEI (branched polyéthylèneimine) dont les structures chimiques sont présentées sur la Figure III-26. Il s'agit de deux polymères isolants solubles dans l'eau et déposés par spin-coating (5000 rpm, 60 s) pour former une couche extrêmement mince, de l'ordre de 1 à 10 nm maximum.

La réduction du travail de sortie de l'ITO est attribuée à la fois au dipôle électrique moléculaire et intrinsèque associé aux groupes amines neutres et à l'interaction de ces groupes avec la surface du semi-conducteur (d'où le terme modificateur de surface). Ces deux matériaux peuvent être donc une excellente alternative à l'oxyde de zinc (ZnO) puisque non seulement on élimine une couche bloquante mais aussi on abaisse le travail de sortie de l'électrode ITO.

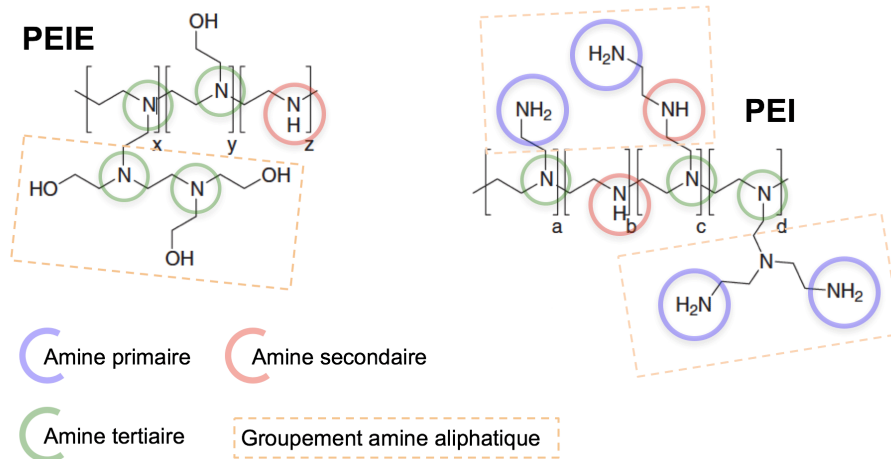


Figure III-26. Structures chimiques de PEIE et PEI.

La Figure III-27 présente la relation entre le travail de sortie d'une électrode ITO modifiée par le PEIE et la concentration du modificateur de surface dans l'eau lors du spin-coating. On remarque qu'il est possible de diminuer le travail de sortie de l'ITO de 5.1 à 4.1 eV. On note que la couche PEIE nécessite un recuit de 10 min à 100 °C afin d'éliminer le solvant utilisé (eau déionisée). Par conséquent, cette couche peut être utilisée sur des substrats flexibles.

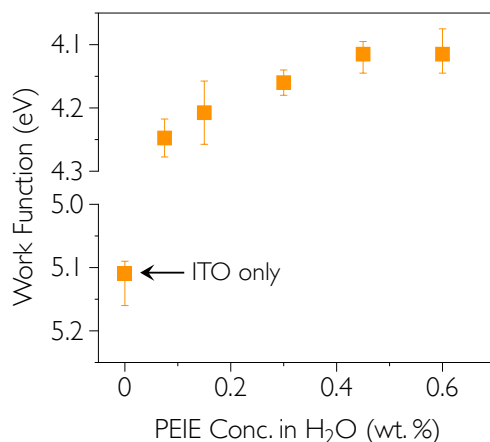


Figure III-27. Travail de sortie de l'ITO en fonction de la concentration du PEIE dans l'eau lors du dépôt par spin-coating. Données mesurées par sonde de Kelvin au laboratoire.

Avoir une électrode avec le travail de sortie 4.1 eV et la bande HOMO du polymère ISORG1 à 5.45 eV résulte d'une barrière à l'injection de trous à l'interface de 1.35 eV. Par conséquent, cela devrait se répercuter directement sur le courant d'obscurité. Pour vérifier cela, nous avons réalisé une série de photodétecteurs avec des couches PEIE spin-coatées à différentes concentrations dans l'eau, donc pour les électrodes transparentes ayant un travail de sortie de 5.1 eV à 4.1 eV. Les résultats sont présentés en Figure III-28. On remarque que lorsque la concentration du PEIE augmente, le travail de l'électrode baisse et la barrière à l'injection de trous augmente, ce qui résulte d'un courant d'obscurité de plus en plus bas.

En particulier, un courant moyen de l'ordre de  $800 \text{ pA cm}^{-2}$ , est observé pour la plus forte concentration du PEIE, ce qui est un excellent résultat. La sensibilité à  $-2 \text{ V}$  pour les 6 concentrations ne varie pas et est égale à  $0.21 \text{ A W}^{-1}$ . On s'aperçoit également qu'à de fortes concentrations du PEIE le courant direct de la photodiode est de plus en plus bloqué, ceci est dû à la fois à la nature isolante de la couche PEIE et à l'épaisseur importante de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM.

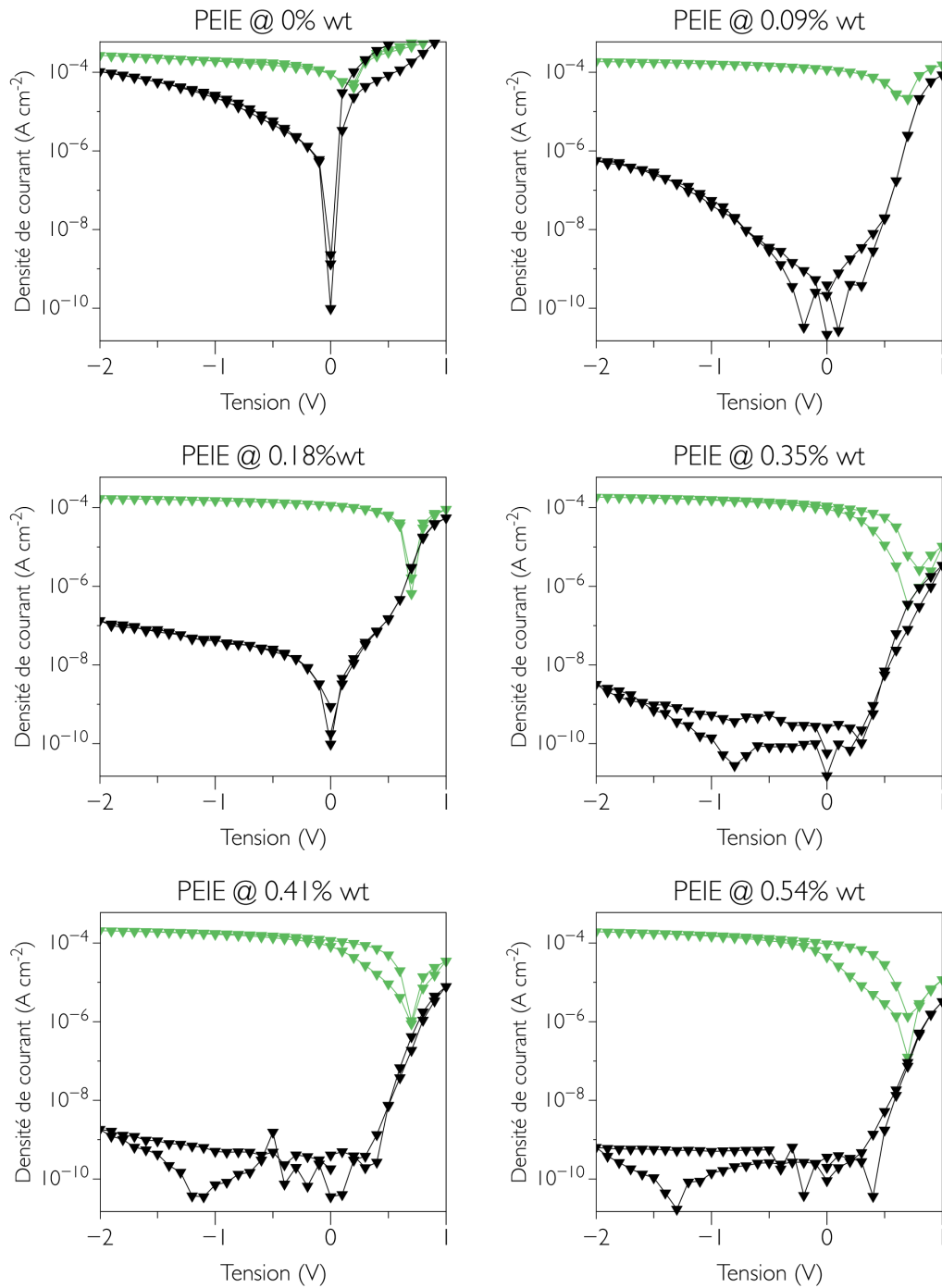


Figure III-28. Caractéristiques tension-courant pour un photodétecteur possédant une couche interfaciale PEIE déposée à différentes concentrations dans l'eau deionisée. La couche active est ISORG1:PC<sub>60</sub>BM.

Ces résultats confirment le raisonnement présenté précédemment sur l'importance de barrières énergétiques aux interfaces de la couche active. Premièrement, aucune couche bloquante ou interfaciale n'est nécessaire sur l'interface entre la couche active et PEDOT:PSS, et deuxièmement, l'interface entre l'ITO et la couche active, une fois optimisée, permet à elle seule de diminuer le courant d'obscurité de 5 ordres de grandeur.

### 3.3. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons vu, à travers plusieurs structures et différents matériaux utilisés, que le courant d'obscurité dans les photodétecteurs organiques polarisés à une tension négative (dans notre cas -2 V) provient de l'injection d'électrons ou de trous par les électrode utilisées. Une injection de trous est possible quand la barrière entre le travail de sortie de l'électrode transparente et le niveau HOMO du donneur est faible. Quant à l'injection d'électrons, on parlera d'une faible barrière énergétique entre le travail de sortie de l'électrode supérieure et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons. Afin de minimiser le courant d'obscurité, qui peut être vu comme la superposition de ces deux injections, il faut choisir les matériaux en fonction de leurs niveaux énergétiques (travail de sortie, affinité électronique, potentiel d'ionisation) afin de maintenir ces deux barrières les plus élevées possibles.

### 3.4. Bibliographie

- [1] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, "P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, Aug. 2011.
- [2] A. Falco, L. Cinà, G. Scarpa, P. Lugli, and A. Abdellah, "Fully-sprayed and flexible organic photodiodes with transparent carbon nanotube electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10593–10601, 2014.
- [3] A. Grimoldi, L. Colella, L. La Monaca, G. Azzellino, M. Caironi, C. Bertarelli, D. Natali, and M. Sampietro, "Inkjet printed polymeric electron blocking and surface energy modifying layer for low dark current organic photodetectors," *Org. Electron.*, vol. 36, pp. 29–34, 2016.
- [4] T. N. Ng, W. S. Wong, M. L. Chabinye, S. Sambandan, and R. A. Street, "Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, pp. 1–4, 2008.
- [5] A. Armin, R. D. Jansen-van Vuuren, N. Kopidakis, P. L. Burn, and P. Meredith, "Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6343, 2015.
- [6] I. K. Kim, X. Li, M. Ullah, P. E. Shaw, R. Wawrzinek, E. B. Namdas, and S. C. Lo, "High-Performance, Fullerene-Free Organic Photodiodes Based on a Solution-Processable Indigo," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6390–6395, 2015.
- [7] G. Azzellino, A. Grimoldi, M. Binda, M. Caironi, D. Natali, and M. Sampietro, "Fully inkjet-printed organic photodetectors with high quantum yield," *Adv. Mater.*, vol. 25,



- no. 47, pp. 6829–6833, 2013.
- [8] A. Armin, M. Hambsch, I. K. Kim, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, “Thick junction broadband organic photodiodes,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 932, no. 6, pp. 924–932, 2014.
- [9] A. Pierre, I. Deckman, P. B. Lechêne, and A. C. Arias, “High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, Sep. 2015.
- [10] H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, “Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 5994, 2012.
- [11] S. Yoo, J. Lee, D. Han, and H. Kim, *Large Area and Flexible Electronics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 447, 2015.
- [12] M. Knupfer, “Exciton binding energies in organic semiconductors,” *Appl. Phys. A*, vol. 77, no. 5, pp. 623–626, Oct. 2003.
- [13] X. Gong, M. Tong, F. G. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 20, pp. 2272–2277, May 2011.
- [14] Y. Yuan and T. R. Lee, “Contact Angle and Wetting Properties,” in *Surface Science Techniques*, S. B. Heidelberg, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 3–34.
- [15] T. Nyberg, “An alternative method to build organic photodiodes,” *Synth. Met.*, vol. 140, no. 2–3, pp. 281–286, 2004.
- [16] D. Baierl, B. Fabel, P. Gabos, L. Pancheri, P. Lugli, and G. Scarpa, “Solution-processable inverted organic photodetectors using oxygen plasma treatment,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 7, pp. 1199–1206, 2010.
- [17] Y. S. Hsiao, C. P. Chen, C. H. Chao, and W. T. Whang, “All-solution-processed inverted polymer solar cells on granular surface-nickelized polyimide,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 551–561, 2009.
- [18] Y. Sun, A. Ng, M. K. Fung, A. M. C. Ng, A. B. Djurišić, and W. K. Chan, “Optimization of transparent electrode processing conditions for bulk heterojunction solar cells,” *J. Photonics Energy*, vol. 2, no. 1, p. 21005, Mar. 2012.
- [19] M. E. Roberts, S. C. B. Mannsfeld, R. M. Stoltenberg, and Z. Bao, “Flexible, plastic transistor-based chemical sensors,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 3, pp. 377–383, 2009.
- [20] W. Wang, M. A. Ruderer, E. Metwalli, S. Guo, E. M. Herzig, J. Perlich, and P. Müller-Buschbaum, “Effect of methanol addition on the resistivity and morphology of PEDOT:PSS layers on top of carbon nanotubes for use as flexible electrodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 16, pp. 8789–8797, 2015.
- [21] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch, and J. Luther, “Organic solar cells using inverted layer sequence,” *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 298–300, 2005.
- [22] B. Lim, J. Jo, S.-I. Na, J. Kim, S.-S. Kim, and D.-Y. Kim, “A morphology controller for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20,

- no. 48, p. 10919, 2010.
- [23] S. R. Dupont, E. Voroshazi, D. Nordlund, K. Vandewal, and R. H. Dauskardt, "Controlling interdiffusion, interfacial composition, and adhesion in polymer solar cells," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 7, pp. 1–8, 2014.
- [24] D. S. Germack, C. K. Chan, R. J. Kline, D. A. Fischer, D. J. Gundlach, M. F. Toney, L. J. Richter, and D. M. DeLongchamp, "Interfacial Segregation in Polymer/Fullerene Blend Films for Photovoltaic Devices," *Macromolecules*, vol. 43, no. 8, pp. 3828–3836, Apr. 2010.
- [25] L. M. Chen, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, "Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1434–1449, 2009.
- [26] S. S. Van Bavel, M. Bärenklau, G. De With, H. Hoppe, and J. Loos, "P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Impact of blend composition and 3D morphology on device performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 1458–1463, 2010.
- [27] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and T. P. Russell, "P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 561–567, Feb. 2011.
- [28] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, "Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 579–583, Apr. 2005.
- [29] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 158–164, Feb. 2008.
- [30] S. Hu, O. Dyck, H. Chen, Y. Hsiao, B. Hu, G. Duscher, M. Dadmun, and B. Khomami, "The impact of selective solvents on the evolution of structure and function in solvent annealed organic photovoltaics," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 53, pp. 27931–27938, 2014.
- [31] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, and C. J. Brabec, "Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 100, pp. 138–146, 2012.
- [32] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, "Solvent annealing effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 10, pp. 1636–1644, 2007.
- [33] E. Verploegen, C. E. Miller, K. Schmidt, Z. Bao, and M. F. Toney, "Manipulating the morphology of P3HT-PCBM bulk heterojunction blends with solvent vapor annealing," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 3923–3931, 2012.
- [34] H.-C. Liao, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, M.-H. Jao, K.-Y. Tien, C.-M. Chuang, C.-Y. Chen, C.-J. Su, U.-S. Jeng, Y.-F. Chen, and W.-F. Su, "Insights into solvent vapor annealing on the performance of bulk heterojunction solar cells by a quantitative nanomorphology study," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 12, p. 6246, 2014.
- [35] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, and N. Serdar Sariciftci, "Effect of

- annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties,” *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 679–682, 2006.
- [36] P. E. Keivanidis, P. K. H. Ho, R. H. Friend, and N. C. Greenham, “The dependence of device dark current on the active-layer morphology of solution-processed organic photodetectors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 22, pp. 3895–3903, 2010.
- [37] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, “Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 251–256, 2014.
- [38] R. Jin, P. a Levermore, J. Huang, X. Wang, D. D. C. Bradley, and J. C. deMello, “On the use and influence of electron-blocking interlayers in polymer light-emitting diodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 18, pp. 3455–3462, 2009.
- [39] P. E. Keivanidis, S. H. Khong, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, “All-solution based device engineering of multilayer polymeric photodiodes: Minimizing dark current,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 17, pp. 10–13, 2009.
- [40] G. Sarasqueta, K. R. Choudhury, J. Subbiah, and F. So, “Organic and inorganic blocking layers for solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 167–171, 2011.
- [41] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. So, “Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, pp. 24202–24212, 2012.
- [42] J.-D. You, S.-R. Tseng, H.-F. Meng, F.-W. Yen, I.-F. Lin, and S.-F. Horng, “All-solution-processed blue small molecular organic light-emitting diodes with multilayer device structure,” *Org. Electron.*, vol. 10, no. 8, pp. 1610–1614, 2009.
- [43] L. C. Ko, T. Y. Liu, C. Y. Chen, C. L. Yeh, S. R. Tseng, Y. C. Chao, H. F. Meng, S. C. Lo, P. L. Burn, and S. F. Horng, “Multi-layer organic light-emitting diodes processed from solution using phosphorescent dendrimers in a polymer host,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 6, pp. 1005–1009, 2010.
- [44] L. Znaidi, “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, 2010.
- [45] R. Lin, M. Miwa, M. Wright, and A. Uddin, “Optimisation of the sol-gel derived ZnO buffer layer for inverted structure bulk heterojunction organic solar cells using a low band gap polymer,” *Thin Solid Films*, vol. 566, pp. 99–107, 2014.
- [46] C. Jiang, R. R. Lunt, P. M. Duxbury, and P. P. Zhang, “High-performance inverted solar cells with a controlled ZnO buffer layer,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 7, p. 3604, 2014.
- [47] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, “A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics,” *Science*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–32, Apr. 2012.
- [48] T. Xiong, F. Wang, X. Qiao, and D. Ma, “A soluble nonionic surfactant as electron injection material for high-efficiency inverted bottom-emission organic light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 12, pp. 2006–2009, 2008.



# **Chapitre IV**

Photodétecteurs organiques  
à l'état de l'art

## Table des matières

<b>CHAPITRE IV. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES A L'ETAT DE L'ART .....</b>	<b>125</b>
4.1. CHOIX DE MATERIAUX ET OPTIMISATION .....	125
4.1.1. Choix du polymère PCDTBT en tant que donneur d'électrons.....	125
4.1.2. Choix du PC <sub>60</sub> BM en tant qu'accepteur d'électrons .....	127
4.1.3. Choix des électrodes et couches interfaciales – Structure complète.....	127
4.1.4. Fabrication. Optimisation de la couche active.....	128
4.2. PERFORMANCES OPTOELECTRONIQUES DANS LE CAS DU PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM.....	130
4.2.1. Caractéristiques en courant-tension, et courant d'obscurité.....	130
4.2.2. Efficacité quantique et sensibilité .....	132
4.2.3. Mesures de linéarité .....	133
4.2.4. Mesures de temps de réponse .....	134
4.2.5. Fréquence de coupure .....	137
4.2.6. Défectivité spécifique et mesures de bruit.....	139
4.3. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES SUR DES SUBSTRATS FLEXIBLES .....	141
4.3.1. Etapes de fabrication.....	141
4.3.2. Performances optoélectroniques.....	142
4.4. ÉTAT DE L'ART DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....	143
4.5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	144
4.6. BIBLIOGRAPHIE .....	144

## Chapitre IV. Photodétecteurs organiques à l'état de l'art

Le travail présenté dans ce chapitre consiste à optimiser la couche active et les procédés de fabrication afin de minimiser le courant d'obscurité et maximiser le photocourant. Il s'agit de mettre en œuvre les résultats du chapitre précédent pour obtenir par voie liquide un photodétecteur organique à l'état de l'art.

### 4.1. Choix de matériaux et optimisation

#### 4.1.1. Choix du polymère PCDTBT en tant que donneur d'électrons

Pour l'application photodétecteur, nous avons cherché un polymère avec une bande HOMO la plus profonde possible et en dessous du seuil d'oxydation à l'air qui est de -5.27 eV.[1] En effet, en deçà de ce potentiel, le polymère s'oxyde spontanément à l'air ambiant (c'est l'une des raisons pour laquelle le polymère P3HT ayant sa bande HOMO à -4.8 eV n'est pas stable à l'air). Le critère de choix du niveau de la bande LUMO du donneur consiste à garder un gap d'au moins 0.1 eV par rapport au niveau LUMO de l'accepteur, afin de faciliter le transfert et la dissociation de charges vers un matériau de plus forte affinité électronique (vers l'accepteur d'électrons).[2], [3] Nous avons choisi parmi les polymères « photovoltaïques » présentant de hauts rendements afin de s'assurer qu'une bonne sensibilité puisse être atteinte dans le mode photodétecteur. Dans la littérature, on trouve de nombreux polymères qui présentent de forts rendements de conversion photovoltaïque. Le Tableau IV-1 en répertorie seulement une quarantaine.

Dans cette liste, un polymère à gap intermédiaire (1.8 eV) se distingue par son niveau HOMO profond de -5.5 eV. Il s'agit du PCDTBT soit poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole] ou plus simplement poly(2,7-carbazole-alt-4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole). Ce polymère a été synthétisé pour la première fois par Leclerc,[4] et est un excellent candidat dans les systèmes photovoltaïques puisque les rendements proches de 7% et l'efficacité quantique interne proche de 100% ont été atteints.[5], [6] La structure chimique de ce polymère est présentée sur la Figure IV-1.

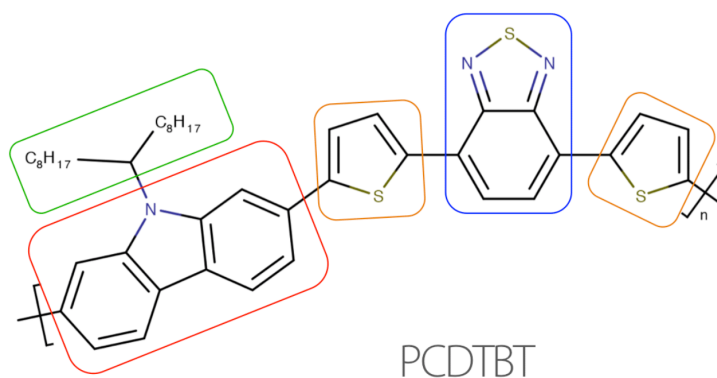


Figure IV-1. Structure chimique du PCDTBT avec ses unités élémentaires: chaîne alkyle (en vert), thiophènes (en orange), carbazole (en rouge) et benzothiadiazole (en blue).

Polymer	Eg(opt) (eV)	HOMO/LUMO (eV/eV)
PTDPP	1.30	-5.17/- 3.16
PFDPP	1.77	-5.43/- 3.67
PCPDTDPP	1.39	-5.25/- 3.74
PPDTPDPP	1.40	-5.10/- 3.40
PPPDPP	1.53	-5.35/- 3.53
PDPP	1.24	-5.29/- 3.99
PCZDPP	1.57	-5.44/- 3.92
PFGeDPP	1.63	-5.38/- 3.70
PTPDDPP	1.13	-4.90/- 3.63
PBDTDP	1.43	-5.15/- 3.69

Polymer	Eg(opt) (eV)	HOMO/LUMO (eV/eV)
PCPDTBT	1.40	-5.30/- 3.57
PSBTBT	1.37	N.A.
PDTPBT	1.43	-4.81/- 3.08
PFDTBT	N.A.	N.A.
PFSIDTBT	1.86	-5.70/- 3.81
PCDTBT	1.88	-5.50/- 3.60
PDTPTBT	1.46	-5.00/- 3.43
PCPDTDTBT	1.55	N.A.
PBDTDTBT	1.75	-5.31/- 3.44
PSIDTBT	1.53	-4.99/- 3.17

Polymer	Eg(opt) (eV)	HOMO/LUMO (eV/eV)
PBDTTT-E	1.77	-5.01/- 3.24
PBDTTT-S	1.63	-5.12/- 3.49

Polymer	Eg(opt) (eV)	HOMO/LUMO (eV/eV)
PBDT	2.13	-5.16/- 2.67
PBDTE	2.03	-5.07/- 2.86
PBDTT	2.06	-5.05/- 2.69
PBDTT-E	1.97	-4.56/- 2.66
PBDTPZ	1.63	-4.78/- 3.28
PBDTBT	1.70	-5.10/-3.19
PBDTTPZ	1.05	-4.65/- 3.46
PBDTBS	1.52	-4.88/- 3.33
PBDTTT-C	1.61	-5.12/- 3.35
PBDTTT-CF	1.60	-5.22/- 3.45
PBDTTT-EF	1.63	-5.12/- 3.13
PBDTTTPD	1.73	-5.40/N.A.
PBDTFTAZ	2.0	-5.36/- 3.05
PBDTDTffBT	1.70	-5.54/- 3.33
PBDTTT-C-T	1.58	-5.11/- 3.25

Tableau IV-1. Exemples de polymères photovoltaïques reportés dans la littérature avec leurs niveaux HOMO et LUMO. Adapté de [7].

Une bonne stabilité de ce matériau a été également reportée.[6], [8] Par exemple, dans les dispositifs photovoltaïques contenant le PCDTBT, il a été estimé une durée de vie supérieure à 7 ans.[9] Ceci est d'autant plus important qu'une partie du procédé de fabrication (la sérigraphie) s'effectue à l'air et la couche active voit la lumière et l'oxygène, ce qui pourrait provoquer une photo-oxydation.[8], [10] Nous reviendrons sur cet aspect de stabilité dans la section suivante et dans le chapitre V.

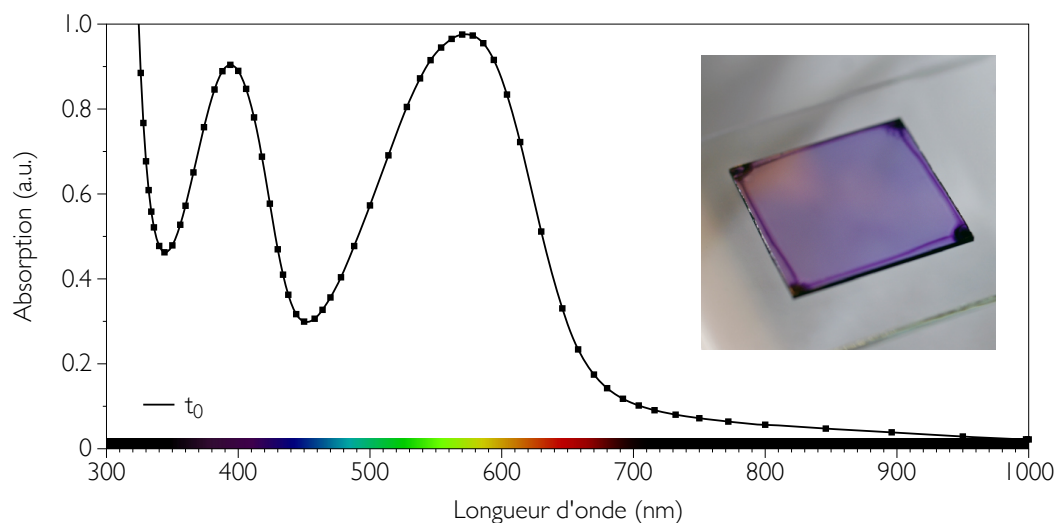


Figure IV-2. Spectre d'absorption d'un film pur du PCDTBT.



Le PCDTBT présente un large spectre d'absorption comme présenté sur la Figure IV-2. Une couche mince d'un film PCDTBT paraît violet. La bande vers 400 nm est attribuée au carbazole qui est une unité riche en électrons et la bande vers 580 nm est associée au 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole qui est une unité pauvre en électrons.[11] L'existence de cette seconde unité pauvre en électrons dans la chaîne principale du polymère permet d'obtenir une faible largeur de bande interdite (environ 1.8 eV). L'axe de conjugaison pour le PCDTBT traverse les ponts phényles.

#### 4.1.2. Choix du PC<sub>60</sub>BM en tant qu'accepteur d'électrons

Pour les applications photovoltaïques, le PCDTBT est généralement mélangé avec du [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC<sub>70</sub>BM) en tant qu'accepteur d'électrons.[6] La structure chimique du PC<sub>70</sub>BM est présentée dans le chapitre I. Le PC<sub>70</sub>BM, contrairement au PC<sub>60</sub>BM, présente une bande d'absorption entre 400 et 500 nm qui se situe dans le creux d'absorption du PCDTBT. Il contribue ainsi au photo-courant ce qui augmente par conséquent le rendement photovoltaïque de la cellule.[6] Dans le cas de notre application, les photons à détecter se situent dans le vert. L'utilisation du PC<sub>70</sub>BM n'est donc pas justifiée. De plus, le PC<sub>60</sub>BM remplit aussi mieux les critères liés à la minimisation du courant d'obscurité. En effet, il possède une affinité électronique plus faible, de 0.2 eV, que le PC<sub>70</sub>BM,[12] ce qui augmente la barrière à l'injection d'électrons du côté de l'électrode PEDOT:PSS et donc réduit le courant d'obscurité. Enfin, il est à noter que ce choix satisfait aussi un critère économique car la différence de prix pour ces deux accepteurs est flagrante, de l'ordre de 500-800€ par gramme et pour une pureté similaire (les prix ont été consultés pour deux fabricants: *Sigma Aldrich* et *Ossila*). Dans les sections suivantes nous allons voir que le courant d'obscurité est systématiquement plus élevé pour PC<sub>70</sub>BM que pour le PC<sub>60</sub>BM, la barrière d'injection étant moins importante.

#### 4.1.3. Choix des électrodes et couches interfaciales – Structure complète

Les matériaux de la couche active ont été choisis par rapport aux travaux de sortie des électrodes utilisées: ITO/PEIE avec 4.1 eV et PEDOT:PSS avec 5.1 eV.

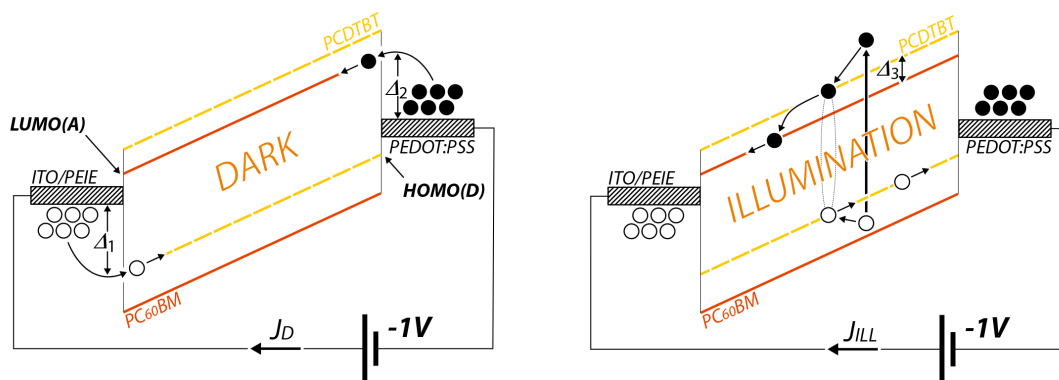


Figure IV-3. Diagramme énergétique du photodétecteur organique ayant une couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. Deux situations sont présentées: dans l'obscurité et sous illumination.

On gardera donc ces électrodes en optimisant uniquement l'interface PEIE par rapport au courant d'obscurité dans les dispositifs contenant la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. La structure complète fabriquée à de nombreuses reprises dans notre laboratoire fut verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM/PEDOT:PSS. Le diagramme énergétique de cette structure, illustrant le courant d'obscurité par l'injection de charges, et l'effet photovoltaïque sous illumination, est présenté sur la Figure IV-3.

#### 4.1.4. Fabrication. Optimisation de la couche active

Le couple PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM permet d'obtenir une hétérojonction volumique performante assurant une tension de circuit-ouvert importante (0.8 V) et un transfert d'électron efficace à -2 V.

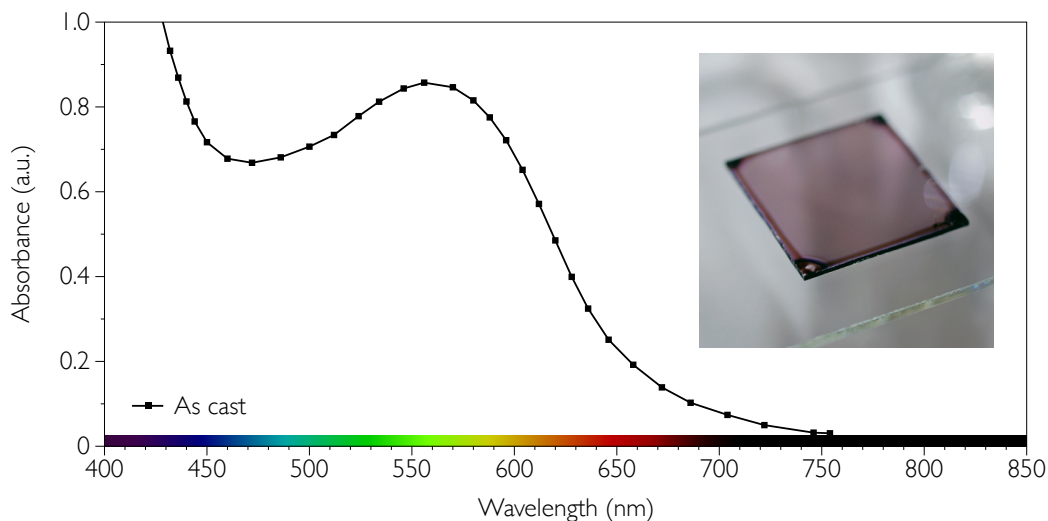


Figure IV-4. Spectre d'absorption d'un film PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

Il est à noter que pour atteindre une morphologie optimale de la couche active et des performances à l'état de l'art, nous n'avons utilisé ni recuit de la couche active après le dépôt, ni additifs. Des observations similaires ont été reportées dans le cas de cellules photovoltaïques.[5], [6] Ceci rend le dépôt de la couche active extrêmement simple et rapide. Pour finir, nous n'avons eu recours à aucun traitement de la couche active (comme la SAM) pour l'impression de l'électrode supérieure.

Le spectre d'absorption d'un film de PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM pour une épaisseur de 220 nm est présenté sur la Figure IV-4. Nous remarquons une bonne absorption de photons verts et jaunes avec un maximum vers 570 nm. Il est à noter que l'absorption chute de plus de 50% pour des longueurs d'ondes de 625 nm. Il en résulte qu'en faisant le process sous lumière rouge, nous limitons les risques de photo-oxydation. Ainsi, l'étape de sérigraphie de l'électrode supérieure en salle blanche a été faite avec un éclairage rouge 636 nm de faible intensité (< 50 lumens), comme présenté sur la Figure IV-5. L'effet de cet éclairage rouge par rapport à l'éclairage standard est présenté dans la partie résultats.

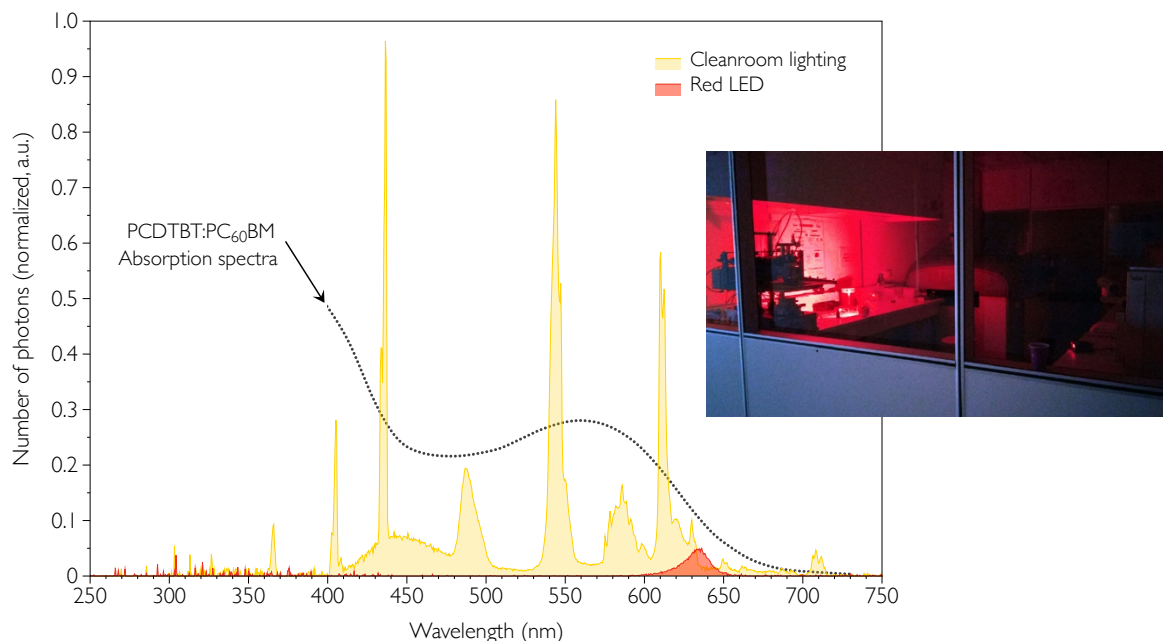


Figure IV-5. Spectre lumineux de l'éclairage en salle blanche et d'une lampe LED rouge. Les films PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM sont exposés à l'air uniquement sous la lumière rouge afin d'éviter la photo-oxydation.

Les substrats de verre/ITO sont nettoyés en suivant le protocole expliqué dans le chapitre sur la méthodologie. Un traitement UV-Ozone est appliqué avant le dépôt de la couche suivante. La solution du PEIE a été optimisée pour minimiser le courant d'obscurité. Les résultats sont présentés en Tableau IV-2.

PEIE concentration [wt. %, in H <sub>2</sub> O]	Work function of ITO [eV]	Dark current [A cm <sup>-2</sup> , -2V]
No PEIE	5.11 (± 0.07)	7.6 × 10 <sup>-6</sup> (± 2.3 × 10 <sup>-6</sup> )
0.075	4.25 (± 0.05)	6.2 × 10 <sup>-8</sup> (± 1.9 × 10 <sup>-8</sup> )
0.15	4.21 (± 0.10)	6.0 × 10 <sup>-9</sup> (± 2.8 × 10 <sup>-9</sup> )
0.30	4.16 (± 0.04)	5.3 × 10 <sup>-10</sup> (± 1.7 × 10 <sup>-10</sup> )
0.45	4.12 (± 0.05)	3.1 × 10 <sup>-10</sup> (± 9.3 × 10 <sup>-11</sup> )
0.60	4.12 (± 0.07)	2.7 × 10 <sup>-10</sup> (± 1.1 × 10 <sup>-10</sup> )

Tableau IV-2. La relation entre la concentration du PEIE dans l'eau déionisée, le travail de sortie de l'ITO (mesuré par sonde de Kelvin à l'air) et le courant d'obscurité à -2 V d'un photodétecteur organique PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. La sonde de Kelvin a été calibrée sur un échantillon d'HOPG (highly ordered pyrolytic graphic) fraîchement clivé.

La concentration du PEIE de 0.45% wt (pourcentage massique) est le meilleur compromis entre le photocourant et le courant d'obscurité du photodétecteur. Pour des concentrations plus fortes, nous le courant d'obscurité reste faible mais le courant direct de la photodiode est bloqué par la couche isolante de PEIE.[13] Pour des concentrations inférieures à 0.45% wt, le travail de sortie de l'ITO reste relativement bas mais le courant d'obscurité élevé est également observé. Ceci est probablement dû à une couverture partielle du PEIE sur l'ITO ou

à une couche PEIE trop mince. L'épaisseur optimisée de la couche spin-coatée PEIE, mesurée par l'ellipsométrie, est de 5 nm.

La solution PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM de 45 mg mL<sup>-1</sup> (ratio 1:3.5) dans 1,2-dichlorobenzène (ODCB), préparée 24 heures à l'avance et agitée à 80 °C, est spin-coatée à 800 rpm pendant 180 s (accélération 3 s) en boîte à gants dans une atmosphère d'azote pur. L'épaisseur de la couche active est de 220 nm. L'étape de sérigraphie s'effectue en salle blanche et à l'air ambiant. L'électrode de PEDOT:PSS est sérigraphiée au-dessus de l'empilement. Le dispositif entier est ensuite recuit à 80 °C pendant 15 min à l'air. L'épaisseur mesurée du PEDOT:PSS est de 1.55 µm, comme présenté sur la Figure IV-6.

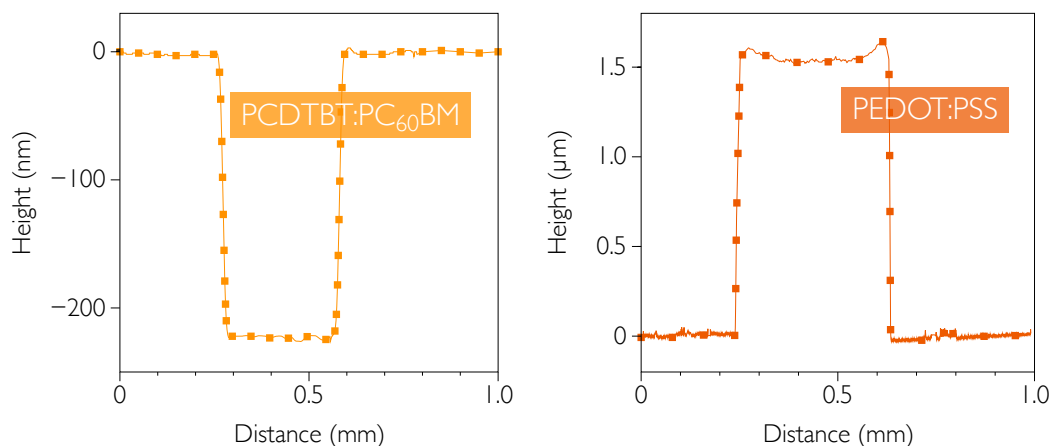


Figure IV-6. Mesures d'épaisseur de la couche active et de l'électrode supérieure.

La pesée des matériaux s'effectue à l'air sous une lumière rouge de faible irradiance (< 50 lumens). Pendant tout le processus de fabrication les cellules sont stockées dans une boîte noire étanche à la lumière. Le transport des photodétecteurs de la boîte à gants vers la salle blanche s'effectue dans une boîte supplémentaire sous vide grossier.

## 4.2. Performances optoélectroniques dans le cas du PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM

Les photodétecteurs fabriqués ont été testés sans encapsulation mais en présence d'un flux d'azote constant afin d'éviter une contamination par l'oxygène. Les préparatifs s'effectuent également sous une lumière rouge de faible irradiance.

### 4.2.1. Caractéristiques en courant-tension, et courant d'obscurité

La Figure IV-7 présente les caractéristiques en tension-courant d'un photodétecteur optimisé PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. L'éclairement énergétique en lumière monochromatique verte 528 nm est de 2.5 mW cm<sup>-2</sup>. Le courant d'obscurité mesuré à -2 V est de 0.3 nA cm<sup>-2</sup>, le photocourant sous la même polarisation est de 0.75 mA cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à une sensibilité de 0.3 A W<sup>-1</sup> (la surface active est de 2.75 mm<sup>2</sup>). Le ratio on/off est proche de 10<sup>6</sup>, ce qui est un très bon résultat.

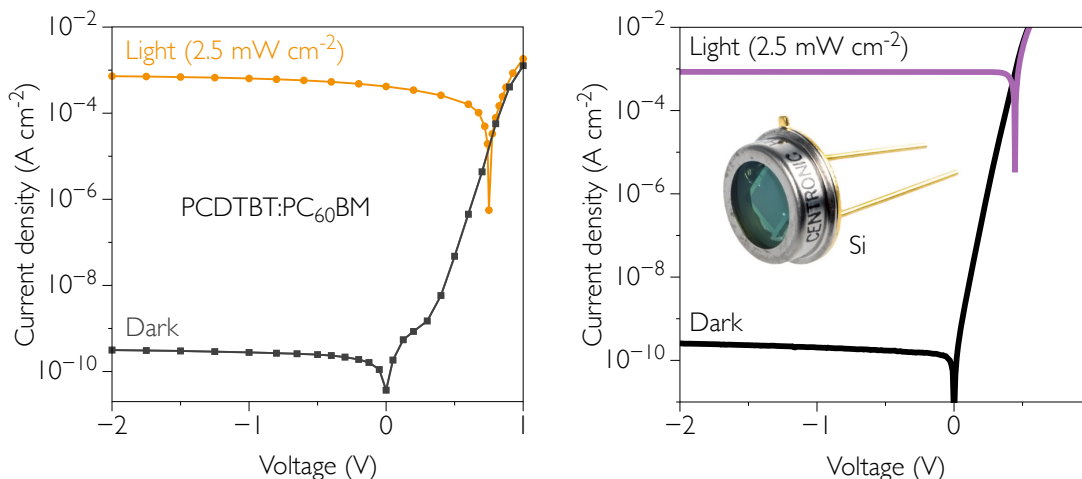


Figure IV-7. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM (à gauche) et, pour comparaison, d'un photodétecteur Si (à droite).

La sensibilité est de  $0.3 \text{ A W}^{-1}$  à  $-2 \text{ V}$  et diminue à  $0.27$  et  $0.17 \text{ A W}^{-1}$  lorsque la tension de polarisation diminue à  $-1$  et  $0 \text{ V}$  respectivement. Cela montre l'importance d'avoir un point de fonctionnement dans les tensions négatives. Une tension de  $-2 \text{ V}$  est le meilleur compromis entre le courant d'obscurité, la sensibilité ainsi que la détectivité. La Figure IV-7 présente également les courbes I-V d'un photodétecteur Si mesuré dans les mêmes conditions. Les niveaux de courant d'obscurité et de photocourant sont très proches des dispositifs organiques obtenus, ce qui démontre qu'un photodétecteur à base de polymères peut rivaliser avec une technologie inorganique.

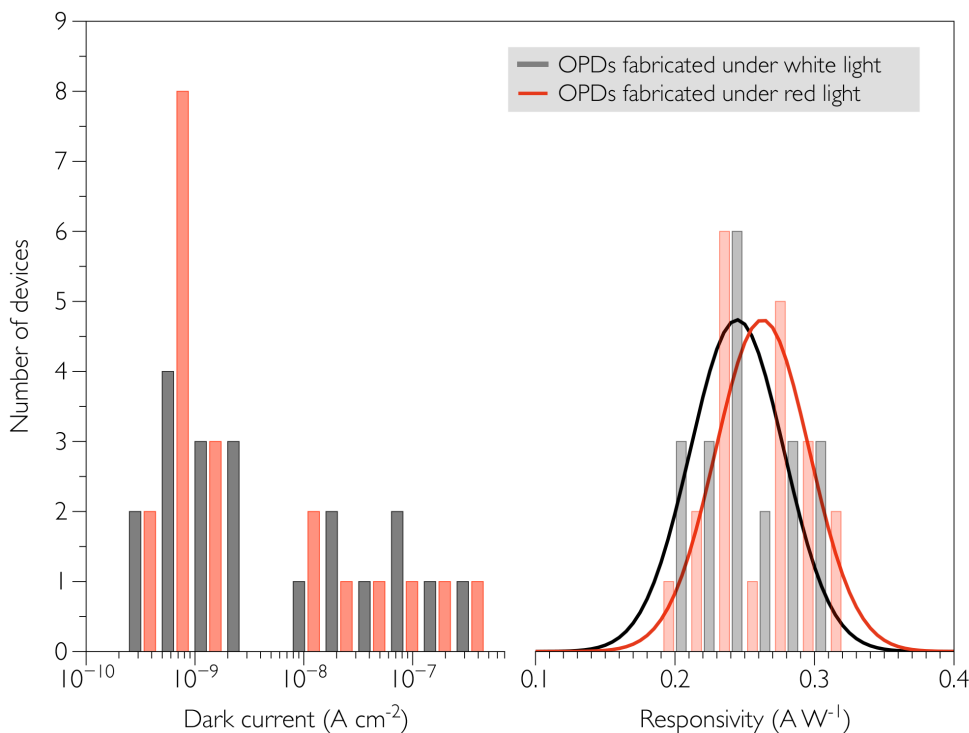


Figure IV-8. Distribution statistique sur les photodétecteurs organiques fabriqués en salle blanche sous un éclairage rouge peu intense et sous un éclairage standard de la salle blanche. Deux paramètres sont monitorés: le courant d'obscurité et la sensibilité des photodétecteurs.

Les données statistiques, présentées sur la Figure IV-8, ont été effectuées en fabriquant une série de 40 photodétecteurs dont la moitié furent exposés uniquement à la lumière rouge en salle blanche (voir la Figure IV-5 pour plus de détails) afin d'éviter une photo-oxydation et donc une éventuelle dégradation. Nous observons ici qu'un photodétecteur fabriqué sous une illumination rouge présente des sensibilités moyennes supérieures de  $0.02 \text{ A W}^{-1}$  par rapport au photodétecteur fabriqué sous un éclairage standard de la salle blanche. Cette différence est néanmoins ténue, probablement parce que le PCDTBT est un polymère particulièrement stable à l'air.[14]

La distribution en courant d'obscurité est également en faveur d'un procédé de fabrication à la lumière rouge. Dans l'idéal, il serait envisageable d'effectuer la sérigraphie de l'électrode supérieure dans l'obscurité ou dans une atmosphère inerte, afin de voir son influence sur les paramètres optoélectroniques. Ceci n'est malheureusement pas possible dans notre laboratoire.

#### 4.2.2. Efficacité quantique et sensibilité

D'après les mesures de l'efficacité quantique, présentées en Figure IV-9, le photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM présente une sensibilité couvrant un large spectre de photons visibles de 325 à 625 nm. Les valeurs EQE sont proches de 65% à -2 V et à 528 nm. L'épaisseur de la couche active est un élément clé d'une bonne efficacité quantique. Des couches épaisses (0.3-4  $\mu\text{m}$ ) sont systématiquement reportées dans la littérature afin de minimaliser le courant d'obscurité.[15]–[18] Malheureusement, cela résulte également de faibles valeurs EQE du fait qu'une fraction importante des charges photogénérées recombinent avant d'atteindre les électrodes.[19] L'épaisseur de la couche active dans ces travaux est optimisée et mesurée à 220 nm.

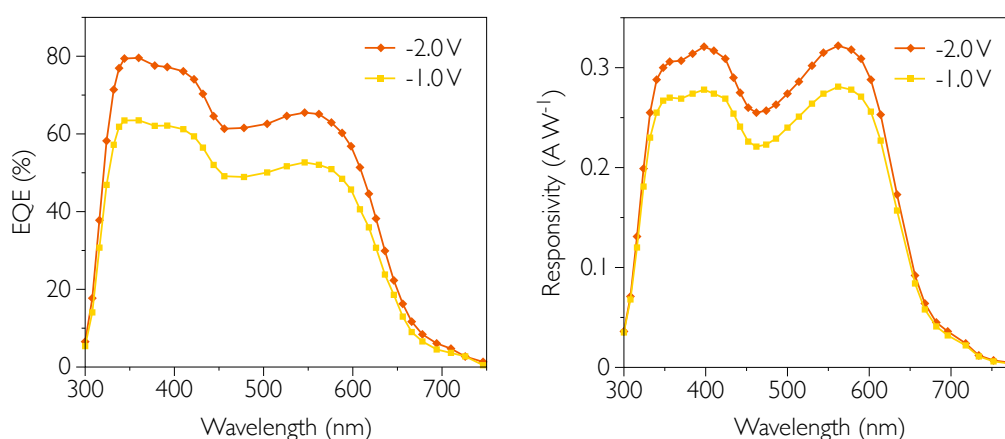


Figure IV-9. Mesures de l'efficacité quantique externe (à gauche) et le calcul de la sensibilité (à droite) pour un photodétecteur optimisé PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

On note ici que pour le PCDTBT, il serait difficile d'atteindre des épaisseurs plus importantes du fait de sa faible solubilité dans le solvant utilisé. D'ailleurs, pour les cellules photovoltaïques, une épaisseur de 70-90 nm seulement est suffisante pour atteindre de hauts

rendements.[6] Dans notre cas, une couche de 100 nm était également performante en terme de sensibilité, mais avec un courant d'obscurité plus élevé. La Figure IV-9 présente également un spectre de la sensibilité calculé à partir des valeurs EQE. Les détails sur ce calcul sont présentés dans le chapitre I. La sensibilité maximale est de  $0.32 \text{ A W}^{-1}$  à  $-2 \text{ V}$  et à  $566 \text{ nm}$ . Pour  $528 \text{ nm}$ , on remarque une sensibilité de  $0.3 \text{ A W}^{-1}$  ce qui correspond parfaitement à la sensibilité mesurée à partir d'une courbe I-V.

#### 4.2.3. Mesures de linéarité

Une mesure de linéarité est présentée sur la Figure IV-10. Une LED verte de haute puissance est utilisée pour délivrer un éclairement énergétique calibré entre  $10^{-5}$  et  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . A partir de cette figure, il est possible de déterminer la LDR, définie dans le chapitre I. Le photocourant  $J_{lin.max}$  est de  $8.14 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $-2 \text{ V}$  pour une irradiance de  $31.7 \text{ mW cm}^{-2}$ .  $J_{lin.min}$  est le courant d'obscurité à  $-2 \text{ V}$ . Par conséquent, la LDR est égale à  $148 \text{ dB}$ , ce qui correspond à un éclairement énergétique minimum que le dispositif est capable de détecter de  $1 \text{ nW cm}^{-2}$ , toujours à  $-2 \text{ V}$ . La valeur de  $148 \text{ dB}$  est l'une des plus élevées reportées dans la littérature pour des photodétecteurs organiques. En revanche, les dispositifs inorganiques, comme le Si, possèdent les LDR plus élevées, de l'ordre de  $220\text{-}240 \text{ dB}$ . [17], [20], [21] Les photodétecteurs organiques peuvent néanmoins rivaliser avec les dispositifs à base de GaN ( $100 \text{ dB}$ ), [22] ou InGaAs ( $132 \text{ dB}$ ). [21]

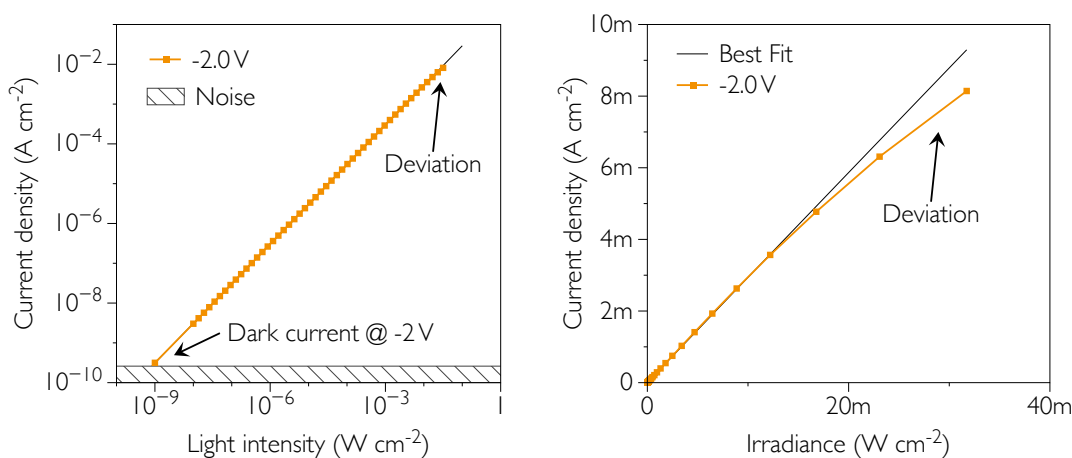


Figure IV-10. Mesures de linéarité pour un photodétecteur optimisé PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

La déviation à fortes irradiances est attribuée aux recombinaisons bimoléculaires entre deux charges libres qui se rencontrent.[19] Par conséquent, pour de fortes irradiances, une polarisation négative plus importante est nécessaire afin d'augmenter le champ électrique interne et extraire les charges photogénérées. Cependant, cela provoquerait également une augmentation du courant d'obscurité. Le taux de recombinaisons bimoléculaires augmente aussi avec l'épaisseur de la couche active et la nature du polymère. Un photodétecteur avec une couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM épaisse de  $450 \text{ nm}$  a une réponse en photocourant beaucoup moins linéaire, ce qui est présenté sur Figure IV-11.



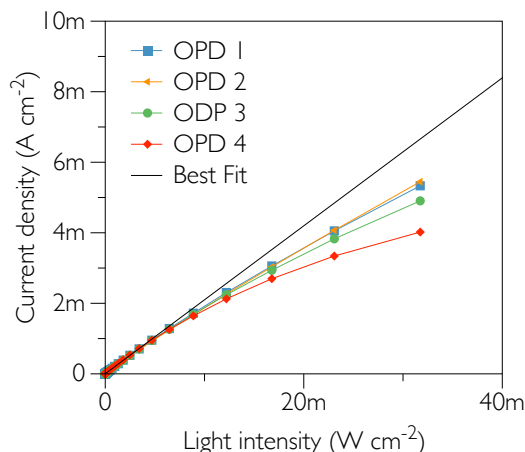


Figure IV-11. Mesures de linéarité pour 4 photodétecteurs ayant la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM épaisse de 450 nm. Ces 4 dispositifs se trouvent sur la même lame de verre.

On note ici qu'il n'est pas souhaitable qu'un photodétecteur fonctionne à de fortes irradiances, de l'ordre de 10-100 W cm<sup>-2</sup>. Nous verrons dans le chapitre suivant que la dégradation du photodétecteur est fonction de l'éclairement énergétique.

#### 4.2.4. Mesures de temps de réponse

Les mesures de temps de montée et de descente des photodétecteurs organiques ont été effectuées pour un pulse lumineux vert d'une durée de 100 μs. Ce laps de temps est suffisant pour que le photocourant atteigne un état stationnaire. Le montage expérimental est présenté sur la Figure IV-12.

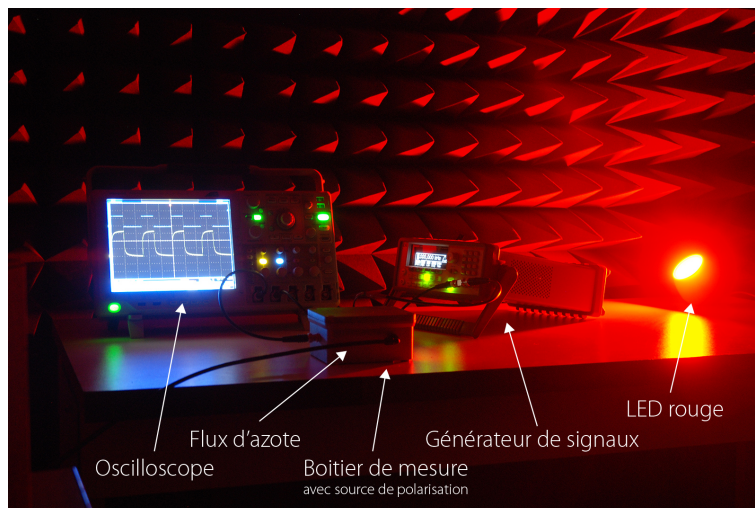


Figure IV-12. Montage expérimental pour les mesures de temps de réponse.

L'éclairement énergétique était de 10 mW cm<sup>-2</sup>. Le photodétecteur polarisé à -2 V présente un temps de montée et de descente de 7.7 et 10.9 μs respectivement. La mesure de ces temps est présentée en détails sur la Figure IV-13.



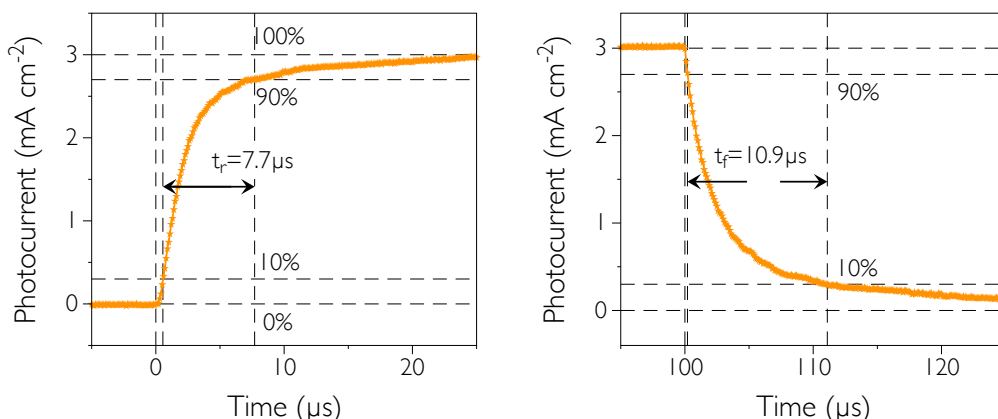


Figure IV-13. Réponse en photocourant d'un photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM pour un pulse lumineux de 100 μs d'une puissance incidente de 10 mW cm<sup>-2</sup>

Les valeurs mesurées sont un ordre de grandeur supérieures que dans le cas de la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM,[23] et un ordre de grandeur inférieures par rapports aux photodétecteurs organiques ayant une électrode supérieure évaporée sous vide.[24]

Cette réponse « relativement » longue est à comparer au temps de montée onze fois plus rapide, comme présenté sur la Figure IV-14, pour le même dispositif possédant une électrode métallique évaporée. Cette différence de comportement indique clairement que le processus d'extraction de charges est limité par l'électrode en PEDOT:PSS.

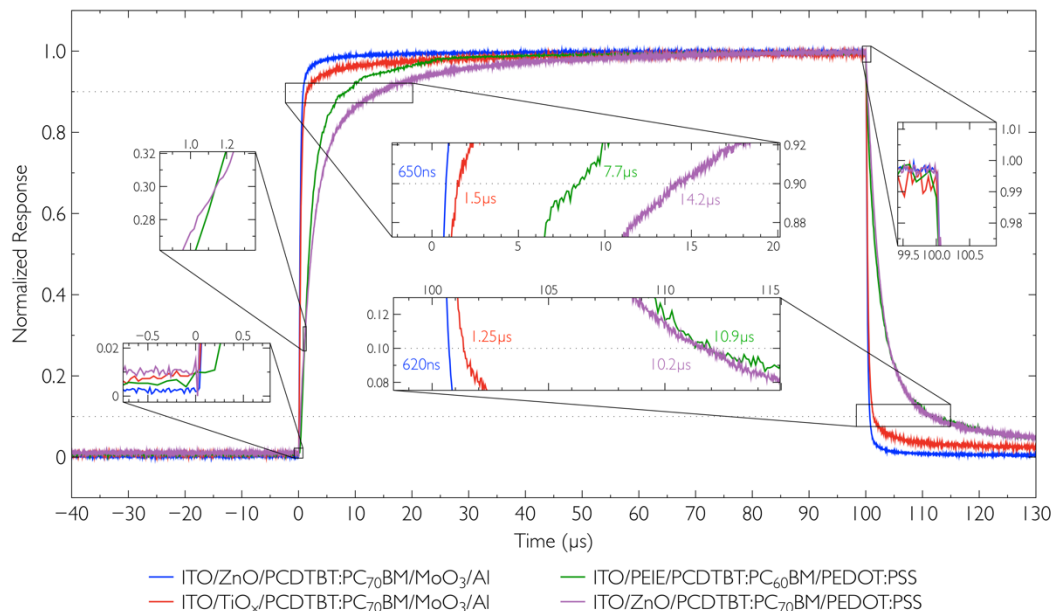


Figure IV-14. Temps de montée de descente pour les photodétecteurs organiques ayant une électrode organique sérigraphiée (bleu et rouge) et une électrode métallique évaporée sous vide (vert et violet).

Nous observons également dans la littérature que les photodétecteurs avec des réponses rapides ont un courant d'obscurité élevé. La couche de PEIE peut donc aussi être responsable d'un blocage des charges à cause de son caractère isolant.[17], [24]–[26] En effet, en comparant les réponses impulsionnelles des dispositifs présentés sur la Figure IV-15,

on s'aperçoit que l'électrode organique n'est pas la seule à limiter les caractéristiques temporaires. Lorsque la couche interfaciale ZnO est remplacée par le PEIE, les temps de montée et de descente augmentent de façon significative. Non seulement l'électrode imprimée mais aussi le caractère isolant du PEIE en sont bien responsables de cette limitation.

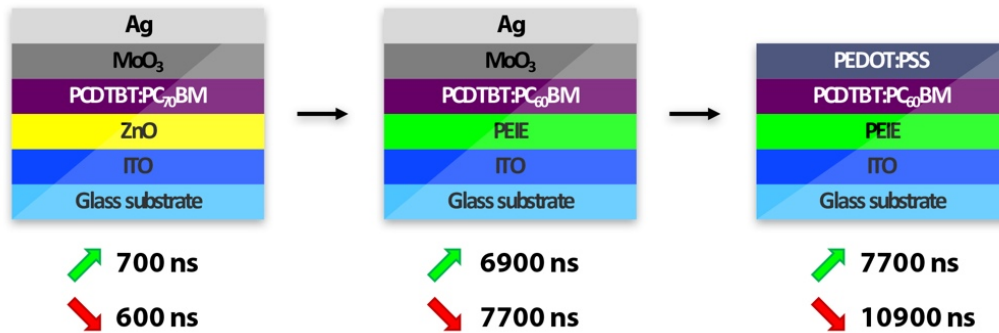


Figure IV-15. Temps de montée et de descente moyens pour les photodétecteurs organiques de différentes structures.

Nous avons identifié deux méthodes pour augmenter les performances en terme de temps de réponse sans changer la structure du photodétecteur. La première consiste à utiliser une source plus énergétique, la seconde à décaler le point de fonctionnement vers une tension plus négative. Les deux situations sont présentées sur la Figure IV-16.

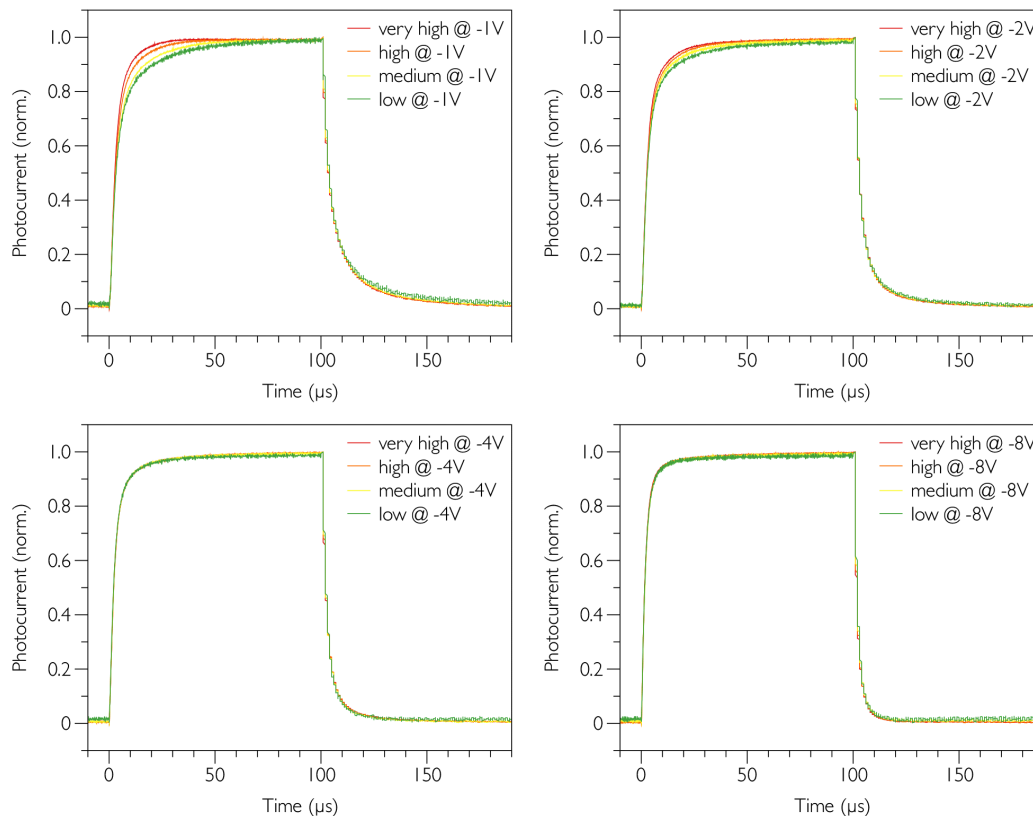


Figure IV-16. Réponse normalisée du photodétecteur à différentes irradiances arbitrairement choisies et à différentes polarisations.

Pour de fortes polarisations (à -4 ou à -8 V), les temps de montée et de descente sont plus rapides et indépendants de la puissance incidente. Cependant, à cette tension, on pourrait s'attendre à un courant d'obscurité plus élevé.

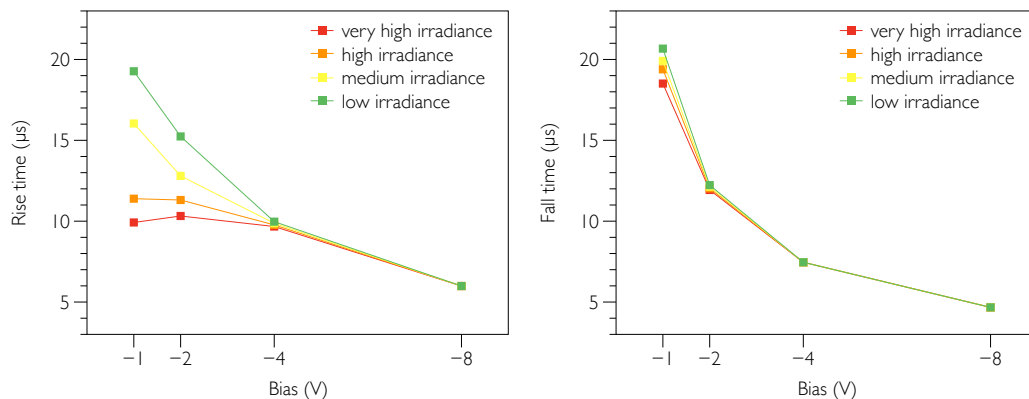


Figure IV-17. Relation entre le temps de montée et de chute en fonction de l'irradiance et de la polarisation.

Ceci n'est pas le cas à de faibles polarisations habituellement utilisées (-1 et -2 V) où les temps dépendent clairement de la quantité de photons incidents. D'après nos mesures, le temps de montée semble d'être plus affecté par l'éclairement énergétique incident, comme présenté sur la Figure IV-17. L'extraction de charges photogénérées semble d'être ralentie par la barrière isolante du PEIE.

#### 4.2.5. Fréquence de coupure

Augmenter la fréquence de pulses lumineux permet de mesurer la fréquence de coupure, définie dans le chapitre I. Les mesures sont présentées sur la Figure IV-18. La fréquence de coupure est égale à 91 kHz. Nous remarquerons que la réponse en photocourant diminue jusqu'à 1 MHz. Cependant, le signal est détectable sur l'oscilloscope jusqu'à 9 MHz, comme présenté sur Figure IV-19.

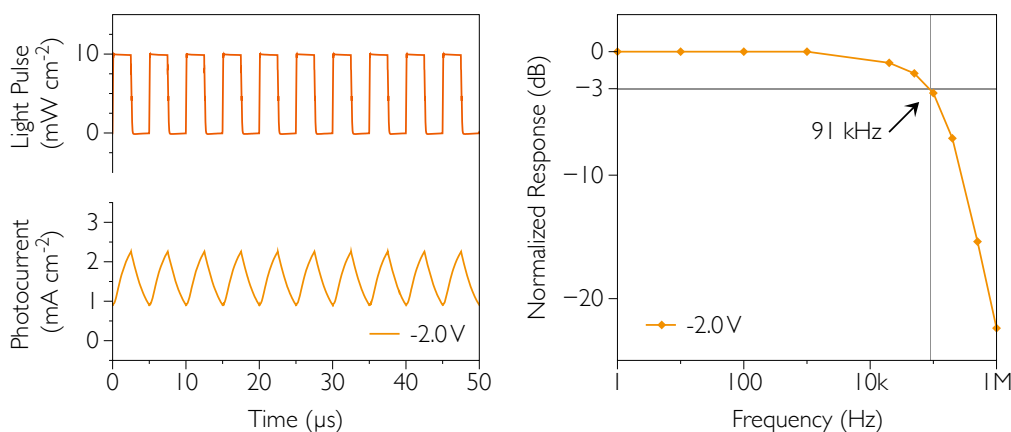


Figure IV-18. La réponse du photodétecteur au pulse électromagnétique de 200 kHz (à gauche) et mesure de la fréquence de coupure (à droite).

Nous pouvons noter ici que la fréquence de coupure mesurée est plus grande que dans le cas de photodétecteurs reportés dans la littérature : fabriqués entièrement par voie liquide,[23], [27] ou constitués de matériaux non polymériques,[25] ou non fullerènes.[20] Néanmoins, il est difficile de comparer les fréquences de coupures entre elles car elles dépendent non seulement des matériaux utilisés mais aussi de la surface active, de l'architecture des dispositifs, des électrodes utilisés et de l'irradiance.[23]

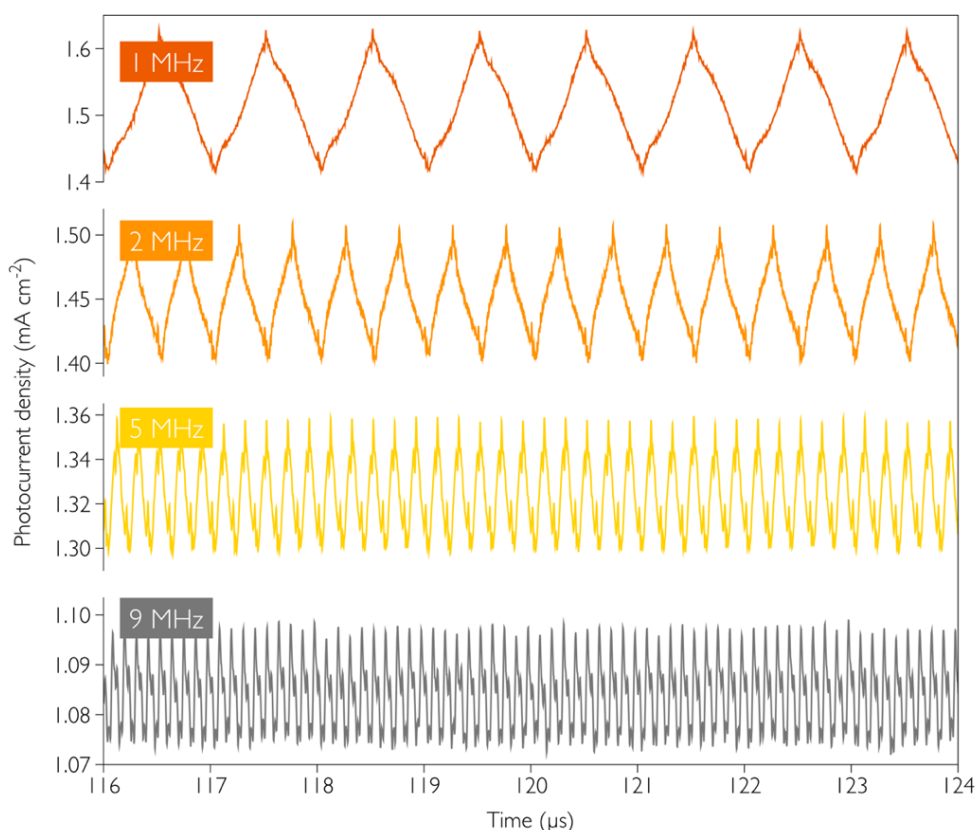


Figure IV-19. La réponse en photocourant à deux pulses lumineux de haute fréquence.

La fréquence de coupure dans notre cas est directement corrélée à la constante de temps  $RC$  du circuit équivalent de la photodiode, présenté dans le chapitre I,  $R$  étant la résistance série et  $C$  la capacitance de la photodiode. La résistance série est mesurée à +1.5 V sur la caractéristique I-V. Elle est égale à 3.7 k $\Omega$ . Une capacitance de 450 pF est mesurée à 100 kHz, comme présenté sur la Figure IV-20. L'épaisseur de la couche active est 220 nm, sa surface active est de 2.75 mm<sup>2</sup>. La fréquence de coupure équivalente est calculée à 95 kHz, ce qui est proche de la valeur mesurée. Par conséquent, il est possible d'augmenter cette fréquence en diminuant la surface active du photodétecteur puisque la capacitance est proportionnelle à la surface active du photodétecteur (et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche active). En suivant ce raisonnement, un photodétecteur ayant la même surface active et la même épaisseur mais une résistance série de 20  $\Omega$  seulement (c'est le cas d'un photodétecteur ayant une couche ZnO et une électrode supérieure évaporée) aura une fréquence de coupure de l'ordre de 1 MHz.

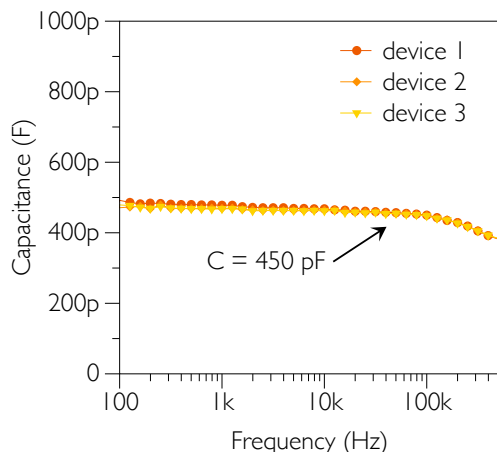


Figure IV-20. Mesures de capacitance pour un photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

On note ici que ces fréquences de coupure sont assez basses pour les photodétecteurs organiques. Néanmoins, pour la majorité d'applications commerciales une fréquence de coupure de quelques kHz est amplement suffisante.

#### 4.2.6. Défectivité spécifique et mesures de bruit

La défectivité spécifique est calculée à partir des équations présentées dans le chapitre I et est présentée sur la Figure IV-21. La valeur de la défectivité obtenue est  $3.21 \times 10^{13} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$  (Jones) à 566 nm et à -2 V. A -1 V, la défectivité est calculée à  $2.98 \times 10^{13}$  Jones. Ces valeurs sont parmi les valeurs les plus élevées reportées dans la littérature. Pour comparaison, la défectivité d'un photodétecteur Si dans les mêmes conditions est égale à  $3.75 \times 10^{13}$  Jones, ce qui est proche des valeurs pour les photodiodes organiques.

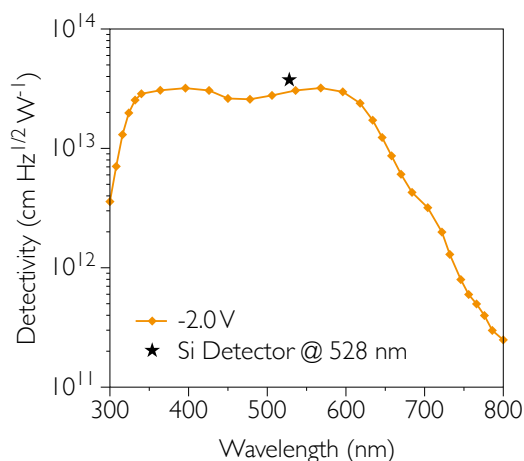


Figure IV-21. Défectivité spécifique pour un photodétecteur organique PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. La défectivité du photodétecteur Si à 528 nm est également présentée.

Il est à noter ici que l'équation utilisée pour la défectivité spécifique se base sur l'hypothèse que le courant d'obscurité provient majoritairement du bruit de grenaille généré par l'injection de charges via les électrodes.[15], [21], [28], [29]

Néanmoins, de plus en plus de publications récentes insistent sur le fait que cette hypothèse n'est pas correcte car les valeurs de détectivité mesurées ne correspondent pas à la détectivité calculée.[28], [30]–[33] L'une des raisons qui pourrait expliquer ce phénomène est que le bruit de scintillation est dominant aux basses fréquences,[17], [20], [24], [25], [30], [31], [34], [35] induisant une surestimation de la détectivité calculée.[36] Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré la détectivité en utilisant le banc de mesure de bruit basse fréquences disponible au sein de notre laboratoire. Il comprend un amplificateur trans-impédance, une source de polarisation et un analyseur de signaux vectoriels. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-22.

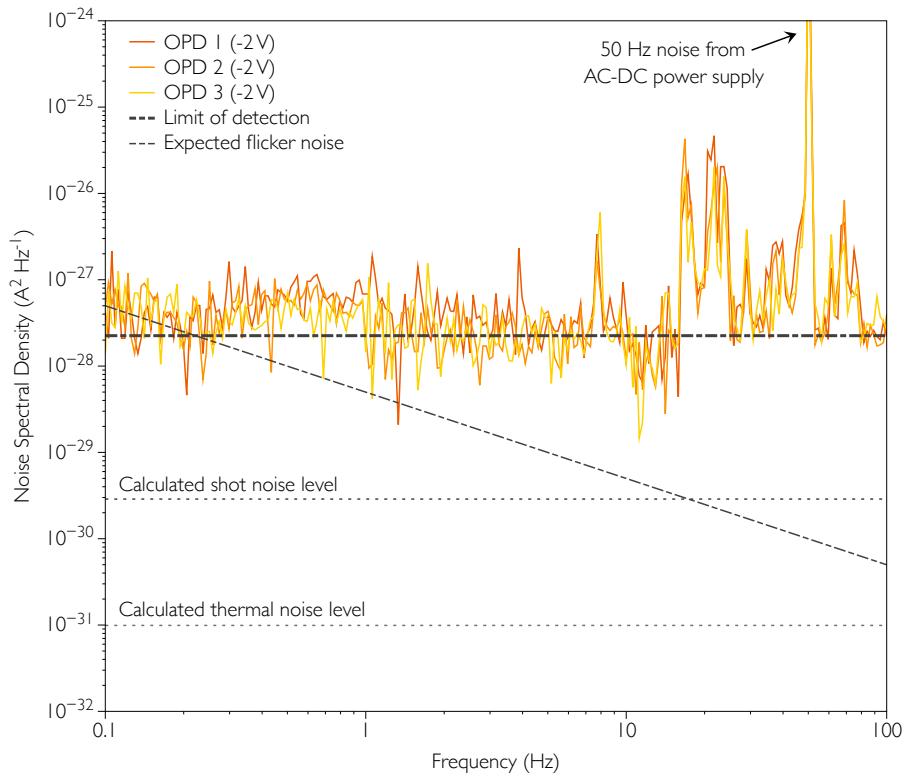


Figure IV-22. Mesures de bruit pour un photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

Trois photodétecteurs ont été testés à -2 V. Malheureusement, comme cela est visible sur la Figure IV-22, la densité spectrale de bruit dans le signal présente un plateau sur toute la gamme de fréquences étudiées. Les valeurs mesurées sont de l'ordre de  $2 \times 10^{-28} \text{ A}^2 \text{ Hz}^{-1}$  et correspondent à la sensibilité de l'appareillage et non au bruit du photodétecteur. Sur la même figure nous avons tracé les niveaux de bruit « attendus »  $S_{IS}$  pour le bruit de grenaille,  $S_{ITH}$  pour le bruit thermique, et  $S_{SC}$  pour le bruit de scintillation, en utilisant les équations suivantes :

$$S_{IS} = (I_s)^2 = 2qI_d \quad \text{IV.1}$$

$$S_{ITH} = (I_{th})^2 = \frac{4k_B T}{R_{sh}} \quad \text{IV.2}$$

où  $I_S$  est le bruit de grenaille,  $I_{TH}$  est le bruit thermique,  $I_d$  et le courant d'obscurité (A),  $q$  est la charge électronique (C),  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $J K^{-1}$ ),  $T$  est la température (K) et  $R_{sh}$  est la résistance de la photodiode ( $\Omega$ ). L'allure du bruit de scintillation est tracée en considérant que ce bruit est dominant pour les fréquences inférieures à 20 Hz. La limite de détection du banc de mesure est également montrée sur cette figure.

L'impossibilité de mesurer le vrai bruit du photodétecteur organique vient de son courant d'obscurité extrêmement bas. Un cas similaire présentant également un plateau sur le spectre du bruit a été reporté récemment dans la littérature.[27]

### 4.3. Photodétecteurs organiques sur des substrats flexibles

Les matériaux choisis pour un photodétecteur performant sont compatibles avec des substrats flexibles. En effet, le recuit du PEIE s'effectue à 80 °C (contre 180 °C pour l'oxyde de zinc) et le recuit de l'électrode PEDOT:PSS entre 80 et 100 °C. Dans cette brève section nous allons voir qu'il est possible de fabriquer un petit photodétecteur flexible ayant les performances identiques par rapports aux dispositifs fabriqués sur un substrat de verre.

#### 4.3.1. Etapes de fabrication

Le substrat flexible utilisé est le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) recouvert d'ITO, comme présenté sur Figure IV-23. La résistance de série d'une telle électrode est plus élevée que sur verre et est égale à  $25 \Omega \text{ sq}^{-1}$ . Les substrats ont été collés sur une lame de verre pur à l'aide d'un adhésif double face pendant tout le processus de fabrication afin de faciliter la manipulation. Le nettoyage de ces substrats et la gravure se font manuellement à l'aide d'un coton-tige.

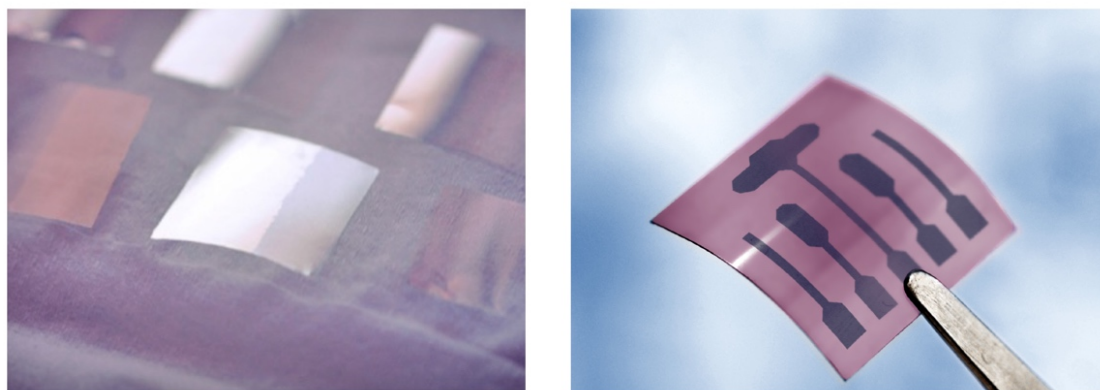


Figure IV-23. Feuille flexible PET avec une électrode transparente ITO (à gauche) et le photodétecteur flexible complet (à droite).

On note ici que l'adhésif utilisé pour coller le PET sur une lame de verre présentait une certaine rugosité, ce qui influence les paramètres de dépôt par spin-coating car la surface n'est pas aussi plane qu'avec un substrat en verre. Notons également qu'il est ardu de décoller le substrat flexible du scotch double face. Par conséquent, il n'a pas été possible de faire des

statistiques et je présente ici seulement le meilleur résultat obtenu. Notre laboratoire ne dispose tout simplement pas les instruments adaptés à la réalisation de cellules flexibles, contrairement à la société ISORG.

### 4.3.2. Performances optoélectroniques

La caractéristique tension-courant du meilleur dispositif est présentée sur la Figure IV-24. La courbe sous illumination est mesurée avec un éclairage énergétique à 528 nm de  $2.5 \text{ mW cm}^{-2}$ . Une sensibilité proche de  $0.3 \text{ A W}^{-1}$  et un ratio on/off supérieur à  $10^6$  sont observés. On note cependant que le courant d'obscurité moyen obtenu pour les photodétecteurs flexibles était de l'ordre de  $2 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ .

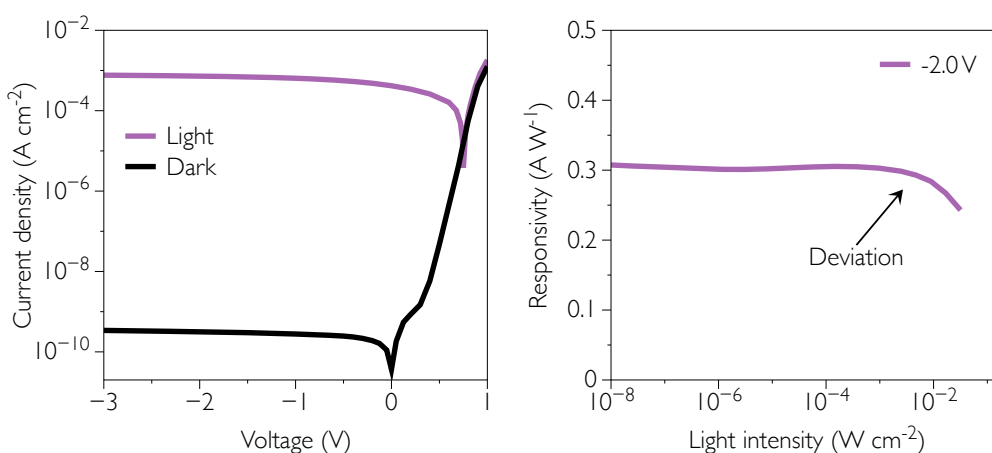


Figure IV-24. Caractéristiques tension-courant d'un photodétecteur flexible (à gauche) et la sensibilité en fonction de l'irradiance incidente (à droite).

La déviation en sensibilité à -2 V observée pour des irradiances supérieures à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  est également présente comme dans le cas de photodétecteurs fabriqués sur une lame de verre. Cette mesure est également présentée sur la Figure IV-24.

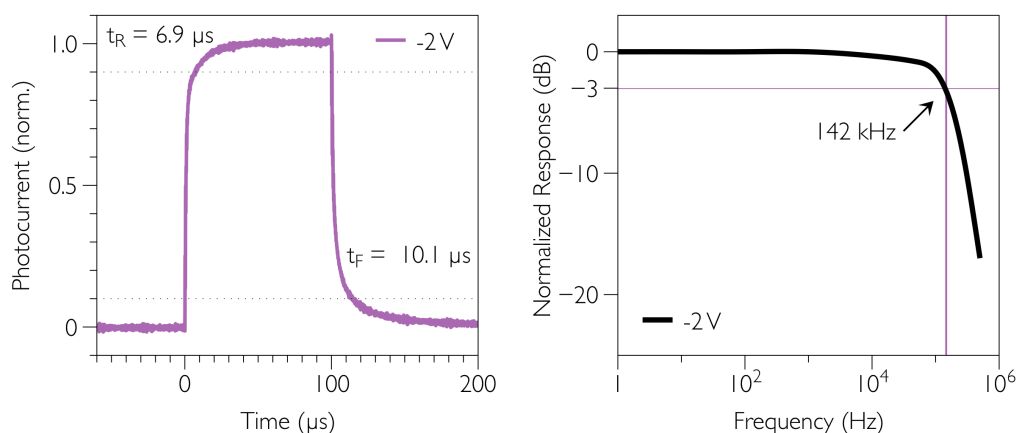


Figure IV-25. Mesures du temps de réponse (à gauche) et de la fréquence de coupure (à droite) pour un photodétecteur flexible basé sur la couche active PCDTBT :PC<sub>60</sub>BM.



Les réponses impulsionnelles et fréquentielles, présentées sur la Figure IV-25 du meilleur dispositif montrent qu'elles sont comparables à celles obtenues sur substrat de verre. La fréquence de coupure mesurée est de 142 kHz.

#### 4.4. État de l'art des photodétecteurs organiques

Dans ce paragraphe, nous avons voulu mettre en perspective les résultats que nous avons obtenus. La Figure IV-26 regroupe les meilleurs photodétecteurs organiques, en terme de performances, reportés récemment dans la littérature. Plusieurs figures de mérite sont étudiées : la sensibilité, le courant d'obscurité, l'efficacité quantique externe, la détectivité et la linéarité. Dans la plupart des cas, et là où c'était possible, les valeurs sont prises à -2 V et pour une surface active et une épaisseur similaires aux photodétecteurs fabriqués dans ces travaux de thèse. Les photodétecteurs sont divisés en ceux fabriqués par voie liquide ou à l'aide d'un évaporateur (pour les électrodes), les photodétecteurs infrarouges (IR) et ultraviolet (UV) y figurent également.

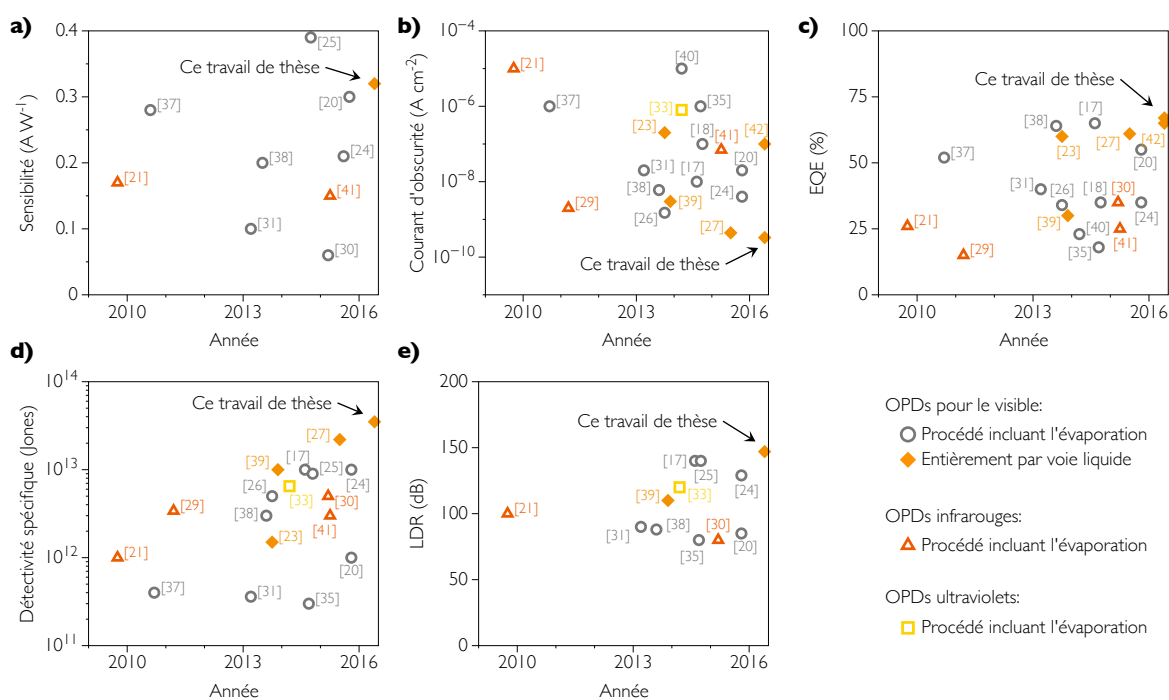


Figure IV-26. L'état de l'art de photodétecteurs organiques récemment reportés dans la littérature. Plusieurs critères de performance sont étudiés: la sensibilité, le courant d'obscurité, l'efficacité quantique, la détectivité et la plage dynamique de linéarité.

Les performances des photodétecteurs organiques fabriqués dans ces travaux de thèse sont proches des meilleurs résultats obtenus dans la littérature, notamment en terme de courant d'obscurité, d'efficacité quantique ou de linéarité. Pour la détectivité, on soulignera que la valeur obtenue peut être surestimée car nous n'avons pas pu mesurer le niveau de bruit. Quant à la fréquence de coupure, on notera que les dispositifs avec les électrodes évaporés sont plus performants mais incompatibles avec les contraintes industrielles.

## 4.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il était possible de concevoir un photodétecteur organique à l'état de l'art en choisissant les matériaux en fonction de leurs propriétés énergétiques telles que l'affinité électronique, le travail de sortie ou le potentiel d'ionisation. Seulement trois dépôts sont nécessaires dont deux nécessitant un recuit à basse température, ce qui rend le processus de fabrication simple, rapide et compatible avec une approche industrielle. Les caractéristiques optoélectroniques montrent qu'il est possible de s'approcher des performances des photodétecteurs inorganiques en terme de courant d'obscurité ou de sensibilité pour la détection de photons visibles. La majeure limitation dans ce type de dispositifs est la réponse temporelle relativement longue, ce qui implique une faible fréquence de coupure. Cette dernière peut être tout de même améliorée en jouant sur la géométrie du photodétecteur.

En guise de perspective, il serait intéressant d'étudier la solubilité du PCDTBT dans des solvants verts et voir son effet sur la morphologie de la couche active et sur les performances optoélectroniques du dispositif. En effet, le dichlorobenzène utilisé dans ces travaux de thèse ne permet pas un transfert pour une industrialisation, du fait de sa toxicité. Aussi, nous avons vu que le PEIE, isolant par nature, possédait quelques limitations malgré ses capacités à limiter le courant d'obscurité. Il serait intéressant d'étudier d'autres couches interfaciales, afin d'augmenter la fréquence de coupure. Enfin, l'électrode transparente d'ITO pourrait être aussi remplacée par une électrode imprimée à plus faible travail de sortie.

## 4.6. Bibliographie

- [1] S. Alem, S. Wakim, J. Lu, G. P. Robertson, J. Ding, and Y. Tao, "Degradation Mechanism of Benzodithiophene Based Conjugated Polymers when Exposed to Light in Air," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 2–7, 2012.
- [2] M. Knupfer, "Exciton binding energies in organic semiconductors," *Appl. Phys. A*, vol. 77, no. 5, pp. 623–626, Oct. 2003.
- [3] X. Gong, M. Tong, F. G. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 20, pp. 2272–2277, May 2011.
- [4] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, "A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2295–2300, 2007.
- [5] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 297–302, Apr. 2009.
- [6] S. Beaupré and M. Leclerc, "PCDTBT: en route for low cost plastic solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 11097–11105, 2013.
- [7] J. Hou and X. Guo, *Organic Solar Cells: Active Layer Materials for Organic Solar*

- Cells*. London: Springer London, pp. 17-42, 2013.
- [8] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, W. R. Mateker, T. Heumueller, J. Rivnay, R. Noriega, Z. M. Beiley, E. T. Hoke, A. Salleo, and M. D. McGehee, "The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 663–668, 2012.
- [9] W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, G. F. Burkhard, R. Cheacharoen, and M. D. McGehee, "Minimal long-term intrinsic degradation observed in a polymer solar cell illuminated in an oxygen-free environment," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 404–407, 2015.
- [10] R. Roesch, T. Faber, E. Von Hauff, T. M. Brown, M. Lira-Cantu, and H. Hoppe, "Procedures and practices for evaluating thin-film solar cell stability," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 20, pp. 1–24, 2015.
- [11] N. Blouin, "Conception, synthèse et caractérisation de poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-B]carbazole)s pour des applications en électronique organique," Université Laval, 2008.
- [12] S. Yoo, J. Lee, D. Han, and H. Kim, *Large Area and Flexible Electronics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 447, 2015.
- [13] P. Li, G. Wang, L. Cai, B. Ding, D. Zhou, Y. Hu, Y. Zhang, J. Xiang, K. Wan, L. Chen, K. Alameh, and Q. Song, "High-efficiency inverted polymer solar cells controlled by the thickness of polyethylenimine ethoxylated (PEIE) interfacial layers.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 43, pp. 23792–9, 2014.
- [14] P. Jha, S. P. Koiry, V. Saxena, P. Veerender, A. Gusain, A. K. Chauhan, A. K. Debnath, D. K. Aswal, and S. K. Gupta, "Air-stability and bending properties of flexible organic field-effect transistors based on poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 10, pp. 2635–2644, 2013.
- [15] K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y. Y. Noh, "Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 31, pp. 4267–4295, 2013.
- [16] T. N. Ng, W. S. Wong, M. L. Chabinyk, S. Sambandan, and R. A. Street, "Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, pp. 1–4, 2008.
- [17] A. Armin, M. Hambsch, I. K. Kim, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, "Thick junction broadband organic photodiodes," *Laser Photonics Rev.*, vol. 932, no. 6, pp. 924–932, 2014.
- [18] G. Pace, A. Grimoldi, D. Natali, M. Sampietro, J. E. Coughlin, G. C. Bazan, and M. Caironi, "All-organic and fully-printed semitransparent photodetectors based on narrow bandgap conjugated molecules," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 6773–6777, 2014.
- [19] M. Stolterfoht, A. Armin, B. Philippa, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, G. Juška, and A. Pivrikas, "Photocarrier drift distance in organic solar cells and photodetectors.," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9949, 2015.
- [20] I. K. Kim, X. Li, M. Ullah, P. E. Shaw, R. Wawrzinek, E. B. Namdas, and S. C. Lo,

- “High-Performance, Fullerene-Free Organic Photodiodes Based on a Solution-Processable Indigo,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6390–6395, 2015.
- [21] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, “High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm,” *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1665–1667, 2009.
- [22] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, J. M. Van Hove, M. Blasingame, and L. F. Reitz, “High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 23, pp. 2917–2919, 1992.
- [23] G. Azzellino, A. Grimoldi, M. Binda, M. Caironi, D. Natali, and M. Sampietro, “Fully inkjet-printed organic photodetectors with high quantum yield,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6829–6833, 2013.
- [24] X. Zhou, D. Yang, and D. Ma, “Extremely Low Dark Current, High Responsivity, All-Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1000 nm,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1570–1576, 2015.
- [25] I. K. Kim, B. N. Pal, M. Ullah, P. L. Burn, S. C. Lo, P. Meredith, and E. B. Namdas, “High-Performance, Solution-Processed Non-polymeric Organic Photodiodes,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 50–56, 2015.
- [26] D. Yang, X. Zhou, and D. Ma, “Fast response organic photodetectors with high detectivity based on rubrene and C60,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 11, pp. 3019–3023, 2013.
- [27] A. Pierre, I. Deckman, P. B. Lechêne, and A. C. Arias, “High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, Sep. 2015.
- [28] Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu, and Y. Yang, “Plastic near-infrared photodetectors utilizing low band gap polymer,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3979–3983, 2007.
- [29] M. Binda, A. Iacchetti, D. Natali, L. Beverina, M. Sassi, and M. Sampietro, “High detectivity squaraine-based near infrared photodetector with nA/cm<sup>2</sup> dark current,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 7, p. 73303, 2011.
- [30] A. Armin, R. D. Jansen-van Vuuren, N. Kopidakis, P. L. Burn, and P. Meredith, “Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6343, 2015.
- [31] F. Guo, Z. Xiao, and J. Huang, “Fullerene Photodetectors with a Linear Dynamic Range of 90 dB Enabled by a Cross-Linkable Buffer Layer,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 289–294, 2013.
- [32] R. Dong, C. Bi, Q. Dong, F. Guo, Y. Yuan, Y. Fang, Z. Xiao, and J. Huang, “An Ultraviolet-to-NIR Broad Spectral Nanocomposite Photodetector with Gain,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 549–554, 2014.
- [33] Y. Fang, F. Guo, Z. Xiao, and J. Huang, “Large Gain, Low Noise Nanocomposite Ultraviolet Photodetectors with a Linear Dynamic Range of 120 dB,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 348–353, 2014.
- [34] X. Xu, M. Davanco, X. Qi, and S. R. Forrest, “Direct transfer patterning on three

- dimensionally deformed surfaces at micrometer resolutions and its application to hemispherical focal plane detector arrays,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 6, pp. 1122–1127, 2008.
- [35] D. M. Lyons, A. Armin, M. Stolterfoht, R. C. R. Nagiri, R. D. Jansen-Van Vuuren, B. N. Pal, P. L. Burn, S. C. Lo, and P. Meredith, “Narrow band green organic photodiodes for imaging,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 11, pp. 2903–2911, 2014.
- [36] R. D. J. Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, and P. Meredith, “Organic Photodiodes : The Future of Full Color Detection and Image Sensing,” *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4766–4802, 2016.
- [37] Y. Higashi, K. S. Kim, H. G. Jeon, and M. Ichikawa, “Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 3, p. 34502, 2010.
- [38] D. S. Leem, K. H. Lee, K. B. Park, S. J. Lim, K. S. Kim, Y. W. Jin, and S. Lee, “Low dark current small molecule organic photodetectors with selective response to green light,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 4, p. 43305, 2013.
- [39] E. Saracco, B. Bouthinon, J. M. Verilhac, C. Celle, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Dhez, and J. P. Simonato, “Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6534–6538, 2013.
- [40] A. K. Pandey, K. D. Johnstone, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, “Solution-processed pentathiophene dendrimer based photodetectors for digital cameras,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 196, pp. 245–251, 2014.
- [41] H. Zhang, S. Jenatsch, J. De Jonghe, F. Nüesch, R. Steim, A. C. Véron, and R. Hany, “Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9439, 2015.
- [42] A. Grimoldi, L. Colella, L. La Monaca, G. Azzellino, M. Caironi, C. Bertarelli, D. Natali, and M. Sampietro, “Inkjet printed polymeric electron blocking and surface energy modifying layer for low dark current organic photodetectors,” *Org. Electron.*, vol. 36, pp. 29–34, 2016.



# Chapitre V

Stabilité des photodétecteurs  
organiques

## Table des matières

<b>CHAPITRE V. STABILITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....</b>	<b>151</b>
5.1. BIBLIOGRAPHIE SUR LA STABILITE DES PHOTODETECTEURS ORGANIQUES .....	151
5.2. PROTOCOLE DE MESURE.....	152
5.3. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM .....	153
5.3.1. Etude de la durée de vie.....	153
5.3.2. L'effet de l'air ambiant .....	155
5.3.3. L'effet de l'air sec et de l'humidité.....	156
5.3.4. L'effet de la polarisation sans lumière.....	159
5.3.5. Photo-oxydation du polymère de la couche active .....	159
5.3.6. Stabilité de l'électrode PEDOT:PSS. Conductivité.....	166
5.3.7. Stabilité du travail de sortie de l'électrode PEDOT:PSS.....	168
5.4. MODELISATION DU VIEILLISSEMENT DANS LE CAS DU PCDTBT:PC <sub>60</sub> BM .....	170
5.4.1. Modèles utilisés .....	170
5.4.2. Résultats de modélisation numérique .....	171
5.5. PHOTODETECTEURS ORGANIQUES ISORG1:PC <sub>60</sub> BM .....	174
5.5.1. Etude de la durée de vie.....	174
5.5.2. L'effet de l'oxygène et de l'humidité.....	176
5.5.3. Evolution de l'efficacité quantique du photodétecteur ISORG1:PC <sub>60</sub> BM .....	180
5.6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE .....	181
5.7. BIBLIOGRAPHIE .....	182



## Chapitre V. Stabilité des photodétecteurs organiques

Ce chapitre porte sur la stabilité et les mécanismes de défaillance des photodétecteurs organiques possédant la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM ou ISORG1:PC<sub>60</sub>BM. Nous n'avons pas mené cette étude avec le couple P3HT:PC<sub>60</sub>BM car les performances des photodétecteurs fabriqués avec ce polymère étaient trop éloignées de l'état de l'art. Le protocole expliquant le vieillissement est présenté ainsi que les résultats expérimentaux. Nous avons fait varier les conditions de vieillissement de façon à décorréler les mécanismes de dégradation. Les paramètres accessibles étaient l'irradiance et l'atmosphère (air sec, azote pur ou azote humide). A partir de nos données expérimentales, les durées de vie ont été estimées pour les deux polymères. Enfin, une modélisation numérique de la dégradation à l'air est présentée dans le cas du couple PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

### 5.1. Bibliographie sur la stabilité des photodétecteurs organiques

Jusqu'ici, très peu de publications ont abordé le sujet de la stabilité ou des mécanismes de défaillance des photodétecteurs organiques. Ceci est en contraste avec les nombreuses publications concernant la stabilité des cellules photovoltaïques organiques. Il est pourtant essentiel de démontrer que les photodétecteurs organiques peuvent atteindre un niveau de stabilité suffisant pour une prochaine commercialisation. Dans la littérature, seuls certains éléments concernant la stabilité de ces dispositifs ont été reportés. Par exemple, E. Saracoo et al. ont reporté un photodétecteur possédant la couche active PBDTTT-C:PC<sub>70</sub>BM stable à l'air lorsqu'il était stocké dans l'obscurité. Au bout de 100 jours de stockage, aucune perte significative de sensibilité n'a été observée.[1] A. Pierre et al. ont reporté un petit photodétecteur de 0.16 mm<sup>2</sup> basé sur la couche active PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM qui, lorsqu'il est stocké en boîte à gants (atmosphère inerte) pendant 221 jours, ne présente pas de diminution en courant d'obscurité ou en efficacité quantique.[2] En revanche, une durée de vie inférieure à 24 heures est observée lorsque ce dispositif est polarisé à -5 V, illuminé et exposé à l'air ambiant. La particularité de cette étude est une observation d'augmentation du photocourant pendant le vieillissement qui n'est pas vraiment comprise (et sûrement paradoxale). M. Ramuz et al. ont également signalé une augmentation du photocourant lorsque leur dispositif basé sur la couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM était polarisé à -1 V et illuminé en boîte à gants.[3] Aucune explication sur cette augmentation n'a été donnée mais une durée de vie proche de 1800 heures a été signalée. Nous reviendrons dans les sections suivantes sur cette augmentation du photocourant puisque nous observons également le même phénomène pour la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. Une étude approfondie nous permettra de comprendre son origine.

Dans la littérature, on trouve également quelques exemples de stabilité sur les photodétecteurs organiques/hybrides sensibles au rayonnement UV mais les temps de mesure et les temps de fonctionnement signalés ne dépassent pas 17 et 100 heures respectivement.[4]–[7]

## 5.2. Protocole de mesure

Contrairement aux dispositifs photovoltaïques, il n'existe pas de protocole établi de mesure pour l'étude de la stabilité des photodétecteurs organiques. Pour les cellules solaires, nous pouvons imaginer un banc de mesure qui éclaire le dispositif à l'aide d'un simulateur solaire calibré à  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , [8] qui correspond à l'éclairement énergétique solaire arrivant sur la surface terrestre (il s'agit d'une convention principalement valable pour le  $45^{\text{ème}}$  parallèle puisque l'éclairement dépend de la latitude - dans ce protocole, nous faisons fi des conditions météo et de l'heure). Aussi, toujours pour les cellules solaires, nous pouvons envisager un éclairement constant pendant 12 heures suivi d'une même période dans l'obscurité (afin de mimer l'alternance jour/nuit). Pour les photodétecteurs organiques, les conditions de vieillissement ne peuvent pas être définies de façon « absolue » puisque les applications et les irradiances mises en jeu sont nombreuses et dépendent des applications. Par exemple, un photodétecteur utilisé pour l'inventaire de produits au sein d'un magasin n'aura besoin de fonctionner qu'uniquement aux heures d'ouverture et recevra un éclairage artificiel, souvent de faible intensité. Un photodétecteur gérant l'éclairage public aura besoin de fonctionner uniquement aux heures de coucher ou de lever de soleil mais recevra une quantité importante de photons et sera davantage exposé aux facteurs influençant la dégradation ou son bon fonctionnement. Ces facteurs peuvent être l'humidité, le rayonnement ultraviolet (UV), la poussière et bien sûr l'oxygène.

Les bancs fabriqués et utilisés pour les études de vieillissement (les BlackBox) sont détaillés dans le chapitre II, dans la section méthodologie. Dans ces travaux de thèse, l'éclairement énergétique pour le vieillissement sera fixé, dans la plupart des cas, à  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  en lumière monochromatique 528 nm provenant d'une LED verte haute puissance. Cette irradiance est élevée et correspond à une étude « accélérée » puisque les irradiances typiquement utilisées dans les applications commerciales sont de l'ordre de  $0.001 - 0.1 \text{ mW cm}^{-2}$  (le cas de la société ISORG). Nous allons voir dans les sections suivantes que la dégradation semble d'être proportionnelle à l'irradiance. Par conséquent, faire vieillir un dispositif organique à une irradiance « commerciale » comme  $0.1 \text{ mW cm}^{-2}$  reviendrait à attendre plusieurs années avant de voir les résultats concluants, ce qui ne peut pas être envisagé dans le cadre d'un travail de thèse.

Pendant le vieillissement, le photodétecteur est constamment polarisé à son point de fonctionnement optimal, c'est-à-dire à une tension de  $-2 \text{ V}$ , comme montré dans le chapitre IV. Le dispositif fait face au pire scénario de fonctionnement dans lequel il est constamment illuminé. La mesure du courant d'obscurité ne s'effectue qu'à de courts instants pendant lesquels la LED est éteinte, le délai entre deux mesures (qui correspond à la durée de l'illumination) augmente exponentiellement de façon à augmenter le nombre de points de mesure au début de vieillissement où les phénomènes de dégradation sont plus rapides. Le schéma expliquant la façon dont les mesures sont prises est présenté sur la Figure V-1. Nous notons ici qu'un protocole de mesure similaire est utilisé par la société ISORG. Puisque ce protocole consiste à illuminer le dispositif en continu et sans interruption, il permet de remonter aux durées de vie « minimales ».

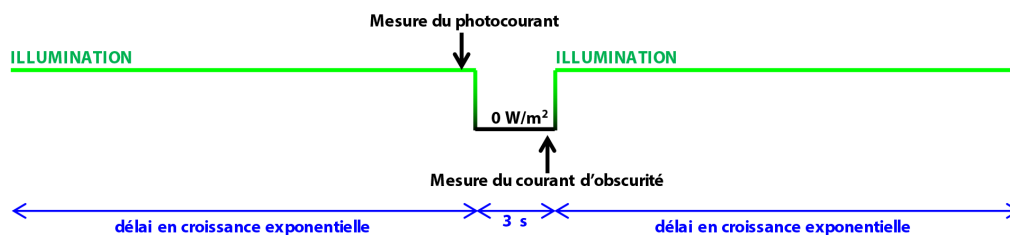


Figure V-1. Schéma expliquant le protocole de mesure adapté dans ces travaux de thèse.

### 5.3. Photodétecteurs organiques PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM

Dans cette section, nous étudions les photodétecteurs basés sur la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. La structure complète est verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM/PEDOT:PSS et les dispositifs organiques ne sont pas encapsulés.

#### 5.3.1. Etude de la durée de vie sous atmosphère inerte

Le premier test consiste à vérifier la stabilité dans le temps en mode de fonctionnement normal, c'est-à-dire en polarisant (-2 V) et en illuminant (1 mW cm<sup>-2</sup>) le photodétecteur. La boîte BlackBox dans laquelle se trouve le photodétecteur est purgée à l'aide d'un flux d'azote important pendant 10 minutes afin d'éliminer la présence d'oxygène et d'humidité. Ensuite, un flux constant d'azote de 100 mL min<sup>-1</sup> est maintenu à l'intérieur du boîtier afin de garantir une atmosphère inerte tout au long du vieillissement.

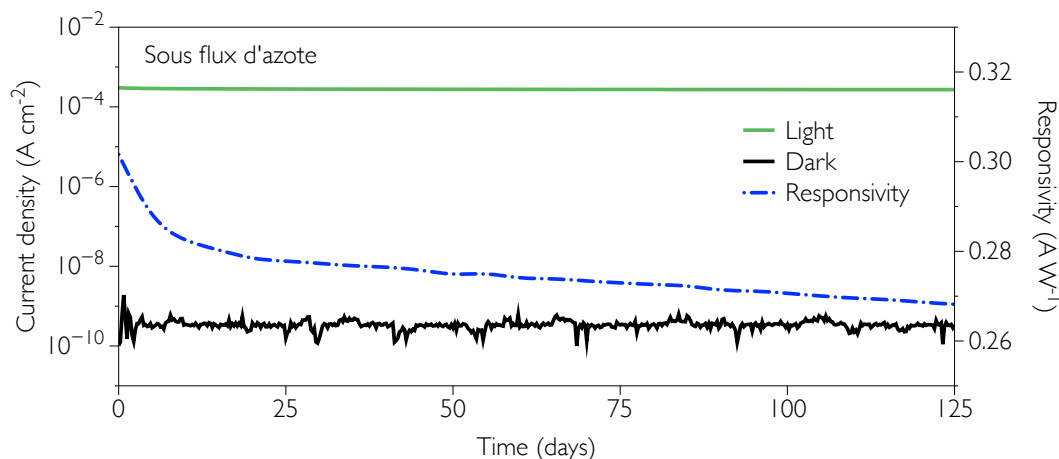


Figure V-2. Etude de vieillissement sous flux d'azote d'un photodétecteur organique PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM polarisé à -2 V. L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Un photodétecteur fonctionnant sous atmosphère inerte peut être considéré comme bien « encapsulé ». La Figure V-2 présente les résultats où le photocourant, le courant d'obscurité et la sensibilité ont été monitorés pendant le fonctionnement. 4 mois de vieillissement sans interruption ont été enregistrés. On remarque que le courant d'obscurité n'a pas augmenté et reste à sa valeur d'origine (de l'ordre de 0.3 nA cm<sup>-2</sup>). De légères variations de ce courant sont probablement dues à la pollution électromagnétique environnementale. Quant au photocourant, il diminue dès la première minute de fonctionnement. Deux périodes de cette

diminution peuvent être distinguées, comme présenté sur la Figure V-3. La première, qui dure à peu près 500 h (3 semaines), a une allure exponentielle. La deuxième semble de montrer une dégradation linéaire.

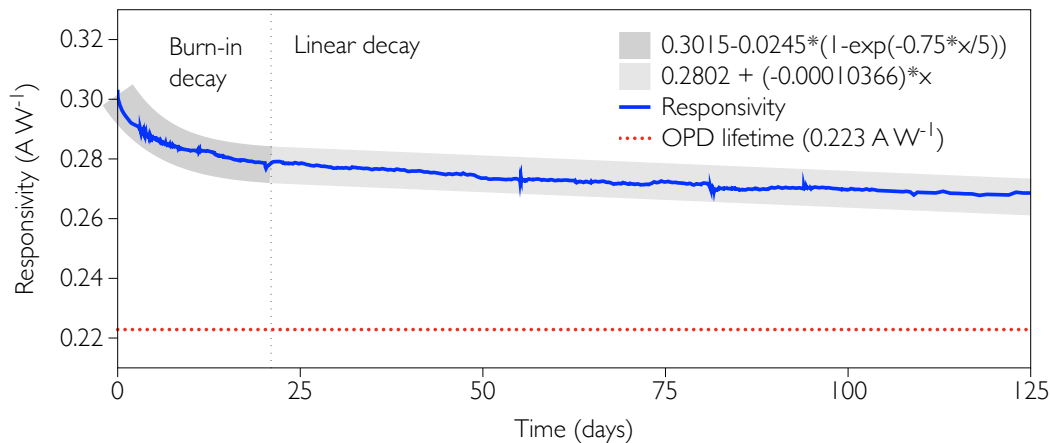


Figure V-3. Mise en évidence d'une période de dégradation burn-in suivie d'une dégradation linéaire pour le photodétecteur basé sur la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

Une dégradation exponentielle suivie d'une dégradation linéaire est communément observée dans le cas des cellules photovoltaïques organiques.[9], [10] La première est appelée *burn-in* et est attribuée aux réactions photochimiques de nature « inconnue » au sein de la couche active. Des traces d'oxygène ou des impuretés liées à la synthèse même du polymère peuvent être à l'origine de cette dégradation qui est activée par la lumière.[9]. Nous nous limiterons ici à dire que ce *burn-in* est beaucoup moins prononcé dans le cas des photodétecteurs que des cellules photovoltaïques, l'irradiance incidente étant de plusieurs ordres de grandeur inférieure. La perte en sensibilité observée au bout de 3 semaines, qui marque la fin de la période *burn-in*, est de 0.02 A W<sup>-1</sup>, soit une sensibilité de 0.28 A W<sup>-1</sup>.

En nous inspirant de cellules photovoltaïques, nous pouvons définir la durée de vie comme le moment pour lequel la sensibilité diminue de 20% par rapport à la sensibilité mesurée juste après la période *burn-in*. [11] On précise ici que cette durée de vie pour un photodétecteur dépendra du protocole expérimental utilisé. Dans notre cas, la sensibilité *post burn-in* est de 0.28 A W<sup>-1</sup>, le temps de vie sera pris pour la sensibilité de 0.223 A W<sup>-1</sup>. En regardant les figures ci-dessus, nous nous apercevons qu'il est impossible d'atteindre cette valeur au bout de 4 mois, une extrapolation linéaire est nécessaire pour mesurer le temps de vie, comme présenté sur Figure V-4. A partir de cette extrapolation, nous pouvons estimer qu'il faut environ 554 jours pour que la sensibilité diminue de 20% tout en supposant que la dégradation présente (toujours) une allure linéaire. La pente de l'extrapolation définit la vitesse à laquelle la sensibilité diminue, elle est de 4.32 μA W<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Une durée de vie de 554 jours à 1 mW cm<sup>-2</sup> et à -2 V est un excellent résultat qui prouve qu'un photodétecteur organique atteint un niveau de stabilité requis pour une future commercialisation. Il est à noter ici que le photodétecteur peut continuer à fonctionner après la période de 554 jours, à condition que le courant d'obscurité reste à son niveau d'origine.

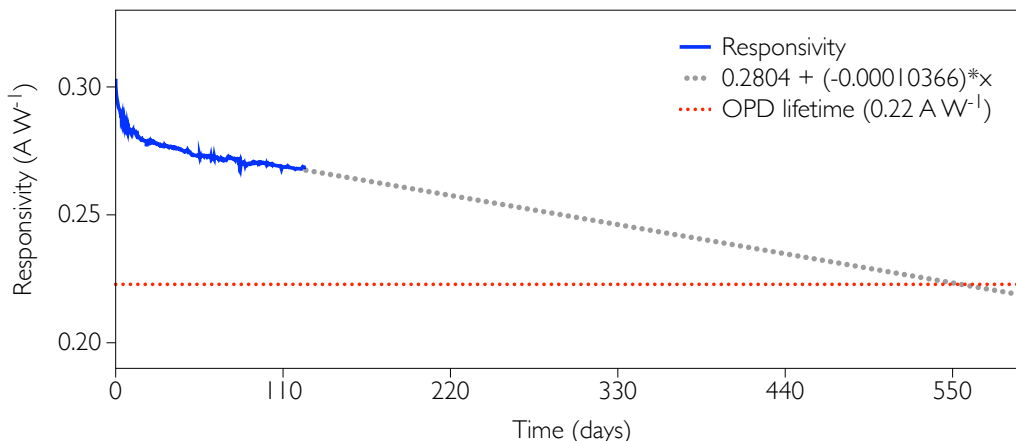


Figure V-4. Estimation de la durée de vie d'un photodétecteur basé sur PCDTBT :PC<sub>60</sub>BM.

### 5.3.2. L'effet de l'air ambiant

En effectuant une étude de vieillissement similaire à l'air ambiant (25 °C, humidité relative d'environ 45%), nous remarquerons une dégradation rapide, comme présenté sur la Figure V-5. Le photocourant diminue rapidement jusqu'à environ 100 minutes après le début de l'expérience. On observe ensuite son « amélioration », jusqu'ici inexpliquée dans la littérature.

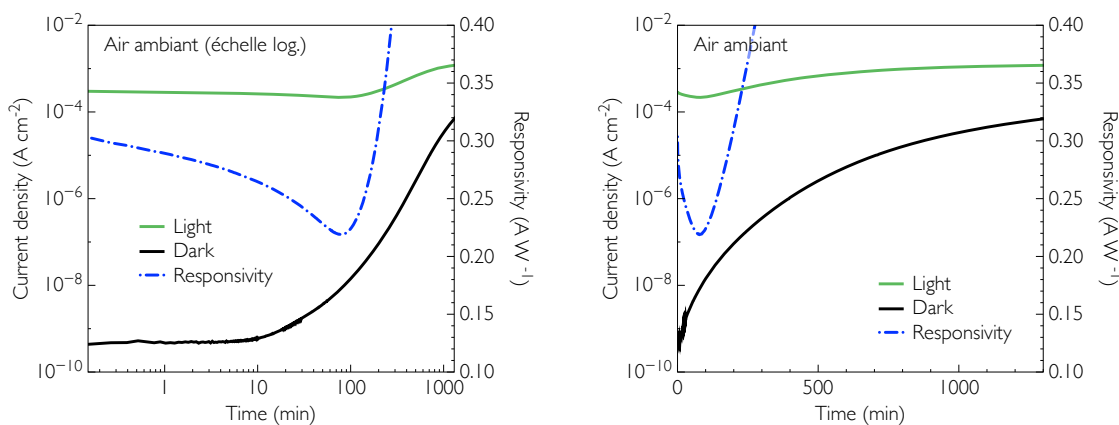


Figure V-5. Vieillessement à l'air ambiant d'un photodétecteur organique PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. Une représentation logarithmique (à gauche) et linéaire (à droite) sont présentées. L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Cette amélioration ne peut pas être considérée comme « bénéfique » puisqu'en même temps le courant d'obscurité augmente aussi, et ceci à partir de 10 min d'éclairement. La contribution de ce dernier n'est cependant pas suffisante pour expliquer l'augmentation du photocourant, ce dernier étant en effet la somme du courant d'obscurité et du courant généré par les photons. La durée de vie ne dépasse pas 100 min lorsque le dispositif est exposé à l'air ambiant alors qu'elle est plusieurs centaines de jours quand le photodétecteur est à l'abri d'oxygène et d'humidité.

Pour aller plus loin dans la compréhension de cette dégradation, j'ai effectué une série de caractéristiques tension-courant pendant le fonctionnement à l'air ambiant pour observer la

cinétique. Plusieurs courbes ont été enregistrées pendant une durée de 963 min. Les résultats sont présentés sur la Figure V-6.

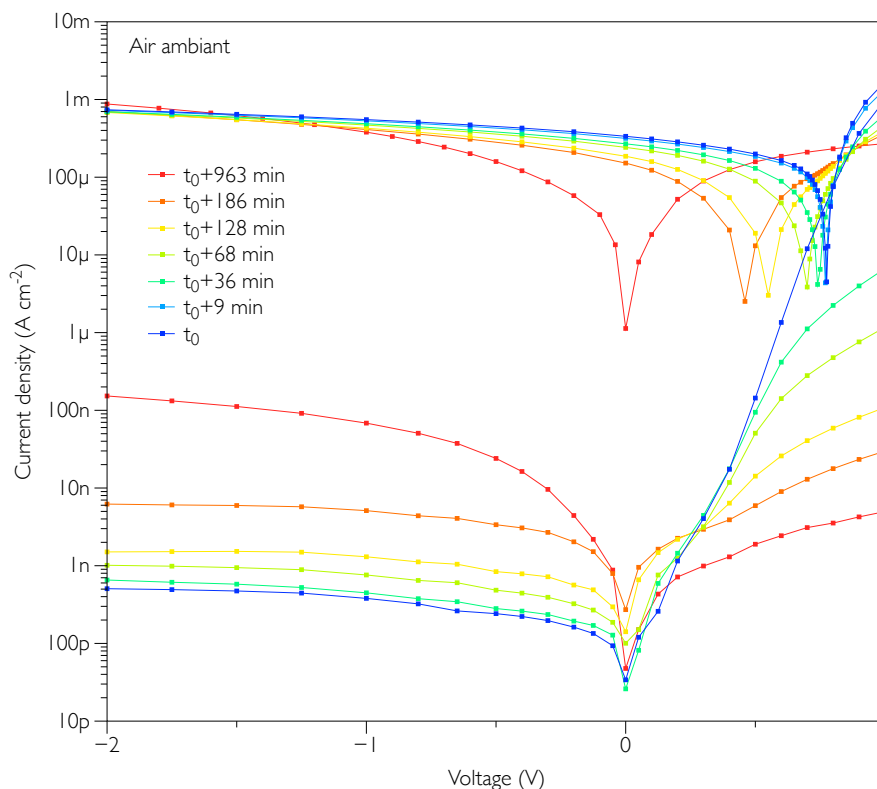


Figure V-6. L'évolution de la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique en fonctionnement normal à l'air ambiant. L'éclairement énergétique est de  $2.5 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Sur cette figure, nous pouvons observer plusieurs tendances. Le courant du dispositif est affecté surtout dans sa partie directe. En effet, l'injection des charges diminue de plusieurs ordres de grandeur. Le mode « photovoltaïque » se dégrade en espace de quelques dizaines de minutes, la tension  $V_{OC}$  chute rapidement jusqu'à arriver à 0 V au bout de 16 heures d'éclairement. Quant au point de fonctionnement à -2 V, on remarque que le photocourant ne varie pas de façon importante, la sensibilité diminue lentement pour ensuite remonter et dépasser la valeur d'origine. Le courant d'obscurité augmente rapidement tout en dégradant les performances du photodétecteur. La valeur « seuil » de  $10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$  est dépassée au bout de 200 min.

### 5.3.3. L'effet de l'air sec et de l'humidité

Afin de décorrélérer l'influence de l'oxygène et de l'humidité, deux vieillissements parallèles allant jusqu'à 4000 minutes ont été entrepris. Le premier sous air sec (en envoyant un flux constant azote-oxygène), et le deuxième sous azote humide. Les bancs fabriqués pour ce type d'expérience ont été présentés dans le chapitre II sur la méthodologie. On note ici qu'il est impossible de faire varier le taux d'humidité relative à l'intérieur de la BlackBox (il aurait fallu un système plus complexe mais aussi onéreux) et que ce taux atteint 100%

au bout d'une vingtaine minutes. Le banc expérimental est, par conséquent, purgé pendant 20 min avec de l'azote seul avant le début du vieillissement.

Les résultats de ces deux vieillissements sont présentés sur la Figure V-7. Le vieillissement à l'air sec semble d'être très similaire au vieillissement à l'air ambiant, les allures des courbes de photocourant, de sensibilité et de courant d'obscurité sont quasi identiques à un détail près. La dégradation à l'air sec est environ deux fois moins rapide que dans le cas d'air ambiant (ce qui peut se voir en comparant l'axe des abscisses de ces deux figures).

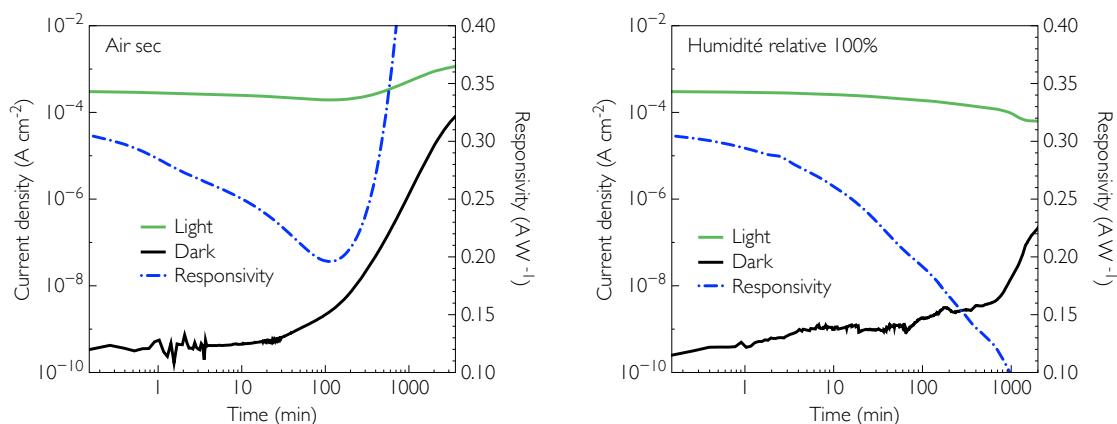


Figure V-7. Le vieillissement d'un photodétecteur organique sous air sec (à gauche) et sous azote humide (à droite). Le taux d'humidité relative est de 100%. L'éclairement énergétique incident est de  $1 \text{ mW cm}^{-2}$ .

L'humidité contribue à la dégradation à l'air. Son effet à part est présenté également sur la Figure V-7. Nous observons une dégradation assez prononcée pour le photocourant, la sensibilité chute rapidement vers  $0 \text{ A W}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer que nous n'observons plus cet effet d'augmentation du photocourant pour le photodétecteur fonctionnant sous azote humide. Cela implique que l'oxygène joue un rôle primordial dans ce processus. Le courant d'obscurité, quant à lui, augmente dès la première minute de fonctionnement diminuant ainsi le ratio on/off.

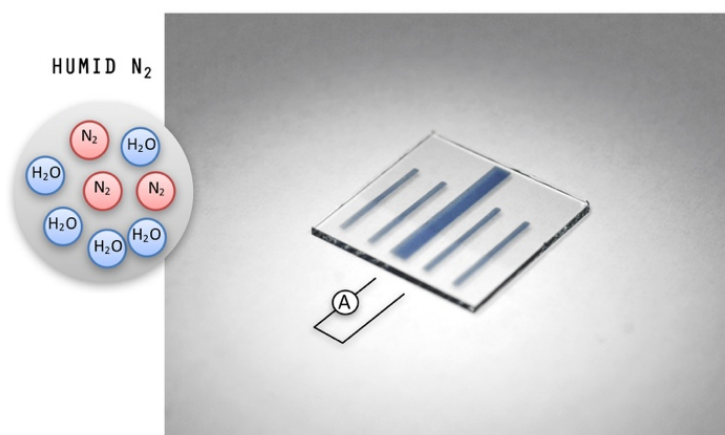


Figure V-8. Schéma du dispositif réalisé pour la mise en évidence de l'effet de l'humidité sur le courant d'obscurité parasite.

Cependant, nous nous sommes aperçus que ce courant d'obscurité pouvait avoir une origine externe et être totalement réversible lorsque le dispositif fonctionnait sous azote humide (humidité relative 100%). En effet, dans ces conditions d'atmosphère, de l'eau condense sur la surface du photodétecteur, formant ainsi une fine couche d'eau entre les électrodes. Un courant parasite peut alors apparaître. Pour mettre en évidence cet effet, j'ai réalisé des dispositifs contenant uniquement les électrodes sérigraphiées sur une lame de verre, comme présenté sur Figure V-8. L'expérience consistait à lire le courant d'obscurité entre les deux électrodes en présence d'azote pur ou d'azote humide.

La lame de verre étant isolante, le courant doit être nul. Sous azote, nous ne mesurons que le bruit de l'appareillage mais sous azote humide (humidité relative à 100%), nous observons une augmentation du courant sur plusieurs ordres de grandeur. Ce courant peut donc fausser les résultats sur un dispositif entier, surtout pour la mesure du courant d'obscurité car il atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{-8}$  A, comme présenté sur Figure V-9.

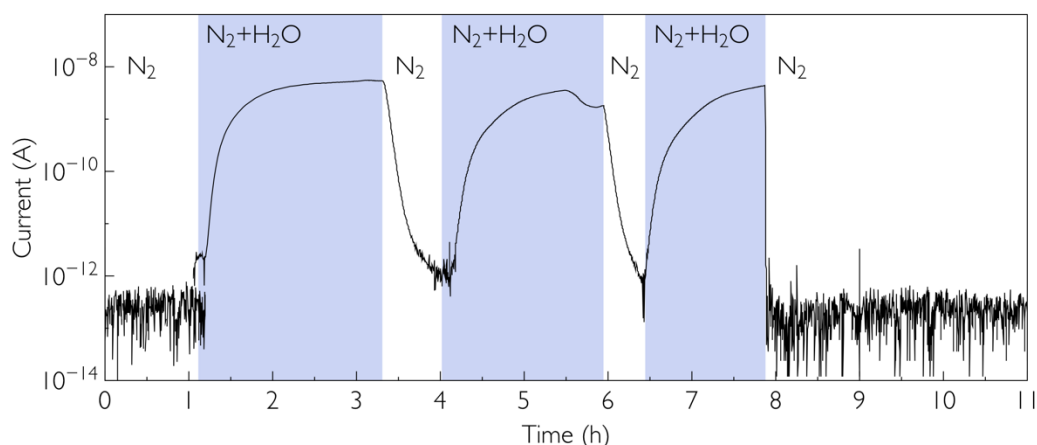


Figure V-9. L'effet de l'humidité sur le courant parasite entre deux électrodes. Un flux d'azote pur/azote humide est alterné.

Lorsqu'un flux d'azote pur est envoyé, l'eau s'évapore et le courant parasite diminue progressivement pour disparaître complètement. L'origine de ce courant provient vraisemblablement d'un courant ionique entre les deux électrodes de PEDOT:PSS. La conduction des ions présents dans le PEDOT:PSS est assurée par une fine couche d'eau sur la surface du verre sous atmosphère humide. Le courant d'obscurité observé sur la Figure V-7 pour le vieillissement sous azote humide est probablement dû à ce mécanisme de conduction. Ce phénomène est particulièrement pénalisant pour une matrice de photodétecteurs car la distance séparant les électrodes est très réduite.

Les résultats présentés dans cette section montrent qu'il est impossible de faire fonctionner le photodétecteur organique à l'air ambiant, à l'air sec ou en présence d'humidité. L'oxygène et l'humidité sont fatals quant au bon fonctionnement du dispositif. Par conséquent, une bonne encapsulation est nécessaire afin de garantir la durée de vie de 554 jours obtenue à l'aide d'un flux d'azote pur. Pour pousser plus loin et tenter de comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu, nous avons procédé à un vieillissement dans l'obscurité.



### 5.3.4. L'effet de la polarisation sans lumière

Afin de comprendre l'influence de l'oxygène et de l'éclairement énergétique sur la dégradation, nous avons effectué un vieillissement dans l'obscurité. Le photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM fut polarisé à -2 V à l'air ambiant. Le résultat est présenté sur la Figure V-10. La durée du vieillissement fut 13 jours.

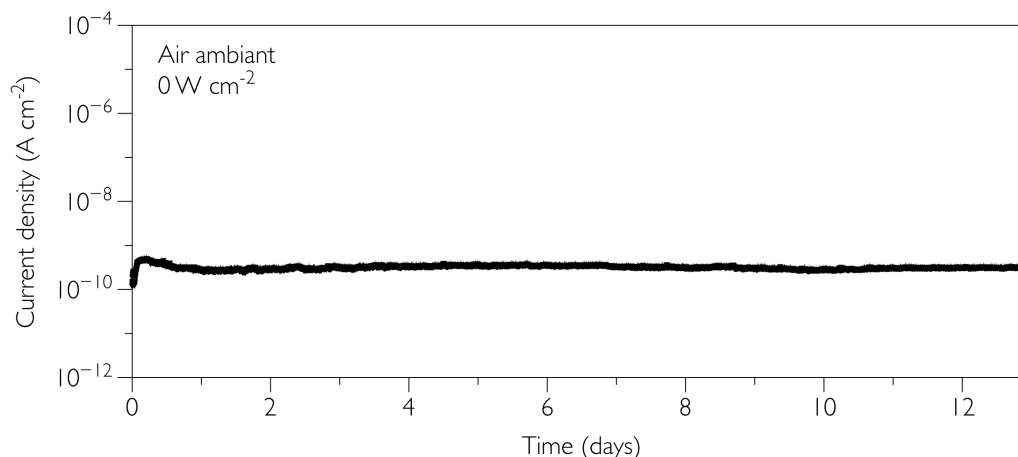


Figure V-10. Courant d'obscurité mesuré lors d'un vieillissement à l'air ambiant d'un photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM polarisé à -2 V.

Le fait d'appliquer une tension sans illuminer ne semble pas dégrader la cellule puisque nous n'observons aucun changement dans le courant d'obscurité au bout de 13 jours. Ce résultat montre que la dégradation observée sur des courbes précédentes est initiée par la lumière. Il s'agit vraisemblablement d'une combinaison lumière-oxygène-humidité.

### 5.3.5. Photo-oxydation du polymère de la couche active

Jusqu'ici nous avons vu que l'oxygène et l'humidité jouent un rôle important dans la dégradation d'un photodétecteur lorsque ce dernier est illuminé. Dans cette section nous poursuivons notre étude sur la stabilité en regardant l'effet de la lumière sur la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

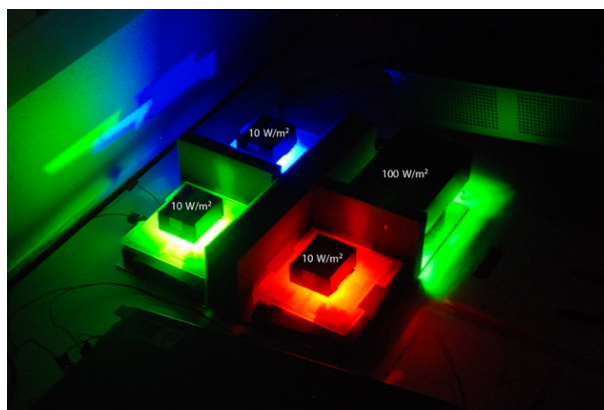


Figure V-11. Le banc expérimental pour étudier l'effet de l'éclairement énergétique sur la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM.

Pour cela, j'ai réalisé un banc expérimental sur lequel il était possible de placer une lame de verre avec la couche active et de l'illuminer en utilisant différentes couleurs et irradiances. Les trois LED haute puissance délivrant une couleur de 455, 528 et 625 nm, dont la calibration est détaillée dans le chapitre II, ont été choisies pour un éclairage énergétique de 1 ou 10 mW cm<sup>-2</sup>. Cette étude s'effectuait également à l'air ambiant, comme présenté sur la Figure V-11.

Les résultats avec une LED verte calibrée à 1 mW cm<sup>-2</sup> sont présentés sur la Figure V-13. Nous remarquerons une impressionnante stabilité de la couche active puisqu'au bout de 890 heures (37 jours) d'éclairage, le spectre d'absorption de la couche active ne change que légèrement.

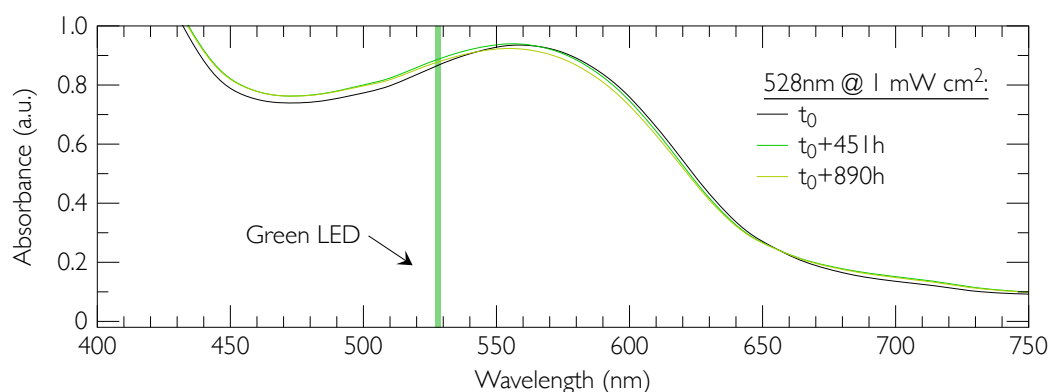


Figure V-12. L'évolution du spectre d'absorption de la couche PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM illuminée dans l'air par une LED verte de haute puissance. L'éclairage énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Les résultats pour les LED rouge et bleu sont similaires et présentés sur la Figure V-13. Dans les trois cas, on observe un déplacement du spectre vers le bleu, qui est plus prononcé pour les photons bleus (plus énergétiques) car d'environ 6 nm. Pour un éclairage vert et rouge, ce déplacement est de 3 et de 1 nm respectivement. Ce déplacement vers le bleu (nommé *blueshift*) ainsi que la perte du pic caractéristique du polymère sont la signature d'un phénomène complexe appelé photo-oxydation résultant d'une perte de la  $\pi$ -conjugaison du polymère.[12][13] Etant donnée la faible dégradation observée, il est difficile de conclure si les photons d'une couleur donnée contribuent plus à la dégradation que les autres photons. Néanmoins, nous observons que la cinétique de cette dégradation dépend du recuit de la couche active. En effet, les mesures présentées sur les Figure V-12 et Figure V-13 ont été effectuées pour les couches actives spin-coatées en boîte à gants et transférées directement au spectromètre UV-Vis. Or, la couche active subit un recuit de 100 °C pendant 15 min à l'air lors de la sérigraphie de l'électrode PEDOT:PSS, ce recuit étant nécessaire à l'évaporation du solvant dans l'encre. Dans notre cas, le recuit accélère la diminution du pic caractéristique du polymère par un facteur 15, comme présenté sur la Figure V-14. Cette accélération est observable pour le polymère seul et pour la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. En particulier, 3 heures d'éclairage à 10 mW cm<sup>-2</sup> pour la couche non recuite correspondent à seulement 2 heures d'éclairage à 1 mW cm<sup>-2</sup> pour la couche recuite. Le recuit du PCDTBT a déjà été reporté dans la littérature comme un processus créant une séparation des phases non favorable

dans la couche active à la collecte des charges,[14] qui introduit des centres de recombinaisons.[15]

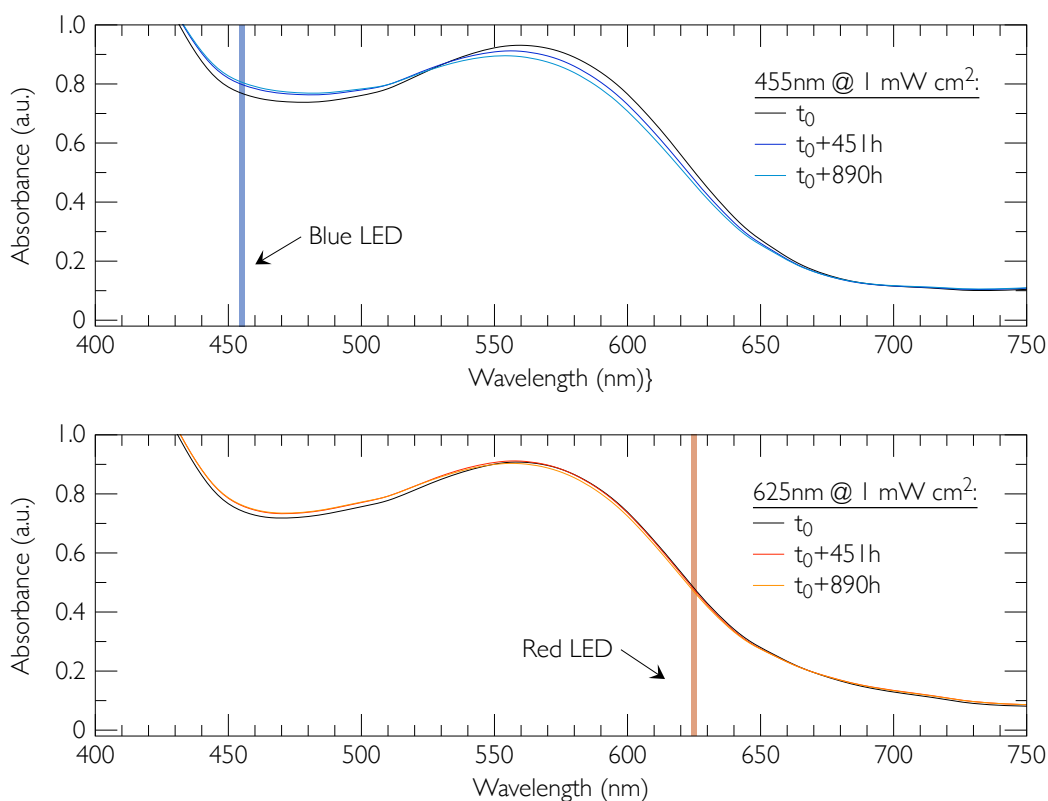


Figure V-13. L'évolution du spectre d'absorption de la couche PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM illuminée dans l'air par une LED bleu et rouge de haute puissance. L'éclairement énergétique est de  $1 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Il est tout de même difficile de conclure à quel point ce recuit fragilise le polymère puisque les performances à  $t_0$  sont bonnes. Il aurait été préférable d'effectuer ce recuit en atmosphère inerte (azote) pour étudier son influence et comparer les performances optoélectroniques. Ceci n'est pas cependant possible dans notre salle blanche.

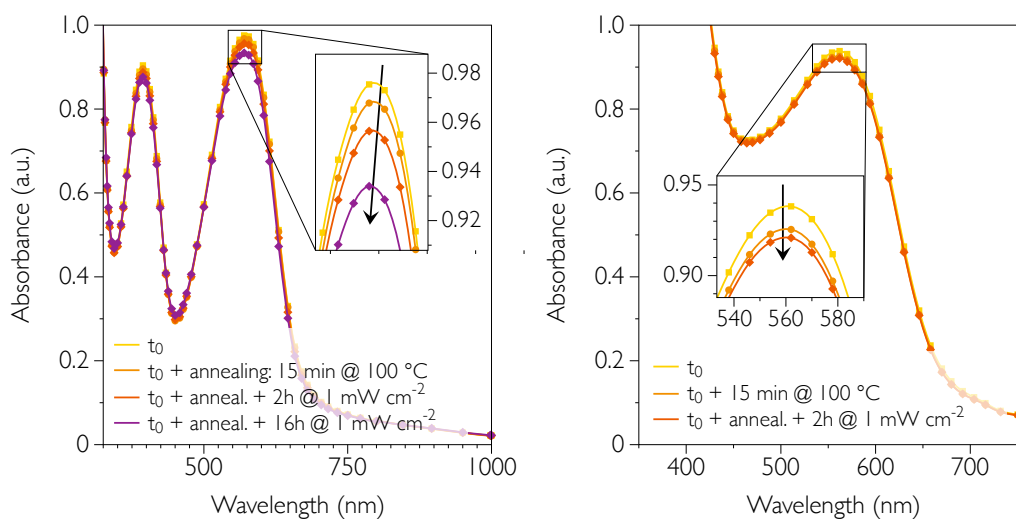


Figure V-14. L'effet du recuit du polymère seul (à gauche) et de la couche active (à droite) sur l'évolution du spectre d'absorption sous éclairement énergétique de  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant.

Afin de mettre en évidence le phénomène de photo-oxydation pour le PCDTBT, une irradiance plus forte était nécessaire. La Figure V-15 illustre l'évolution spectre d'absorption de la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM illuminée par une lumière verte de 10 mW cm<sup>-2</sup>. A cette irradiance, le processus est plus rapide et nous pouvons observer une diminution d'absorption de 42% pour le pic caractéristique du polymère, et ceci au bout de 1171 heures d'éclairage (soit 48 jours). Ce résultat est encourageant dans le sens où il montre une grande stabilité de la couche active face à l'air et à l'éclairage.

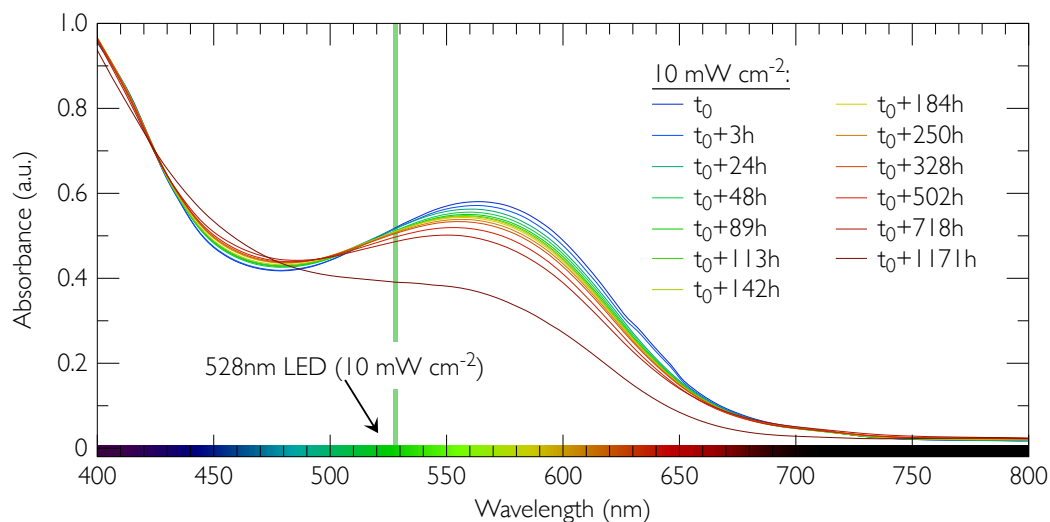


Figure V-15. L'évolution du spectre d'absorption de la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM illuminée à l'air par une LED calibrée à 10 mW cm<sup>-2</sup>.

En étudiant de près l'expérience présentée sur la Figure V-15, on s'aperçoit que la couleur de la couche active change puisque le spectre d'absorption évolue. On remarque une diminution significative l'épaisseur de la couche active photo-oxydée, de l'ordre de  $28 \pm 18$  nm (mesuré par profilomètre tactile). La Figure V-16 présente l'aspect visuel de la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM éclairée pendant 1171 heures (49 jours) à 10 mW cm<sup>-2</sup>. Seulement une petite zone de la couche fut éclairée, cette zone est délimitée par le porte-substrat du spectromètre UV-Vis utilisé.

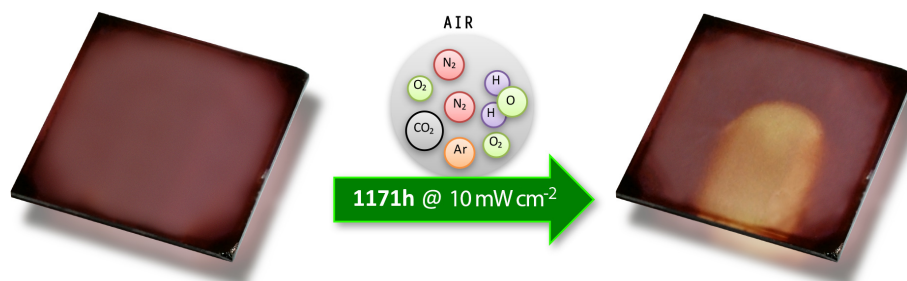


Figure V-16. Un film PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM avant (à gauche) et après (à droite) l'éclairage énergétique de 10 mW cm<sup>-2</sup> pendant 1171 heures.

La photo-oxydation du PCDTBT a été étudiée en détails par A. Tournebize et al.[13] La microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge (IR), et la méthode au

nom cabalistique HS-SPME-GC-MS (expliqué plus loin) furent utilisées dans ces travaux pour comprendre la photo-oxydation de ce matériau donneur d'électrons.[16] En me basant sur ces travaux ainsi que sur les travaux récents reportés sur la photo-oxydation,[17]–[19] il est possible de retracer schématiquement la photo-oxydation du PCDTBT comme présenté sur les Figure V-17 et Figure V-18.

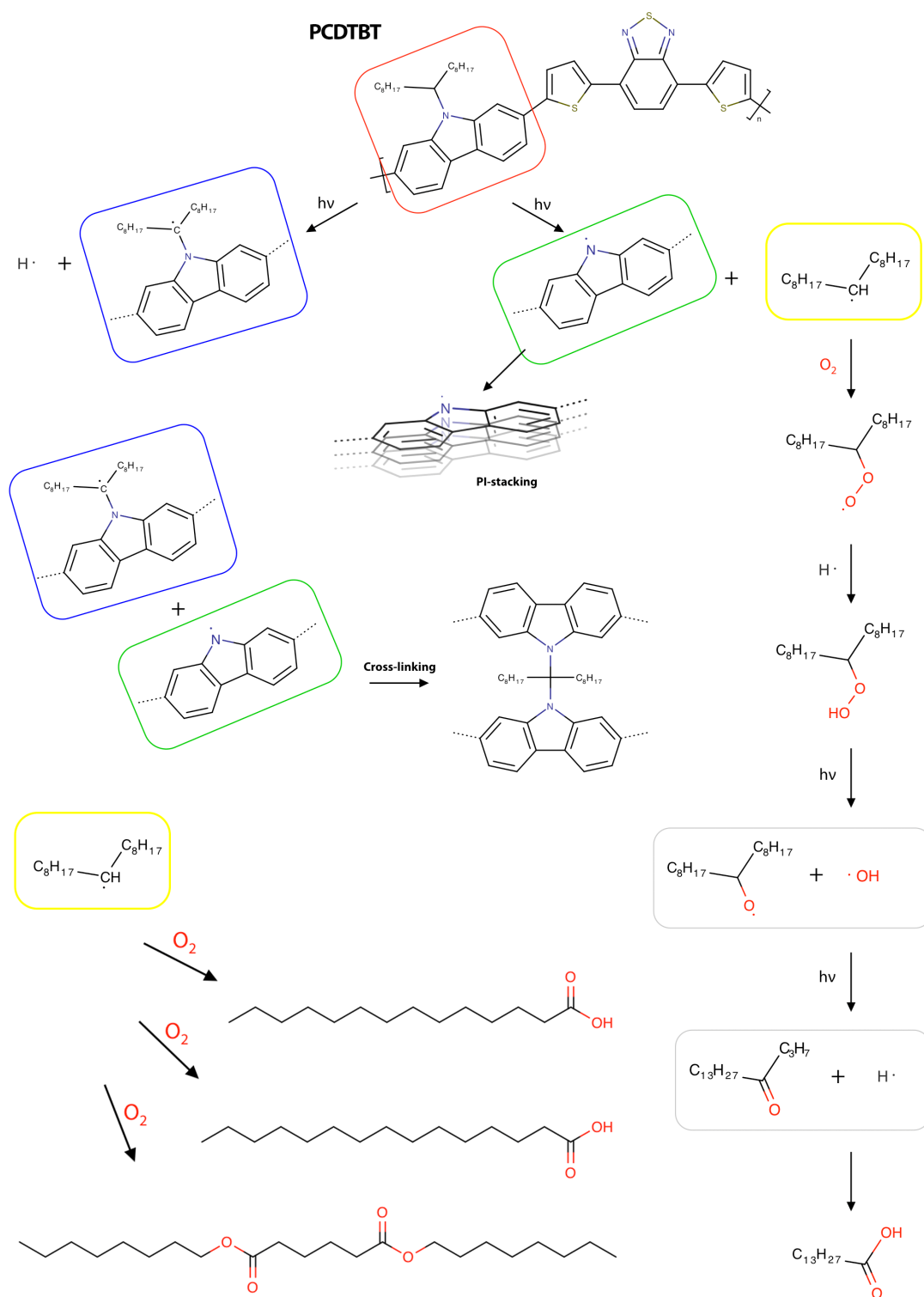


Figure V-17. La photo-oxydation du PCDTBT expliquée en détails. Adapté de [13], [17]–[19].

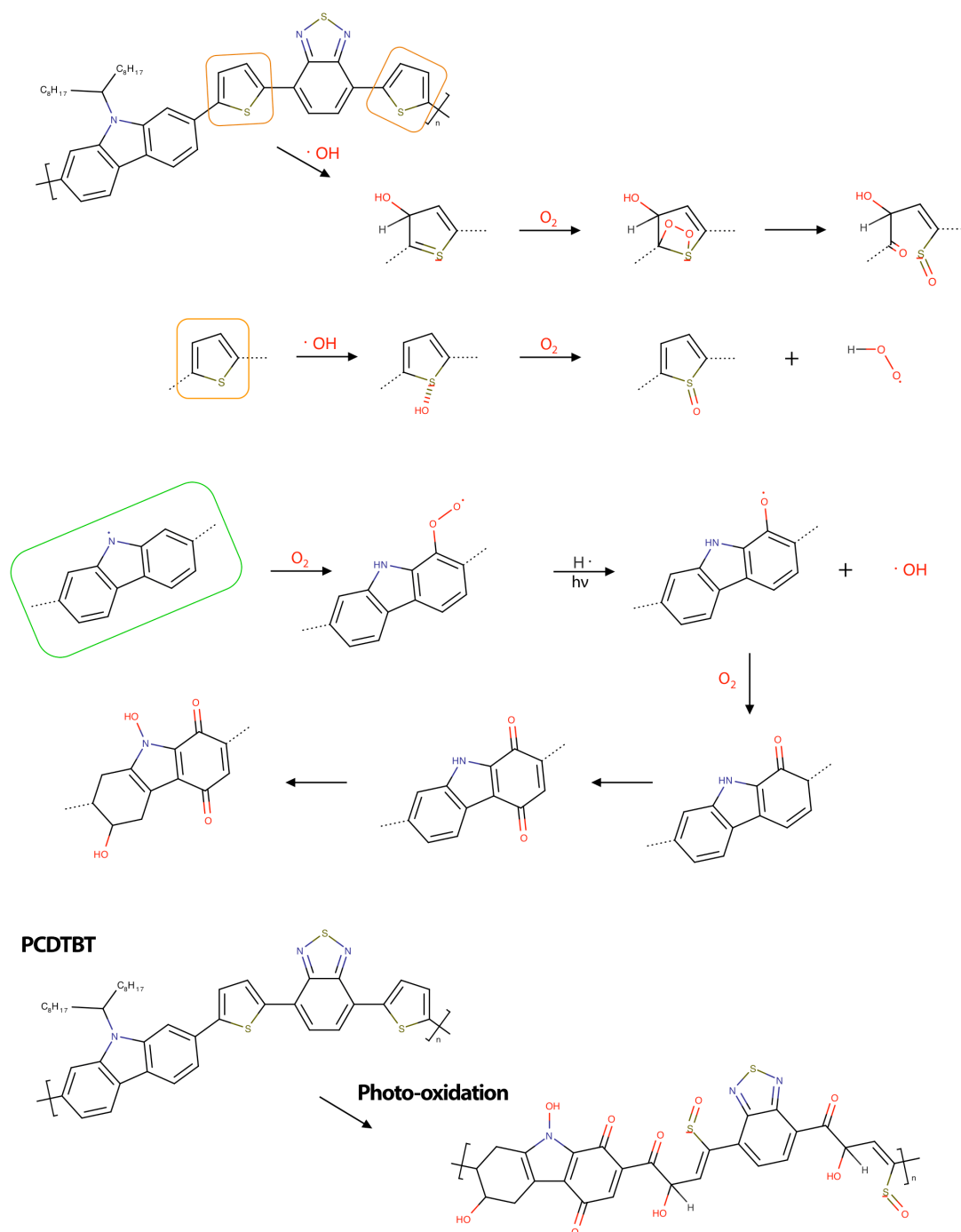


Figure V-18. La photo-oxydation (suite) du PCDTBT expliquée en détails. Adapté de [13], [17]–[19].

Nous nous limiterons ici à dire que c'est l'unité carbazole du polymère qui se sépare de la chaîne alkyle par la scission de la liaison N–C (carbone-azote) lors de l'absorption d'un photon, cette liaison étant la plus faible. Deux radicaux libres sont ainsi créés pouvant réagir avec l'oxygène. La partie polymère sans la longue chaîne alkyle peut alors se réarranger dans l'espace ( $\pi$ -stacking), comme présenté sur la Figure V-17. Ce réarrangement peut expliquer une absorption supplémentaire observée à de faibles longueurs d'onde observé sur les Figure V-13 et Figure V-15 et lorsque la couche active est illuminée en boîte à gants (lumière sans oxygène). La chaîne alkyle qui présente un radical libre réagira avec l'oxygène

pour former, à travers différentes réactions, des composés hyperperoxydes ou des acides carboxyliques. En particuliers, des composés volatiles sont créés et détectés par la technique HS-SPME-GC-MS qui peut se traduire par Headspace Statique avec la Micro-Extraction en Phase Solide (HS-SPME) employée avec la chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée à une détection par spectrométrie de masse (SM). Trois exemples de ces composés volatils sont donnés sur la Figure V-17: acide tétradécanoïque, acide pentadécanoïque et acide dioctylester hexandioïque. Ces composés organiques, parmi de nombreux autres (car la liste n'est pas exhaustive) sont responsables de la perte de l'épaisseur de la couche active observée dans ces travaux de thèse. La chaîne alkyle qui augmente la solubilité du polymère est aussi un maillon faible de la structure.

Les réactions de photo-oxydation continuent donnant lieu à la réticulation des unités carbazole et benzothiadiazole (*cross-linking*), présentée également sur la Figure V-17, et à la photo-oxydation de l'unité carbazole et l'ouverture de l'unité thiophène, les deux présentées sur la Figure V-18. Un exemple du polymère PCDTBT sous forme « photo-oxydée » est également illustré sur cette dernière figure. La perte de l'épaisseur correspond au volume et interviendra dans un premier temps au niveau de l'électrode supérieure. En effet, cette dernière est de nature poreuse et n'empêchera pas l'oxygène de pénétrer jusqu'à l'interface. L'interface entre la couche active et l'électrode supérieure semble être le point faible de la structure.

Connaissant ces mécanismes de photo-oxydation, il est important de noter que les temps nécessaires à voir le spectre d'absorption se dégrader à l'air (plusieurs dizaines de jours) ne correspondent pas, à première vue, aux durées de vie mesurés pour les dispositifs entiers exposés à l'air (qui est de quelques heures seulement). Plusieurs hypothèses sont alors à considérer. Par exemple, les quantités « infimes » d'oxygène sont couramment reportées dans la littérature comme un facteur majeur pouvant initier la dégradation dans les cellules photovoltaïques.[20]–[22] Puisque notre processus de fabrication s'effectue en partie à l'air, l'oxygène est omniprésent au sein même de la couche active. Un *blueshift* de quelques nanomètres observé sur le spectre d'absorption pourrait en effet être suffisant pour expliquer les durées de vie à l'air très limitées. Ceci impliquerait que les cinétiques de la dégradation « optique » et « électrique » ne sont pas identiques. Nous reviendrons sur ce point dans le cas du polymère ISORG1.

Une deuxième hypothèse pour expliquer une diminution rapide des performances est le dopage par l'oxygène (*oxygen doping*) qui se traduit par la création d'états de transfert de charge entre la couche active et l'oxygène.[23] Plusieurs types de dopages sont reportés dans la littérature, l'oxygène est décrit comme un dopant de type P et ce dopage (non intentionnel) est assisté par la lumière.[24] Après la génération d'un exciton, l'électron est capturé par l'oxygène ce qui implique l'augmentation de la concentration en trous dans la couche active. L'oxygène forme par conséquent avec l'électron un complexe de transfert de charge dont l'énergie de liaison est faible.[25] Ce dopage, plus intense pour les polymères amorphes comme le PCDTBT, a été suggéré par A. Pierre et al. comme un facteur limitant les performances optoélectroniques des photodétecteurs organiques à l'air.[2] Nous n'avons pas travaillé sur cette hypothèse mais nous soulignons qu'il est possible de s'appuyer sur des

mesures de capacité en fonction de la tension,  $C(V)$ , pour retrouver la densité du dopant et sa variation (si elle a lieu) en fonction des conditions de vieillissement (azote, air, air sec). C'est une mesure à considérer en guise de perspectives.

Une troisième hypothèse pouvant expliquer une rapide chute des performances du photodétecteur malgré une faible variation du spectre UV-Vis est la dégradation de l'électrode supérieure PEDOT:PSS. Cette dégradation n'était pas considérée jusqu'ici et fait l'objet de la section suivante.

### 5.3.6. Stabilité de l'électrode PEDOT:PSS. Conductivité

Une évolution significative du travail de sortie de l'électrode pendant la dégradation (si elle a lieu) pourrait également diminuer la barrière de l'injection de charges et augmenter le courant d'obscurité. Dans les sections suivantes nous regarderons quel est l'effet de l'oxygène et de l'humidité sur la dégradation du PEDOT:PSS.

L'encre de sérigraphie PEDOT:PSS utilisée dans ces travaux est un produit commercial de la marque *Agfa*, modèle EL-P-5015. La concentration du PEDOT:PSS est de 5% dans un solvant non communiqué par le fabricant. Cependant, la présence d'un point d'éclair de 96 °C sur les données de sécurité indique qu'il peut s'agir d'un alcool (probablement isopropanol) et non de l'eau. Pour cette encre, les additifs utilisés ne sont pas communiqués non plus.

La dégradation du PEDOT:PSS en présence de lumière ou d'oxygène pourrait se traduire par un changement de sa conductivité (observé en mesurant la résistance surfacique) ou bien par un changement de son travail de sortie (mesuré par la sonde Kelvin). Dans cette section, nous regarderons comment la résistance surfacique de l'électrode évolue sous différentes conditions d'éclairement ou d'atmosphère. Pour cela, j'ai déposé le PEDOT:PSS sur des lames de verre par la technique *Doctor blade*, comme présenté sur la Figure V-19. L'épaisseur est identique à l'épaisseur des électrodes sur un dispositif entier. Les résistances surfaciques étaient de l'ordre de 25 Ohm sq<sup>-1</sup> avant le début du vieillissement. Cinq mesures ont été prises pour chaque dépôt.

Sample	Conductivity (Ohm sq <sup>-1</sup> )
A1	26.92 ± 2.32
A2	22.03 ± 2.51
A3	23.30 ± 3.02
A4	21.48 ± 1.97
A5	23.12 ± 2.33

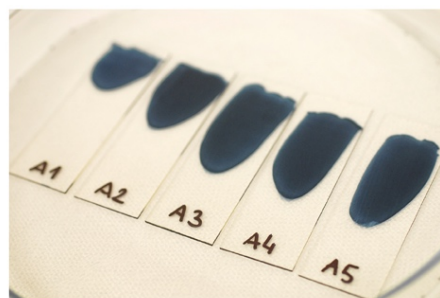


Figure V-19. Mesures de la résistance surfacique pour les lames de verre contenant le PEDOT:PSS

Les lames de PEDOT:PSS ont ensuite été stockées à l'air dans l'obscurité ou stockés à l'air sous un éclairage vert (528 nm) de 10 mW cm<sup>-2</sup>. L'expérience a duré 570 heures, soit un peu plus que 3 semaines. Les résultats sont présentés sur la Figure V-20.



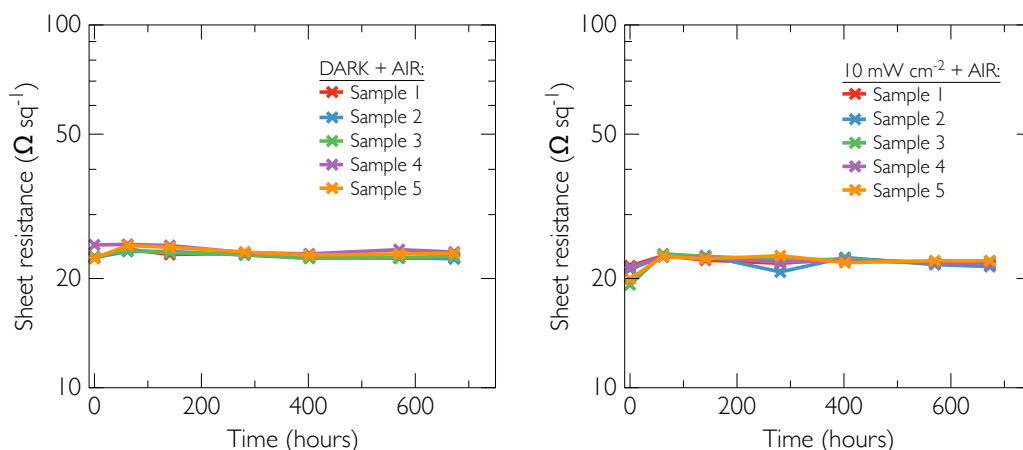


Figure V-20. L'évolution de la résistance surfacique du PEDOT:PSS stocké à l'air ambiant dans obscurité (à gauche) et sous une forte irradiance de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  (à droite).

Nous n'observons pratiquement aucun changement pour la résistance surfacique du PEDOT:PSS, et ceci malgré une forte irradiance. Une légère augmentation de cette résistance est observée le premier jour mais ce changement de l'ordre de  $5 \Omega \text{ sq}^{-1}$  peut être négligé. Le PEDOT:PSS semble d'être stable à l'air et à la lumière verte. Une expérience similaire sous l'azote humide est présentée sur la Figure V-21. Nous observons ici également une excellente stabilité dans le temps.

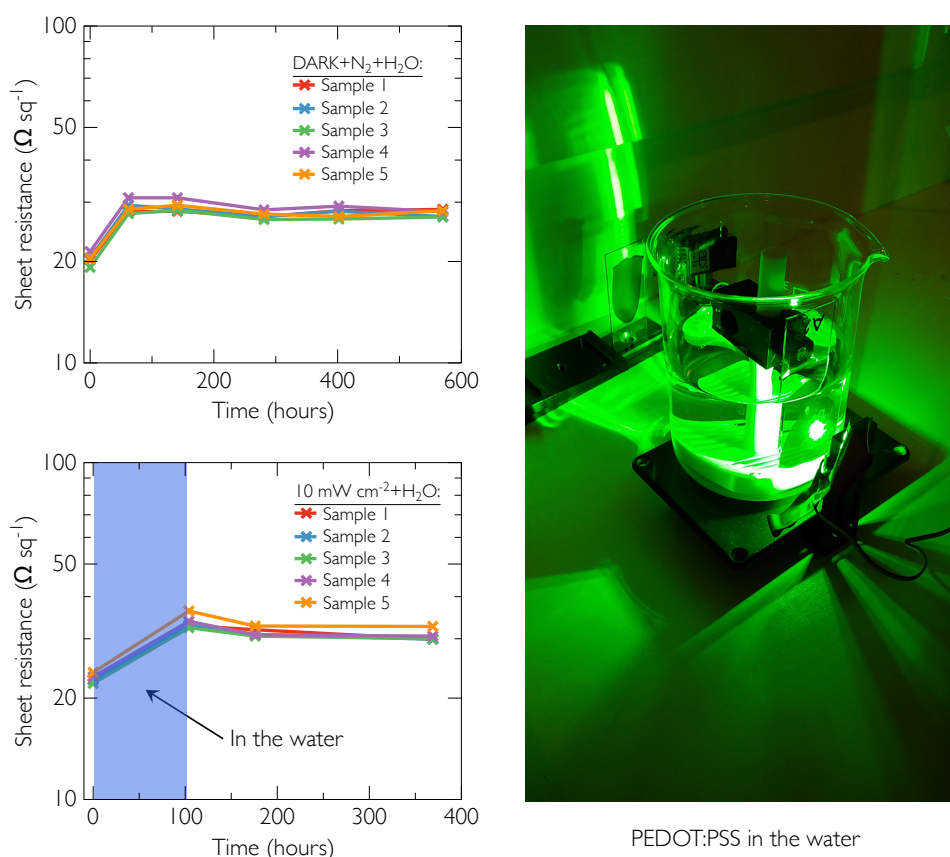


Figure V-21. L'évolution de la résistance surfacique du PEDOT:PSS stocké sous azote humide dans obscurité (à gauche) et plongé dans l'eau sous une forte irradiance de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  (à droite).

Une dernière expérience a consisté à plonger la lame du PEDOT:PSS dans l'eau et à illuminer l'électrode à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  (on note ici qu'à cause de la géométrie de l'expérience, l'éclairement incident sur la lame est en réalité inférieur). Une photographie illustrant cette situation est présentée sur la Figure V-21. Nous n'observons pas de changement important pour une lame de PEDOT:PSS plongée dans l'eau. Cette expérience montre que l'encre de PEDOT:PSS utilisée n'est pas une solution aqueuse et que la couche de PEDOT:PSS est bien hydrophobe.

Nous ajoutons ici que le facteur pouvant dégrader le PEDOT:PSS est la température. [16], [31], [32] Cependant, ceci n'est observé que dans les dispositifs photovoltaïques où l'irradiance solaire provoque une augmentation de la température du dispositif. En revanche, les photodétecteurs organiques illuminés par une LED verte ne dépassent pas les  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une étude approfondie en fonction de la température peut cependant être considérée en guise de perspectives pour les photodétecteurs dont l'application commerciale implique la présence d'une source de chaleur externe (par exemple une plaque chauffante dont la puissance est contrôlée à l'aide des dispositifs organiques).

### 5.3.7. Stabilité du travail de sortie de l'électrode PEDOT:PSS

Nous avons vu que la conductivité du PEDOT:PSS utilisé comme électrode supérieure n'était affectée ni par l'éclairement ni par l'humidité. Nous avons donc entrepris de mesurer son travail de sortie sous différentes conditions d'éclairement et d'environnement. La sonde de Kelvin a été adaptée à cette expérience comme présenté sur la Figure V-22.

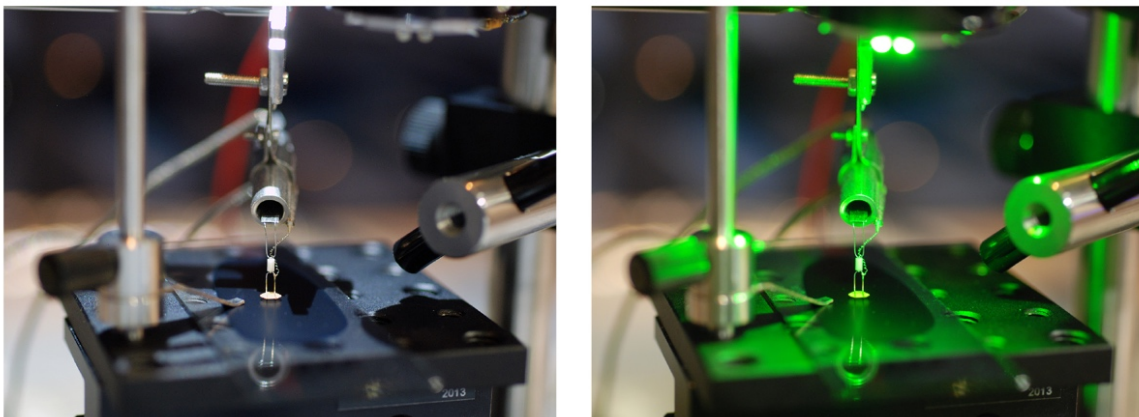


Figure V-22. Mesures du travail de sortie d'une électrode PEDOT:PSS par la sonde de Kelvin sous différentes conditions. Une LED haute puissance et un tuyau acheminant le gaz sont visibles.

Pour cette expérience, les lames de PEDOT:PSS sont illuminées à l'air à l'aide d'une LED haute puissance délivrant  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ . Une deuxième étude consistait à envoyer un flux d'azote humide sur la lame (sans lumière). Les deux mesures sont présentées sur la Figure V-23. Nous n'observons aucun changement tout comme dans le cas de l'étude sur la conductivité. Le travail de sortie de l'électrode semble d'être insensible à la lumière et à l'humidité.

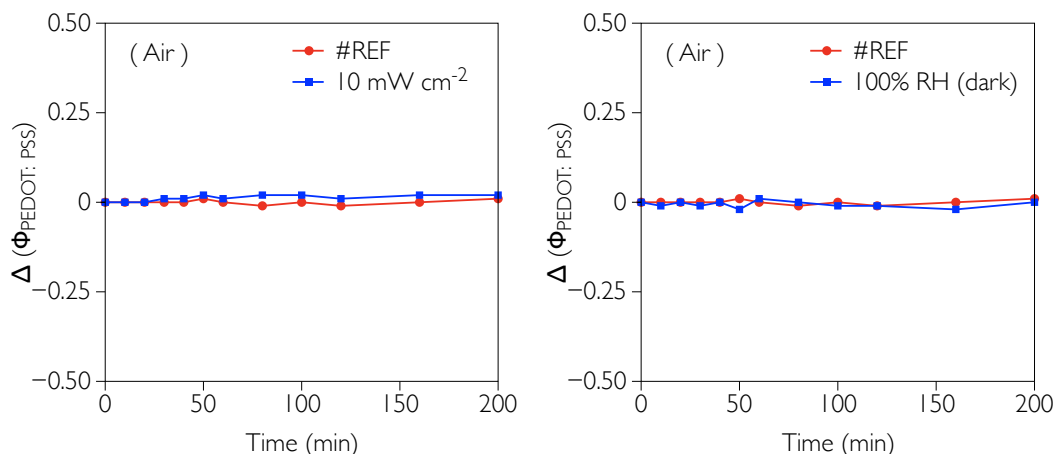


Figure V-23. Les variations relatives du travail de sortie du PEDOT:PSS sous un éclairage énergétique vert de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  et sous un flux d'azote humide (humidité relative 100%, pas de lumière).

Pour aller plus loin, j'ai décidé d'alterner un flux d'air et un flux d'azote, comme présenté sur la Figure V-24. Ceci n'a pas affecté les performances de l'électrode. Une seule variation, également présente sur la même figure, fut observée lorsque l'électrode fut exposée au rayonnement UV, une observation déjà reportée dans la littérature.[37], [38] Cependant, dans notre cas qui est différent de cellules photovoltaïques, les photodétecteurs ne voient pas le rayonnement UV.

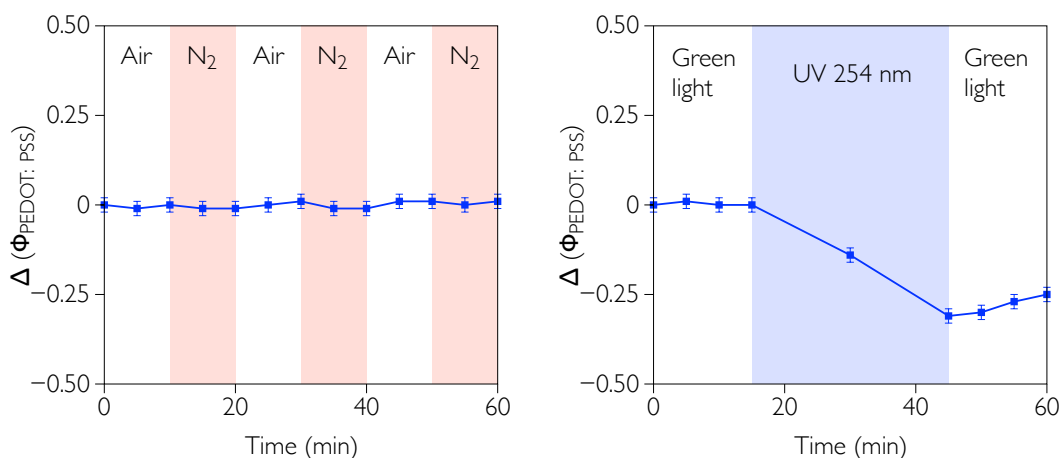


Figure V-24. Les variations relatives du travail de sortie du PEDOT:PSS quand l'électrode est exposé à un flux d'air/azote (à gauche), et à un rayonnement UV (à droite).

Pour conclure sur cette partie, nous avons montré que l'électrode de PEDOT:PSS est stable à l'air ambiant et sous illumination dans le domaine du visible. Une observation similaire est reportée pour des conditions extrêmes (humidité relative de 100% ou un éclairage puissant). Les chutes de performances du dispositif entier ne peuvent pas provenir de la dégradation de cette électrode.

Dans la section suivante nous allons mener une étude supplémentaire sur la couche active, par modélisation, qui nous permet de mieux comprendre les mécanismes de défaillance du photodétecteur organique.

## 5.4. Modélisation du vieillissement dans le cas du PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM

La modélisation numérique du comportement électrique des photodétecteurs organiques n'est pas une mission simple et pourrait probablement faire l'objet d'une thèse à part entière. La physique de ces dispositifs est assez complexe et mélange intime entre le donneur et l'accepteur, la qualité des interfaces et la pureté des matériaux ne sont pas non plus pleinement maîtrisés. Malgré tout, des modèles plus ou moins complexes et plus ou moins empiriques sont couramment développés, utilisés et reportés dans la littérature dans le cadre de dispositifs organiques.

Cette section n'est qu'un aperçu de la modélisation, et les deux modèles choisis ont été reportés à de multiples reprises comme étant « efficaces » pour des dispositifs basés sur le polymère P3HT et le PCDTBT, ce dernier utilisé dans ces travaux de thèse. Dans la suite, nous allons voir qu'il est effectivement possible de modéliser la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique.

### 5.4.1. Modèles utilisés

Afin de modéliser le comportement électrique d'un dispositif organique non dégradé, un modèle *Drift-diffusion* (D-D), basé sur un système d'équations de transport des électrons et des trous, a été développé par Koster et al,[39] et ensuite repris à de multiples reprises,[40]–[43] notamment pour modéliser une cellule photovoltaïque basée sur une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM,[44] et PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM.[45]

Dans ce modèle, la caractéristique tension-courant (contribution des électrons) pour le courant d'obscurité  $J$  peut être modélisé par l'équation suivante :

$$J = \frac{q^2 D_n N_c (V_{bi} - V + J A R_s) \exp\left(\frac{-\phi}{nkT}\right) \left\{ \exp\left[\frac{q(V - J A R_s)}{nkT}\right] - 1 \right\}}{d n k_B T \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V + J A R_s)}{nkT}\right] \right\}} + \frac{V - J A R_s}{R_p A} \quad \text{V.1}$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $D_n$  le coefficient de diffusion,  $N_c$  la densité effective d'états pour les électrons,  $V_{bi}$  la tension de bande plate,  $V$  la tension appliquée,  $A$  la surface active,  $R_s$  la résistance séries,  $\phi$  la barrière à l'injection d'électrons,  $n$  le facteur d'idéalité de la photodiode,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $d$  l'épaisseur de la couche active et  $R_p$  la résistance parallèle. Le coefficient de diffusion  $D_n$  est défini par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{\mu_n k_B T}{q} \quad \text{V.2}$$

où  $\mu_n$  est la mobilité des électrons. Une relation analogue existe pour le courant de trous ( $N_v$  – densité effective d'état pour les trous,  $\mu_v$  – mobilité des trous), le courant d'obscurité total étant la somme de ces deux contributions. Le courant sous illumination (la contribution des électrons) dans ce modèle s'exprime par la relation suivante :

$$J = \frac{q^2 D_n N_c (V_{bi} - V + JAR_S) \exp\left(\frac{-\phi}{nkT}\right) \left\{ \exp\left[\frac{q(V - JAR_S)}{nkT}\right] - 1 \right\}}{dnkT \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V + JAR_S)}{nkT}\right] \right\}} + \frac{V - JAR_S}{R_p A} - J_{ill}(V) \quad V.3$$

où  $J_{ill}$  est le photocourant qui dépend non seulement de la mobilité de charges  $\mu$  mais aussi de leur durée de vie  $\tau$ :

$$J_{ill}(V) = J_{sc} |\mu \tau|^{\frac{(-V + JAR_S + V_{bi})}{d^2}} \quad V.4$$

où  $J_{sc}$  est le courant de court-circuit du photodétecteur. Par analogie, ces équations sont valables pour la contribution des trous en prenant en compte les paramètres  $N_v$  et  $\mu_v$ . Le courant d'illumination est également la somme de ces deux contributions.

Sharma et al. ont trouvé que le modèle *Drift-diffusion* ne pouvait pas s'appliquer aux cellules dégradées notamment pour modéliser le courant direct de la photodiode.[45] Dans le cas d'un dispositif dégradé, le courant est limité par la charge d'espace due à la une réduction de la mobilité de porteurs de charge qui augmente le temps de transit entre les électrodes. Pour modéliser cette situation, un modèle du courant limité par les pièges TCLC (*Trap Charge-Limited Current*) fut utilisé.[45], [46] Dans ce modèle, le courant d'obscurité dégradé peut s'exprimer par la relation suivante :

$$J(V) = q^{l-1} \mu N_c \left( \frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{H_b} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad V.5$$

où  $N_c$  est la densité effective d'états pour les électrons,  $H_b$  est la densité de pièges,  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique,  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique, et  $l = T_c/T$  avec  $T_c$  la température caractéristique de pièges.

Les équations ci-dessus contenant des fonctions implicites ainsi qu'une vingtaine de variables ne peuvent pas être résolues de façon analytique. Un logiciel développé dans l'environnement MATLAB ainsi qu'un autre logiciel développé dans l'environnement LabVIEW furent utilisés pour modéliser les caractéristiques tension-courant. Ces logiciels permettent de combiner ces deux modèles afin de trouver la courbe qui s'ajuste au plus près des courbes expérimentales. Les logiciels sont présentés dans les Annexes.

#### 5.4.2. Résultats de modélisation numérique

La Figure V-25 illustre la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique basée sur la couche active PCDTBT. Les données expérimentales sont représentées par des points carrés, la modélisation est illustrée par les lignes continues. Nous remarquerons une surprenante précision du modèle *Drift-diffusion* étant capable de reproduire les points expérimentaux. Les paramètres modélisés sont  $d=217$  nm,  $n=1.778$ ,  $V_{bi}=1.124$  V,  $\phi=1.227$  eV,  $N_c=N_v=7.03 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $\mu=1.23 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $R_s=44$  Ω,  $R_p=8.43 \times 10^9$  Ω,  $J_{sc}=-3.36 \times 10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>,  $H_b=6.88 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>,  $\varepsilon_0=4$ .

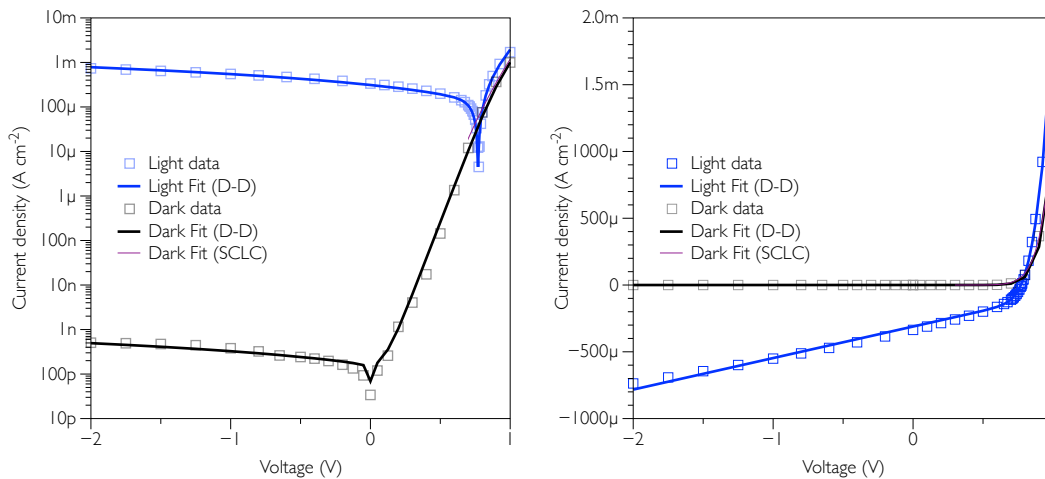


Figure V-25. La modélisation de la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique. Les points carrés représentent les données expérimentales, les lignes une modélisation D-D et SCLC.

L'importance du modèle SCLC est visible sur la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur dégradé, présenté en Figure V-26. Ce modèle est capable de couvrir les points expérimentaux avec une bonne précision.

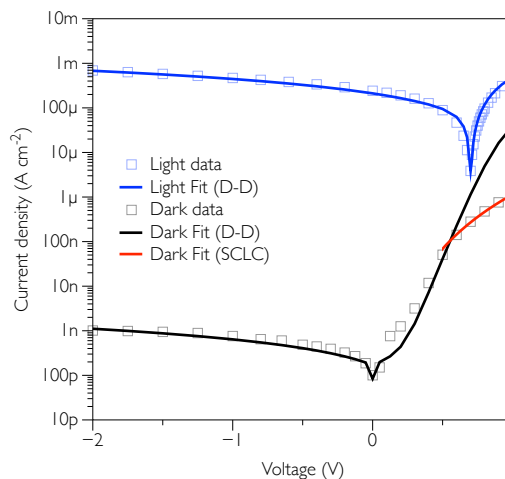


Figure V-26. La modélisation de la caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique dégradé. Les points carrés représentent les données expérimentales, les lignes illustrent une modélisation D-D et SCLC.

Dans cette section, nous nous intéressons à l'évolution de la mobilité de charges  $\mu$  ainsi qu'à la densité de pièges  $H_b$  au cours de la dégradation, comme cela a pu être étudié par Sharma et al.[45] Les Figure V-27, Figure V-28, présentent l'évolution de la dégradation du photocourant sous forme logarithmique et linéaire respectivement. Une modélisation numérique est représentée pour chaque courbe. La Figure V-29 illustre l'évolution du courant d'obscurité au cours de la dégradation et sa modélisation par les deux modèles D-D et SCLC. Sur ces trois figures, nous observons une bonne corrélation entre les données expérimentales et la modélisation. La chute du courant d'obscurité direct du photodétecteur est attribuée à l'augmentation de la densité de pièges, déduite du modèle SCLC, qui passe de  $6.88 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour un photodétecteur non dégradé à  $5.96 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour un

photodétecteur dégradé après 963 min de fonctionnement. La mobilité  $\mu$  passe de  $1.23 \times 10^{-5}$  à  $8.4 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , la barrière à l'injection d'électrons diminue de 1.2 eV à 0.17 eV, la tension de la bande plate diminue également jusqu'à atteindre 0 V.

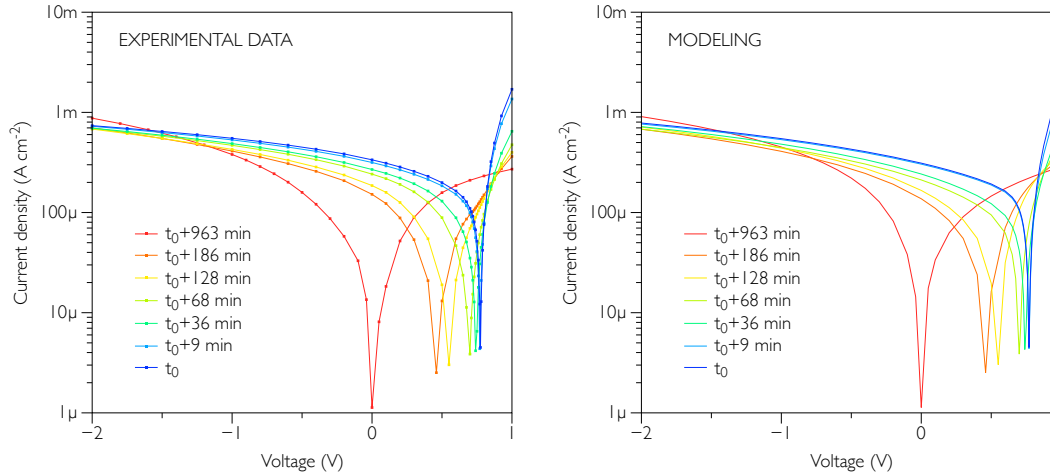


Figure V-27. La modélisation (à droite) de la dégradation d'un photodétecteur organique (à gauche).

Il est important de revenir sur les valeurs des paramètres de fit afin de vérifier la validité des résultats obtenus. Par exemple, la densité de pièges après vieillissement est très élevée car elle dépasse les valeurs de  $N_c$  et  $N_v$ . Néanmoins, une telle augmentation peut être en accord avec une augmentation du taux de recombinaison responsable à la fois de la réduction du photocourant mais aussi la tension de circuit ouvert  $V_{OC}$ . Cette dernière dépend de l'éclatement des quasi-niveaux de Fermi. La perte de la tension de circuit-ouvert est expérimentalement attribuée à l'augmentation du nombre des pièges (d'états d'énergie intermédiaires) ou bien d'un dopage au sein de la couche active. Ces pièges sont considérées comme des centres de recombinaisons,[35], [36] et peuvent se refléter dans la valeur modélisée  $H_b$ . Néanmoins,  $H_b$  devra être confirmée par des études de courants stimulés thermiquement et/ou  $C(V)$  tout comme la diminution du  $V_{bi}$ . Ces études n'ont malheureusement pas pu être faites pendant la durée de cette thèse.

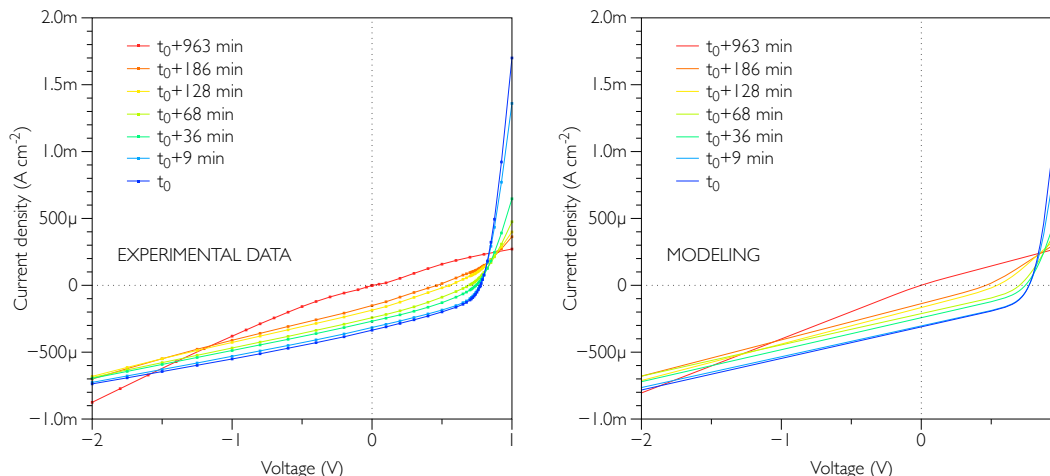


Figure V-28. La modélisation (à droite) de la dégradation d'un photodétecteur organique (à gauche).

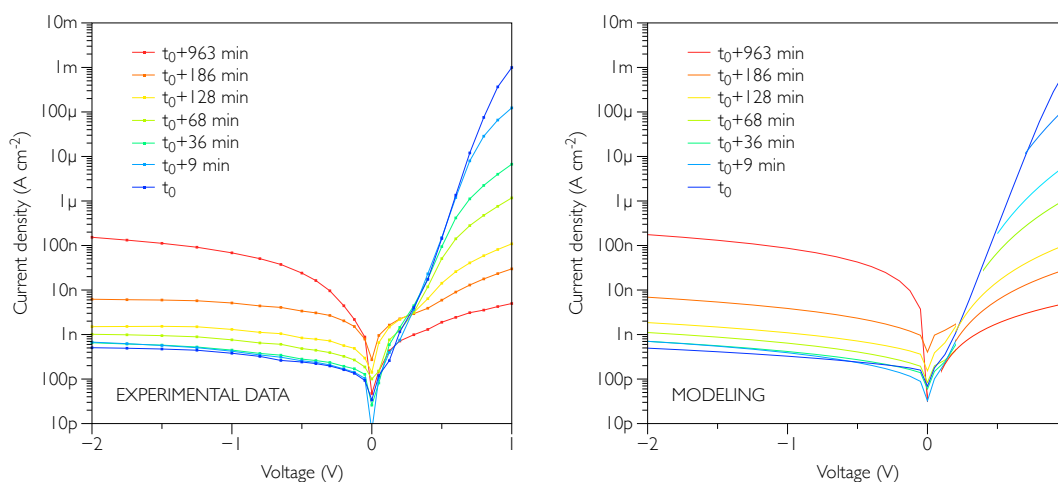


Figure V-29. La modélisation (à droite) de la dégradation d'un photodétecteur organique (à gauche).

Comme nous venons de le souligner, des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer la validité des modèles présentés dans cette section. Nous considérons cette étude comme un aperçu montrant avant tout qu'il est possible de modéliser le comportement électrique d'un photodétecteur neuf ou dégradé. Quant aux valeurs obtenues à partir de la modélisation, nous gardons un regard critique.

## 5.5. Photodétecteurs organiques ISORG1:PC<sub>60</sub>BM

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le photodétecteur basé sur la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM présentait des caractéristiques similaires à -2 V par rapport au PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM. Nous ne connaissons pas la nature ni la structure de ce polymère (à part le fait qu'il soit soluble dans des solvants « verts »). Néanmoins, nous pouvons étudier sa stabilité dans le temps. La structure étudiée dans cette section est verre/ITO/ZnO/ISORG1:PC<sub>60</sub>BM/PEDOT:PSS.

### 5.5.1. Etude de la durée de vie.

La première expérience consistait à faire fonctionner le photodétecteur sous un flux d'azote. Le photodétecteur est polarisé à -2 V et illuminé à 1 mW cm<sup>-2</sup>. Le protocole de mesure est identique que celui détaillé en début de chapitre. Les résultats sont présentés sur la Figure V-30. Le bruit observé sur le courant d'obscurité vient du fait que le banc expérimental n'était pas entièrement optimisé quant à la réduction de la pollution électromagnétique, détaillée dans le chapitre II.

Le photodétecteur ne présente pas le *burn-in* observé précédemment pour le polymère PCDTBT. Cette dégradation initiale doit être une propriété intrinsèque du polymère. La dégradation est quasi linéaire, une perte de sensibilité, mesurée à partir de la pente de la courbe de sensibilité, est de 7.98 μA W<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. La dégradation semble d'être deux fois plus rapide que pour le polymère PCDTBT (après *burn-in*) et le temps de vie est de 204 jours, contre 554 jours pour le photodétecteur basé sur le PCDTBT.



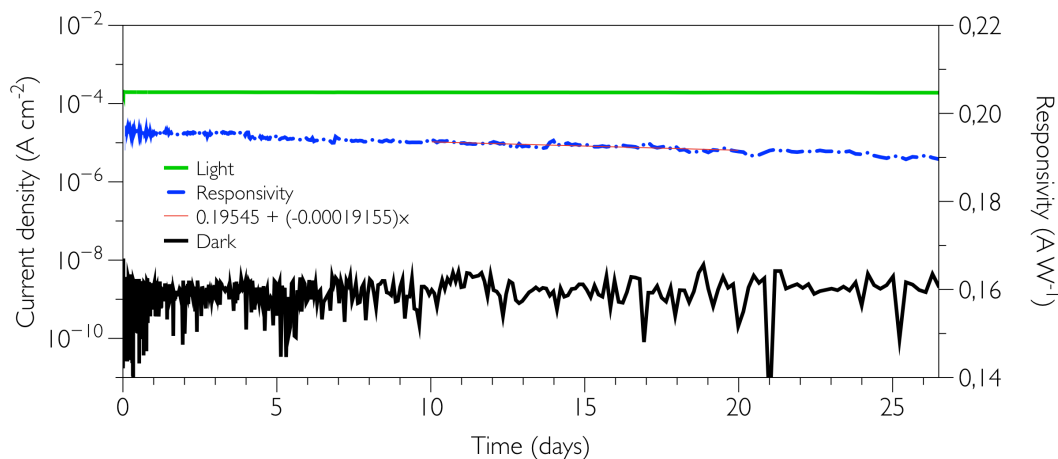


Figure V-30. Le vieillissement d'un photodétecteur organique ISORG1:PC<sub>60</sub>BM sous azote. L'éclairement énergétique est de  $1 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Un vieillissement similaire mais à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ , présenté sur la Figure V-30, nous apporte une information précieuse sur la cinétique de la dégradation. En effet, lorsque l'on augmente l'éclairement énergétique de 1 à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ , la pente de la sensibilité augmente également de  $7,98$  à  $86,83 \mu\text{A W}^{-1} \text{ h}^{-1}$  soit un facteur  $10,88$ . Par conséquent, la dégradation semble d'être proportionnelle à l'éclairement énergétique. Pour des irradiances plus faibles, nous pouvons donc espérer avoir des durées de vie supérieures à plusieurs années en fonctionnement continu, ce qui est impossible à vérifier étant donnée la durée d'un travail de thèse.

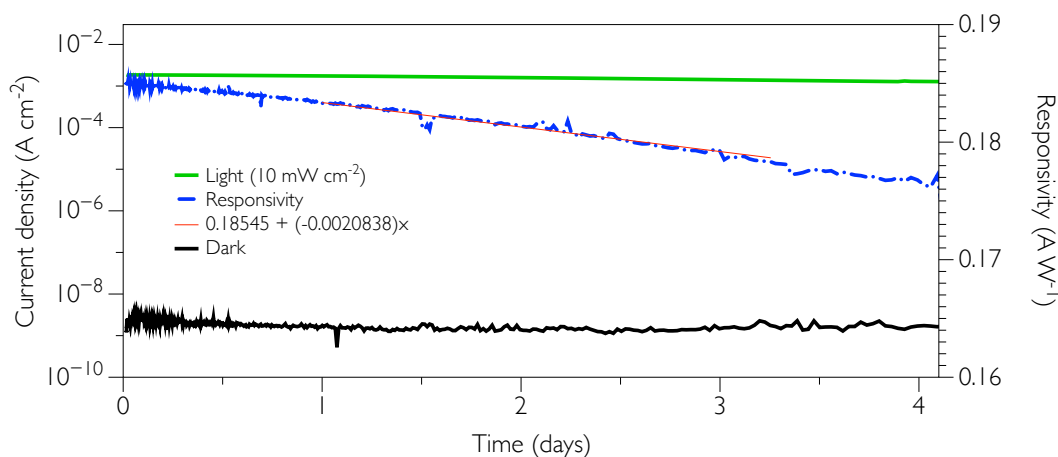


Figure V-30. Le vieillissement sous azote d'un photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM polarisé à  $-2 \text{ V}$  et éclairé à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Pour que ces durées de vie puissent être réalistes, une bonne encapsulation doit impérativement être mise en place puisque c'est elle qui limite la stabilité du photodétecteur. A titre d'exemple, une encapsulation couramment utilisée dans notre laboratoire a assuré l'étanchéité du photodétecteur pendant seulement 4 jours. La société ISORG utilise des encapsulations bien plus performantes. Nous avons déjà vu que lorsque le photodétecteur PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM était exposé à l'air ou à l'humidité, quelques dizaines de minutes

suffisaient pour détériorer ses performances. Ceci est également le cas pour le polymère ISORG1, comme nous allons le voir dans la section suivante.

### 5.5.2. L'effet de l'oxygène et de l'humidité

Une comparaison des vieillissements à l'air, sous azote humide et à l'air sec est présentée sur la Figure V-31. Un photodétecteur basé sur la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM se dégrade rapidement en présence d'oxygène. Le temps de vie ne dépasse pas 24 heures. L'oxygène affecte à la fois le photocourant et le courant d'obscurité. La dégradation à l'air sec (flux N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) est similaire, la sensibilité étant légèrement moins affectée. En présence d'azote humide (humidité relative 100%), le photocourant du photodétecteur est également rapidement affecté mais le courant d'obscurité reste constant, contrairement au polymère PCDTBT. Aussi, nous n'observons pas d'augmentation en photocourant au cours de la dégradation, comme observée pour le PCDTBT.

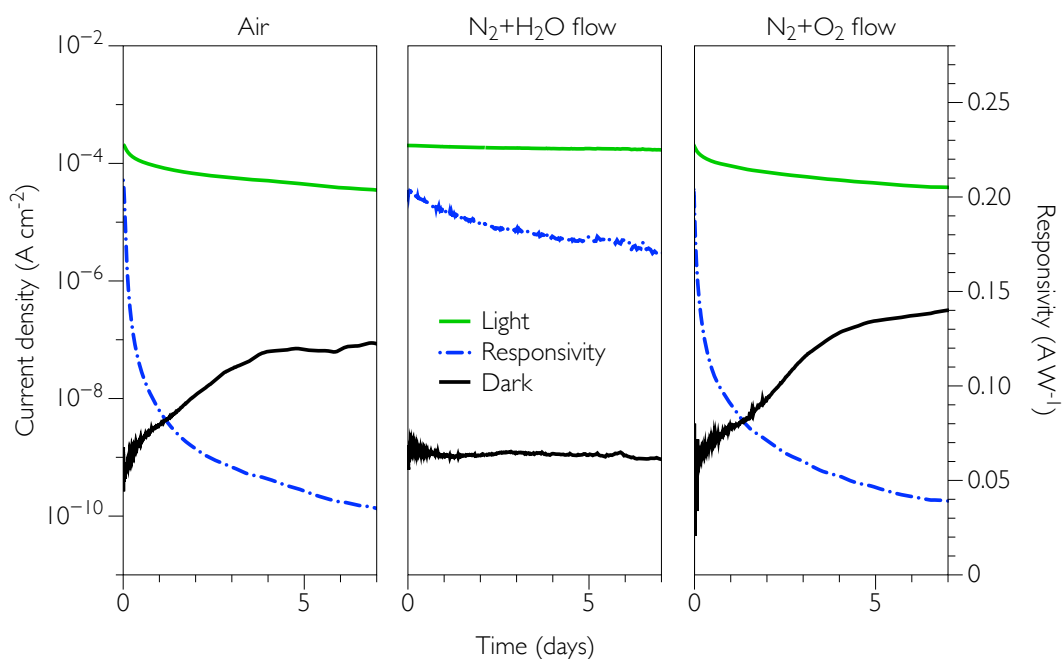


Figure V-31. Le vieillissement d'un photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM à l'air ambiant (gauche), sous l'azote humide (au centre) et à l'air sec (à droite). L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

La dégradation à l'air ambiant dans le cadre du polymère ISORG1 est remarquable. En effet, seulement quatre jours de fonctionnement à -2 V et à 10 mW cm<sup>-2</sup> suffisent pour voir la couche active se détériorer, comme présenté sur la Figure V-32. Sur cette figure, nous pouvons constater que l'électrode PEDOT:PSS, de nature poreuse, ne protège pas la couche active et que l'oxygène peut pénétrer facilement à travers elle pour atteindre la couche active et initier la photo-oxydation.

L'aspect visuel du photodétecteur dégradé permet de constater que la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM présente une faible stabilité dans le temps face à la lumière et à l'oxygène.

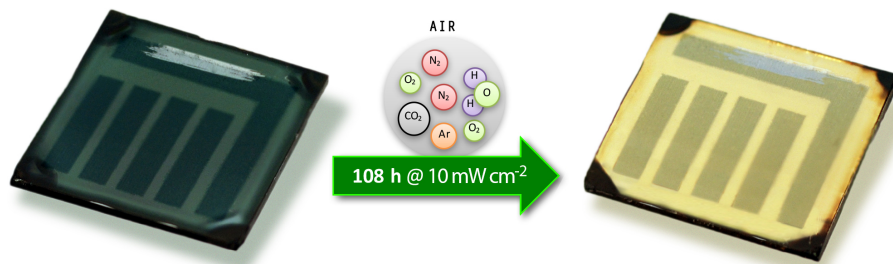


Figure V-32. Un photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM avant et après quatre jours de vieillissement à l'air ambiant et à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ .

La Figure V-33 présente l'évolution du spectre d'absorption au cours de l'éclairement énergétique de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant. Au bout de quatre jours, les deux pics caractéristiques du polymère ISORG1 disparaissent. Cette cinétique est au moins 10 fois plus rapide que pour le polymère PCDTBT.

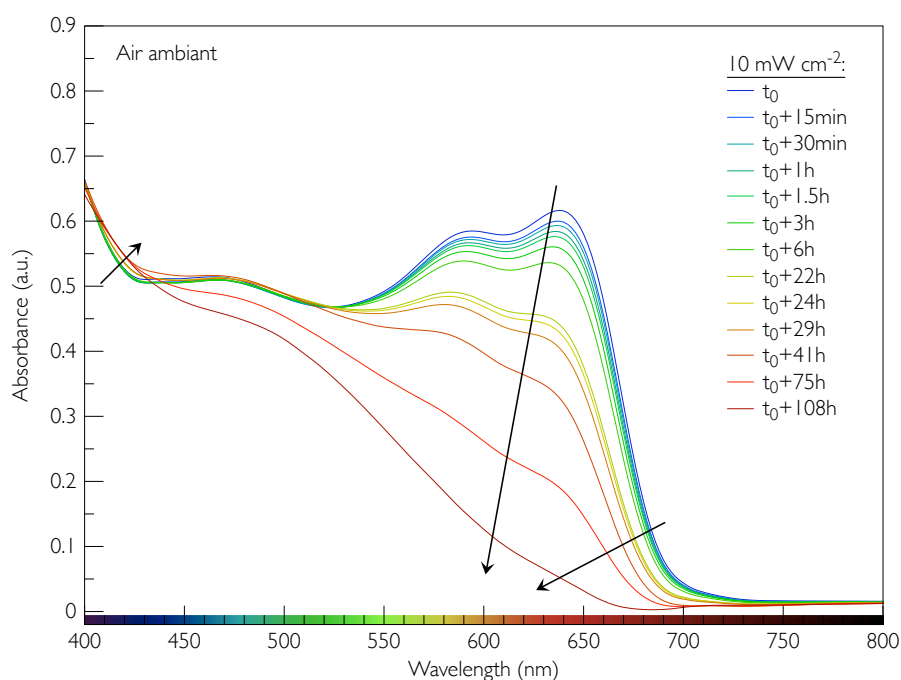


Figure V-33. L'évolution du spectre d'absorption au cours de l'éclairement de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant.

Lorsque l'on compare l'évolution du pic caractéristique à  $638 \text{ nm}$  dans le temps quand la couche active est éclairée par  $1$  ou par  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ , on remarque qu'un facteur 20 sépare ces deux vitesses, comme présenté sur la Figure V-34. En effet, une couche active éclairée à  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  a besoin de 20 fois plus de temps pour arriver au même niveau de photo-oxydation qu'une couche éclairée par  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ . Cependant, pour un photodétecteur éclairé à  $1 \text{ mW cm}^{-2}$ , la perte en sensibilité n'est pas 20 fois moins importante mais seulement 10 fois par rapport au même photodétecteur éclairé par  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ . Cela montre de façon indirecte que la dégradation en photocourant est plus rapide que la diminution observable du pic caractéristique du polymère, et qu'une minime évolution du spectre absorption pourrait être fatale pour le dispositif.

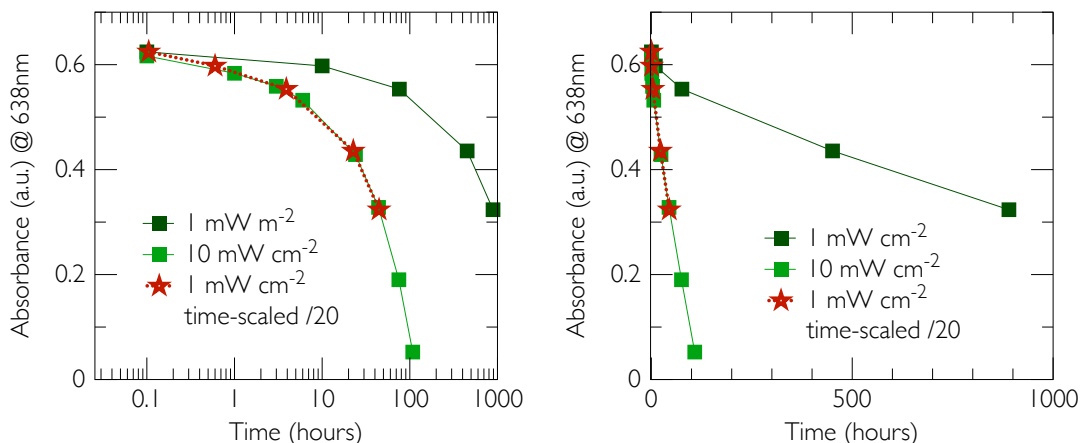


Figure V-34. L'évolution dans le temps du pic caractéristique du polymère ISORG1, à 638 nm, lorsque la couche active est éclairée à 1 et à 10  $\text{mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant. Pour cette dernière irradiance, l'évolution semble d'être 20 fois plus rapide.

Pour le polymère ISORG1, le phénomène d'évaporation de la couche active est remarquable puisqu'une perte de 50 nm environ est observée au bout de 4 heures d'éclairement à l'air ambiant, comme présenté sur la Figure V-35.

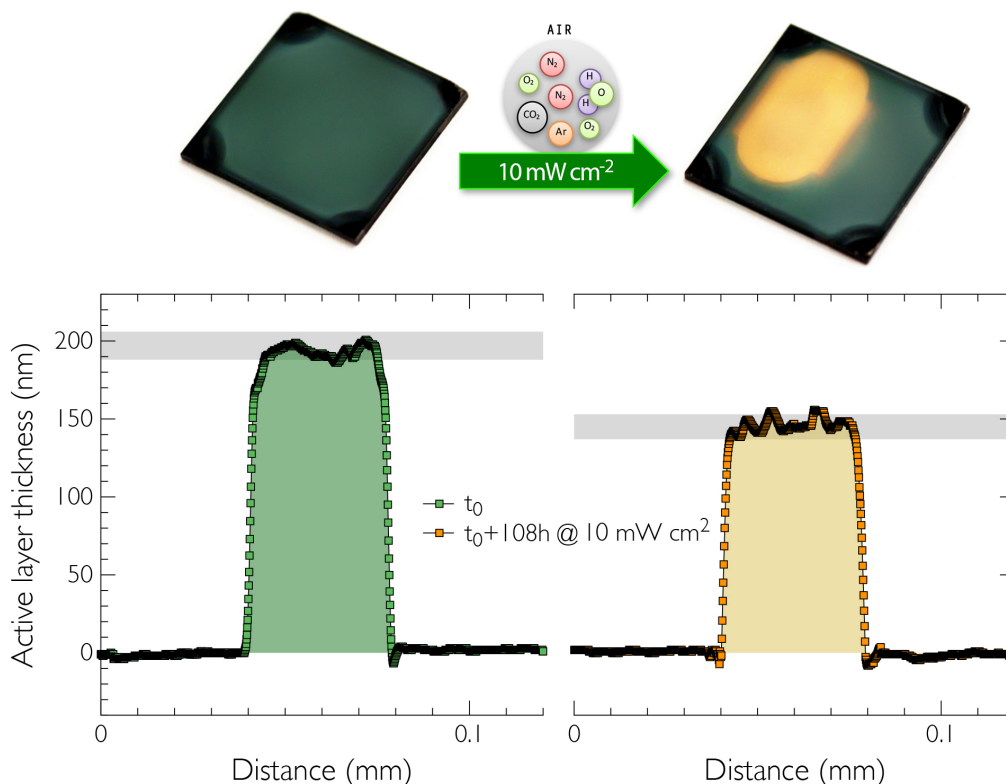


Figure V-35. Mesures d'épaisseur de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM avant et après l'éclairement énergétique de 10  $\text{mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant.

Choisir une LED haute puissance qui délivre une couleur différente du vert comme rouge ou bleu ne diminue pas la dégradation. Les résultats, présentés en Figure V-36, sont similaires

pour les trois couleurs étudiées (tout comme dans le cas du PCDTBT). Une forte dégradation est observée, ce qui est en contrasta avec la couche active PCDTBT:PC<sub>60</sub>BM relativement stable à cette irradiance (Figure V-13). Cette mesure montre que dès que l'état excité du polymère est occupé, il devient sensible à la photo-oxydation. Nous avons vu dans l'étude sur la photo-oxydation du PCDTBT qu'un photon créait un radical libre au niveau de la chaîne alkyle auquel s'attaquait par la suite l'oxygène présent dans la couche active. En résultait de multiples composés plus au moins réactifs et/ou volatiles. Des réactions chimiques analogues doivent avoir lieu au sein de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM dont la structure du polymère n'est pas connue.

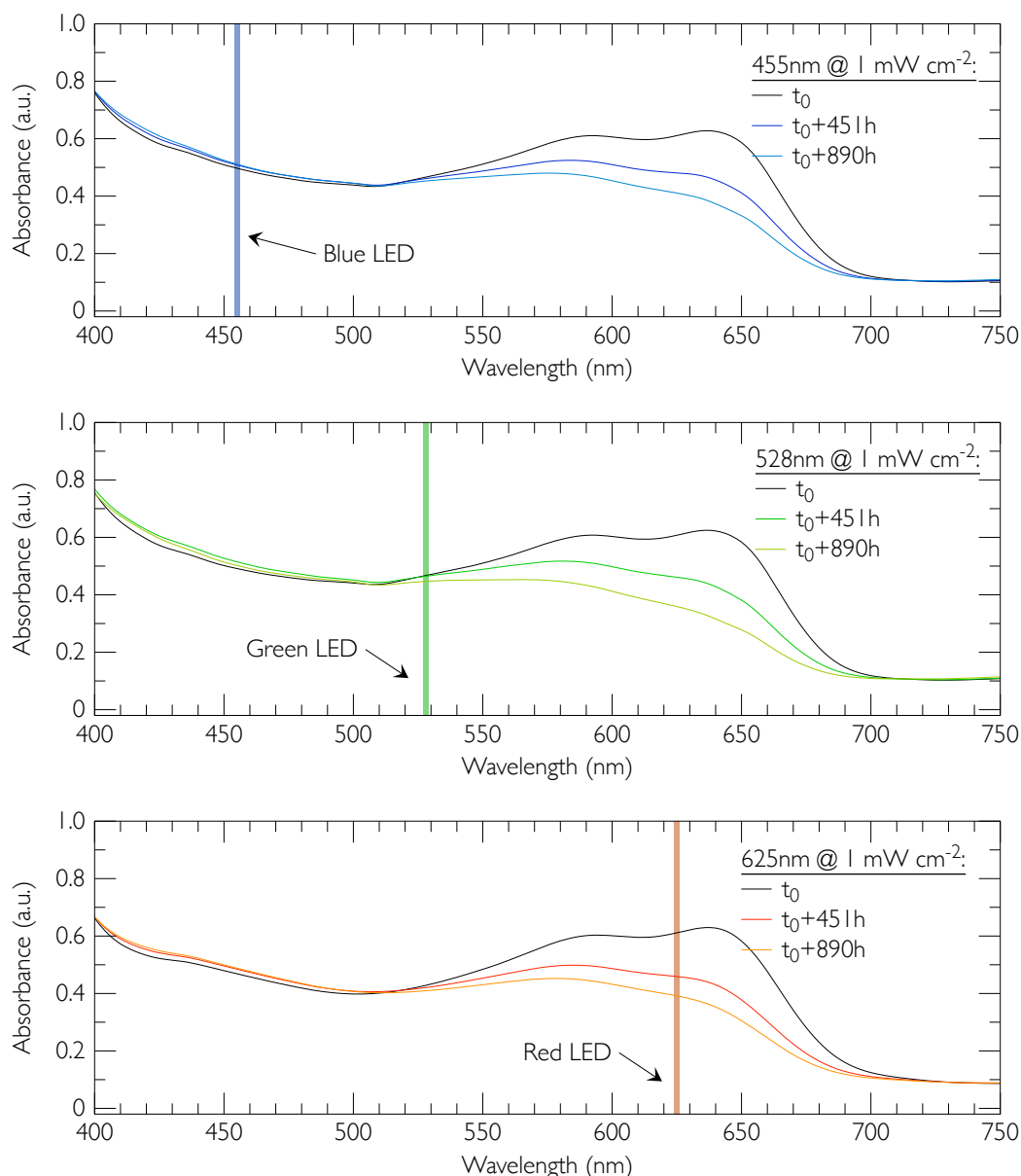


Figure V-36. L'évolution du spectre d'absorption de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM éclairée par trois différentes LED : 455, 528 et 625 nm. L'éclairement énergétique est de 1 mW cm<sup>-2</sup>.

Nous ajoutons ici, qu'un photodétecteur ISORG1 tout comme un photodétecteur PCDTBT ne présente pas de signe de dégradation lorsque l'étude sur le spectre d'absorption s'effectue

en boîte à gants. Une légère amélioration est même observée au bout de 505 heures d'éclairement à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ , ce qui peut être attribué à un réarrangement du polymère ( $\pi$ -stacking) dans l'espace. Ces résultats sont présentés sur la Figure V-37.

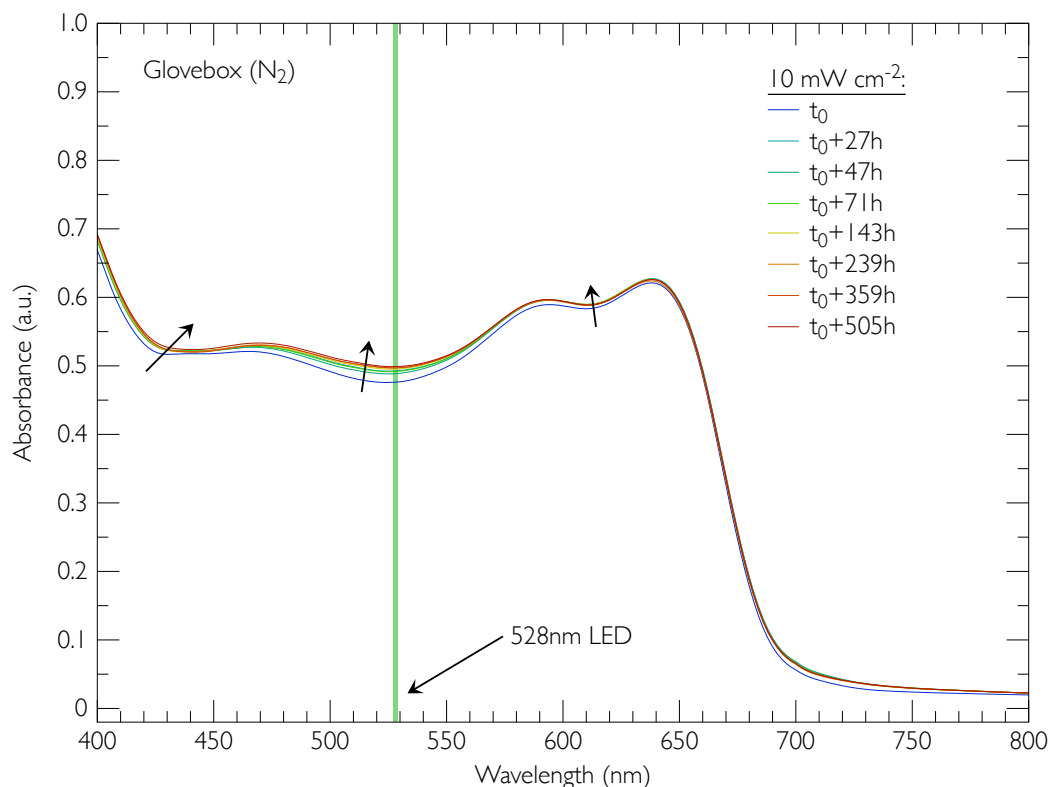


Figure V-37. L'évolution du spectre d'absorption de la couche active ISORG1:PC<sub>60</sub>BM au cours de l'éclairement de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  en boîte à gants.

La présence d'oxygène est donc fatale uniquement quand le photodétecteur ou la couche active sont illuminés.

### 5.5.3. Evolution de l'efficacité quantique du photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM

Afin de confirmer que la cinétique de la dégradation mesurée en photocourant est plus rapide que celle observée en spectrométrie UV-Vis, nous avons décidé de suivre l'évolution de l'efficacité quantique pendant le vieillissement à  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  à l'air ambiant. Le photodétecteur était polarisé à  $-2 \text{ V}$ . Ces mesures, présentées sur la Figure V-38, montrent une dégradation homogène sur tout le spectre avec un accent particulier sur les deux pics caractéristiques du polymère ISORG1, à 528 et 638 nm. La cinétique de cette dégradation, présenté également en Figure V-39, est exponentielle, une chute de 50% pour l'efficacité quantique est observée dans les deux premières heures. Par conséquent, la sensibilité chute également pour attendre 10% de sa valeur initiale au bout de 2 jours seulement. Cette cinétique suit la perte en sensibilité observée sur la Figure V-31 lors du vieillissement à l'air ambiant et est en effet beaucoup plus rapide que la cinétique de la perte en spectre d'absorption observée sur la Figure V-34.

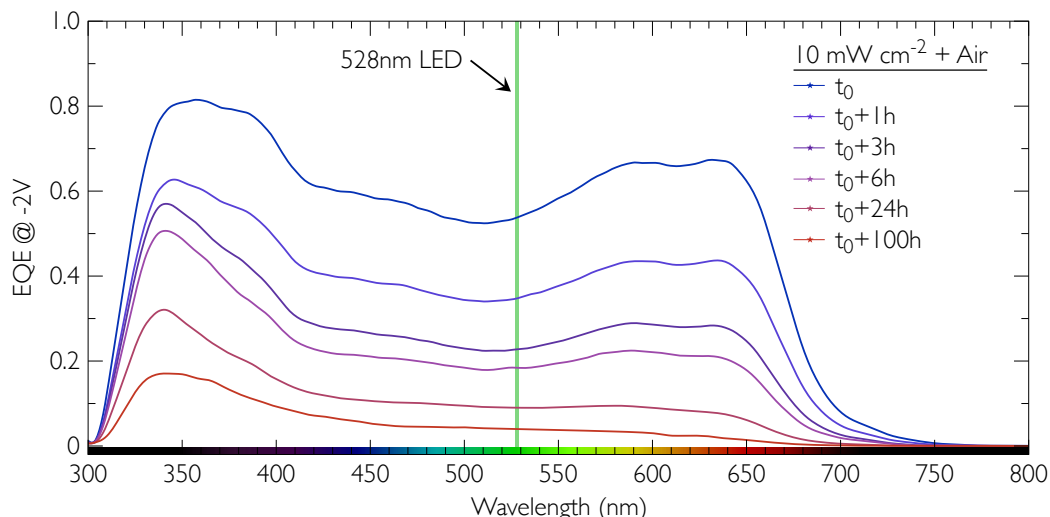


Figure V-38. L'efficacité quantique externe d'un photodétecteur ISORG1:PC<sub>60</sub>BM fonctionnant à l'air et sous une forte irradiance de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Ces résultats semblent de montrer que la dégradation par photo-oxydation, montrée sur les spectres UV-Vis, n'est pas le seul mécanisme de défaillance. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de vérifier, par exemple l'effet du dopage induit par l'oxygène ou le rôle exact de l'humidité sur la stabilité du polymère. Des analyses en température, des mesures  $C(V)$  et la spectroscopie infrarouge (IR) sont de bons exemples des études à considérer en guise de perspectives. En particulier, il serait intéressant de pouvoir varier et quantifier la quantité d'oxygène sur un banc expérimental et voir son influence sur la dégradation des dispositifs.

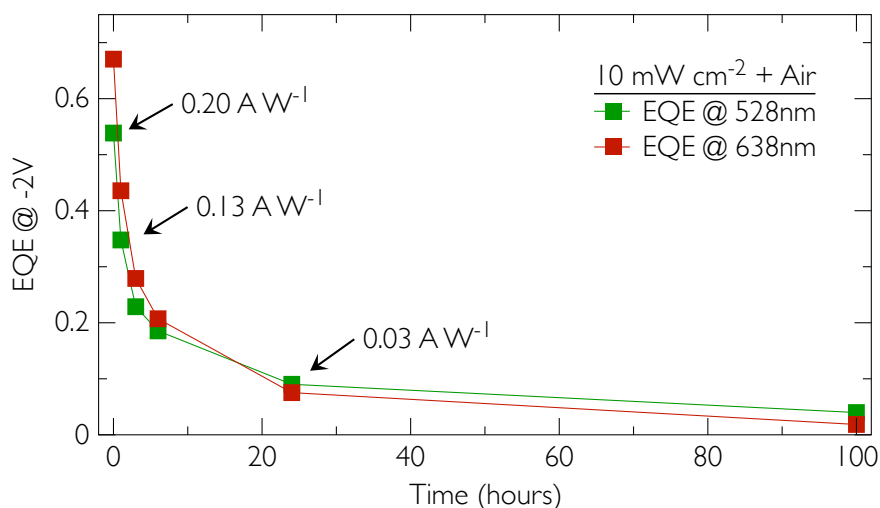


Figure V-39. Les valeurs de l'efficacité quantique externe à 528 et 639 nm représentées sur l'échelle du temps.

## 5.6. Conclusions et perspective

La stabilité est un paramètre clé des photodétecteurs organiques. Dans ce chapitre, nous avons vu qu'un dispositif organique pouvait atteindre des durées de vie supérieures à

quelques centaines de jours, voir quelques années, à condition qu'il soit privé d'oxygène. Une bonne encapsulation doit alors être utilisée afin de permettre une future commercialisation de cette nouvelle technologie.

La présence d'oxygène est en effet fatale pour les caractéristiques optoélectroniques du photodétecteur puisqu'une diminution du photocourant et une augmentation du courant d'obscurité sont rapidement observées réduisant sa durée de vie à moins d'un jour. Nous avons mis en évidence une diminution de l'épaisseur de la couche active probablement liée à l'évaporation des chaînes latérales suite à une photo-oxydation. Ce mécanisme est observé dans le cas des deux polymères étudiés. Ceci pose évidemment un problème au niveau des propriétés optoélectroniques des polymères mais aussi au niveau de l'interface entre la couche active et l'électrode supérieure. Néanmoins, nous avons aussi montré que l'électrode supérieure en PEDOT:PSS ne présente aucun signe de dégradation sous une illumination verte, à la température ambiante et à l'air. Ni son travail de sortie ni sa conductivité sont affectées par ces conditions de vieillissement.

De nombreuses recherches doivent être continuées afin d'approfondir le sujet de la dégradation. Puisque la dégradation semble concerner la couche active et le polymère en particulier, une bonne connaissance en chimie organique est nécessaire pour saisir et retracer les réactions chimiques et voir leur influence sur le comportement optoélectronique du dispositif. Un banc expérimental plus sophistiqué, pouvant envoyer l'oxygène ou l'humidité à différentes concentrations pourraient être utile dans la compréhension de cette dégradation. Des mesures électriques et optiques complémentaires sont également nécessaires pour déterminer la quantité et la profondeur des pièges induits par l'illumination.

## 5.7. Bibliographie

- [1] E. Saracco, B. Bouthinon, J. M. Verilhac, C. Celle, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Dhez, and J. P. Simonato, "Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6534–6538, 2013.
- [2] A. Pierre, I. Deckman, P. B. Lechêne, and A. C. Arias, "High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, Sep. 2015.
- [3] M. Ramuz, L. Bürgi, C. Winnewisser, and P. Seitz, "High sensitivity organic photodiodes with low dark currents and increased lifetimes," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 3, pp. 369–376, 2008.
- [4] S. Wu, W. Li, B. Chu, C. S. Lee, Z. Su, J. Wang, F. Yan, G. Zhang, Z. Hu, and Z. Zhang, "High response deep ultraviolet organic photodetector with spectrum peak focused on 280 nm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 9, p. 93302, 2010.
- [5] J. B. Wang, W. L. Li, B. Chu, L. L. Chen, G. Zhang, Z. S. Su, Y. R. Chen, D. F. Yang, J. Z. Zhu, S. H. Wu, F. Yan, H. H. Liu, and C. S. Lee, "Visible-blind ultraviolet photo-detector using tris-(8-hydroxyquinoline) rare earth as acceptors and the effects of the bulk and interfacial exciplex emissions on the photo-responsivity," 2010.



- [6] H.-W. Lin, S.-Y. Ku, H.-C. Su, C.-W. Huang, Y.-T. Lin, K.-T. Wong, and C.-C. Wu, “Highly Efficient Visible-Blind Organic Ultraviolet Photodetectors,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 2489–2493, Oct. 2005.
- [7] J. Li, C.-S. Lee, and S. Lee, “Efficient UV-sensitive organic photovoltaic devices using a starburst amine as electron donor,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 32, p. 3268, 2005.
- [8] P. Cheng and X. Zhan, “Stability of organic solar cells: challenges and strategies,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 2544–2582, 2016.
- [9] C. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, W. R. Mateker, T. Heumueller, J. Rivnay, R. Noriega, Z. M. Beiley, E. T. Hoke, A. Salleo, and M. D. McGehee, “The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 663–668, 2012.
- [10] R. Roesch, T. Faber, E. Von Hauff, T. M. Brown, M. Lira-Cantu, and H. Hoppe, “Procedures and practices for evaluating thin-film solar cell stability,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 20, pp. 1–24, 2015.
- [11] W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, G. F. Burkhard, R. Cheacharoen, and M. D. McGehee, “Minimal long-term intrinsic degradation observed in a polymer solar cell illuminated in an oxygen-free environment,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 404–407, 2015.
- [12] H. Hintz, H. J. Egelhaaf, H. Peisert, and T. Chassé, “Photo-oxidation and ozonization of poly(3-hexylthiophene) thin films as studied by UV/VIS and photoelectron spectroscopy,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 818–825, 2010.
- [13] A. Tournebize, P. O. Bussière, P. Wong-Wah-Chung, S. Thérias, A. Rivaton, J. L. Gardette, S. Beaupré, and M. Leclerc, “Impact of uv-visible light on the morphological and photochemical behavior of a low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 478–487, 2013.
- [14] O. Synooka, K. R. Eberhardt, C. R. Singh, F. Hermann, G. Ecke, B. Ecker, E. Von Hauff, G. Gobsch, and H. Hoppe, “Influence of thermal annealing on PCDTBT:PCBM composition profiles,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 2–11, 2014.
- [15] R. A. Street, A. Krakaris, and S. R. Cowan, “Recombination through different types of localized states in organic solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4608–4619, 2012.
- [16] J. Huang, P. F. Miller, J. C. De Mello, A. J. De Mello, and D. D. C. Bradley, “Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 3, pp. 569–572, 2003.
- [17] N. Sai, K. Leung, J. Zádor, and G. Henkelman, “First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 8092–8099, 2014.
- [18] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Photochemical stability of  $\pi$ -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 12, p. 4132, 2011.
- [19] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, “Stability/degradation of polymer solar

- cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, 2008.
- [20] K. Norrman, M. V Madsen, S. a Gevorgyan, and F. C. Krebs, “Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 47, pp. 1–8, 2010.
- [21] S. Shoaee and J. R. Durrant, “Oxygen diffusion dynamics in organic semiconductor films,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10079–10084, 2015.
- [22] I. Visoly-Fisher, A. Mescheloff, M. Gabay, C. Bounioux, L. Zeiri, M. Sansotera, A. E. Goryachev, A. Braun, Y. Galagan, and E. A. Katz, “Concentrated sunlight for accelerated stability testing of organic photovoltaic materials: Towards decoupling light intensity and temperature,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, pp. 99–107, 2015.
- [23] V. Turkovic, S. Engmann, D. a. M. Egbe, M. Himmerlich, S. Krischok, G. Gobsch, and H. Hoppe, “Multiple stress degradation analysis of the active layer in organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 654–668, 2014.
- [24] H. Hintz, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, and T. Chassé, “Reversible and Irreversible Light-Induced p-Doping of P3HT by Oxygen Studied by Photoelectron Spectroscopy (XPS/UPS),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 27, pp. 13373–13376, Jul. 2011.
- [25] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, “Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes),” *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119 (19), pp 4518–4524.
- [26] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, “Degradation of organic solar cells due to air exposure,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3520–3530, 2006.
- [27] R. Pacios, A. J. Chatten, K. Kawano, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, “Effects of Photo-oxidation on the Performance of Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]:[6,6]-Phenyl C61-Butyric Acid Methyl Ester Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 2117–2126, Oct. 2006.
- [28] B. Roth, G. A. Dos Reis Benatto, M. Corazza, R. R. Søndergaard, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “The critical choice of PEDOT:PSS additives for long term stability of roll-to-roll processed OPVs,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 1–10, 2015.
- [29] A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vincken, K. Maturova, and R. A. J. Janssen, “Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 5, pp. 727–734, 2008.
- [30] J. Saghaei, A. Fallahzadeh, and M. H. Yousefi, “Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 19, pp. 70–75, 2015.
- [31] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, and S. A. Choulis, “Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 61–66, 2009.
- [32] E. Vitoratos, “Conductivity Degradation Study of PEDOT: PSS Films under Heat

- Treatment in Helium and Atmospheric Air,” *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 7–11, 2012.
- [33] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [34] T. Heumueller, W. R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, K. Vandewal, J. a. Bartelt, T. M. Burke, T. Ameri, C. J. Brabec, and M. D. McGehee, “Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, p. 2974, 2014.
- [35] G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, “Open-circuit voltage limit caused by recombination through tail states in bulk heterojunction polymer-fullerene solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 11, pp. 94–97, 2010.
- [36] D. Credgington and J. R. Durrant, “Insights from transient optoelectronic analyses on the open-circuit voltage of organic solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 1465–1478, 2012.
- [37] Y. Xing, M. Qian, G. Wang, G. Zhang, D. Guo, and J. Wu, “UV irradiation induced conductivity improvement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 44–48, Jan. 2014.
- [38] T. Nagata, S. Oh, T. Chikyow, and Y. Wakayama, “Effect of UV–ozone treatment on electrical properties of PEDOT:PSS film,” *Org. Electron.*, vol. 12, no. 2, pp. 279–284, 2011.
- [39] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, “Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 1–9, 2005.
- [40] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux, “Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, pp. 405–410, 2007.
- [41] Y. Min Nam, J. Huh, and W. Ho Jo, “Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 6, pp. 1118–1124, 2010.
- [42] C. de Falco, R. Sacco, and M. Verri, “Analytical and numerical study of photocurrent transients in organic polymer solar cells,” *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 199, no. 25–28, pp. 1722–1732, 2010.
- [43] M. Casalegno, C. Carbonera, S. Luzzati, and G. Raos, “Coarse-grained kinetic modelling of bilayer heterojunction organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 13, no. 5, pp. 750–761, 2012.
- [44] P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand, and R. P. Tandon, “A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, 2009.
- [45] V. Sharma, V. Singh, M. Arora, S. Arora, and R. P. Tandon, “Degradation analysis of PCDTBT:PC71BM organic solar cells-an insight,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 3, pp. 273–277, 2016.

- [46] S. Dongaonkar, J. D. Servaites, G. M. Ford, S. Loser, J. Moore, R. M. Gelfand, H. Mohseni, H. W. Hillhouse, R. Agrawal, M. A. Ratner, T. J. Marks, M. S. Lundstrom, and M. A. Alam, “Universality of non-Ohmic shunt leakage in thin-film solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, 2010.

# **Conclusions**

et perspectives



## Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a permis de comprendre l'origine du courant d'obscurité dans les photodétecteurs organiques, de concevoir et fabriquer un capteur organique à l'état de l'art et de mettre en place des outils optoélectroniques afin d'effectuer des caractérisations et des études de vieillissement des dispositifs. Aussi, un protocole de fabrication a été établi pour limiter la dégradation liée à la photo-oxydation.

Nous avons pu concevoir les bancs de mesures nécessaires à la caractérisation des dispositifs organiques tout en garantissant que les données obtenues soient justes. Un travail sur la métrologie a été effectué notamment pour calibrer la source lumineuse à l'aide d'une sphère intégrante et d'un photodétecteur inorganique. Il en va de même pour la diminution du bruit électromagnétique environnemental. Il a été réduit à un niveau inférieur au courant d'obscurité du photodétecteur.

A travers différentes structures fabriquées et matériaux utilisés, nous avons montré que le courant d'obscurité d'un photodétecteur organique polarisé à une tension négative provenait majoritairement de l'injection d'électrons ou de trous à l'interface entre l'électrode et la couche active. Une injection de trous était possible lorsque la barrière énergétique entre le travail de sortie de l'électrode transparente et le niveau HOMO du donneur était faible. L'injection d'électrons témoignait d'une faible barrière énergétique entre le travail de sortie de l'électrode supérieure et la bande LUMO de l'accepteur d'électrons. Suite aux résultats insatisfaisants obtenus avec une couche active P3HT:PC<sub>60</sub>BM contenant les couches bloquantes coté l'électrode supérieure, nous avons suggéré que la couche d'oxyde de zinc, coté l'électrode transparente, ne remplissait pas sa fonction bloquante quant à l'injection de trous. En utilisant une double couche d'oxyde de zinc, un courant d'obscurité a pu être diminué par quelques ordres de grandeur, notamment pour le polymère ISORG1, validant ainsi notre supposition. Ceci a également confirmé que la barrière d'injection d'électrons entre la bande LUMO de l'accepteur PC<sub>60</sub>BM et le travail de sortie de l'électrode PEDOT:PSS était déjà suffisante pour bloquer le passage de charges négatives et aucune couche bloquante supplémentaire n'était pas nécessaire.

A la suite des travaux sur le polymère P3HT et ISORG1, et connaissant les paramètres clés d'un photodétecteur organique, nous avons pu déterminer les critères essentiels pour obtenir un dispositif performant non seulement en terme de courant d'obscurité mais également de sa sensibilité, directement liée à l'efficacité quantique. En effet, nous avons insisté sur le fait qu'il était primordial de choisir les matériaux en fonction de leurs propriétés énergétiques (travail de sortie, affinité électronique, potentiel d'ionisation) afin de maintenir les barrières d'injection d'électrons ou de trous les plus élevées possibles. Aussi, le choix du polymère s'est naturellement porté vers des matériaux photovoltaïques performants afin de garantir de hautes sensibilités tout en gardant une faible épaisseur de la couche active. Le polymère PCDTBT remplissait tous les critères définis. Afin de rendre le procédé de fabrication compatible avec des substrats flexibles, nous avons remplacé la couche d'oxyde de zinc par un matériau isolant PEIE aux propriétés intéressantes quant à la modification du travail de sortie de l'électrode transparente. Nous avons vu qu'en utilisant cette couche, il était

possible de diminuer à la fois le travail de sortie de l'électrode transparente et le courant d'obscurité jusqu'aux valeurs proches de la sensibilité de l'appareillage utilisé.

Nous avons ainsi pu fabriquer des photodétecteurs organiques en déposant seulement trois couches par voie liquide et en effectuant uniquement deux recuits à basse température. Les caractéristiques tension-courant ont montré les résultats à l'état de l'art en terme de courant d'obscurité et de sensibilité. Ces caractéristiques sont très proches des valeurs obtenues pour des photodétecteurs basés sur la technologie silicium. Ce résultat montre qu'il est aujourd'hui possible de rivaliser avec les dispositifs inorganiques. Les mesures transitoires ont montré malgré tout que la réponse des photodétecteurs organiques reste lente comparée aux homologues inorganiques. Néanmoins, les fréquences de coupures obtenues sont suffisantes pour la majorité des applications commerciales visées. Enfin, nous avons montré que les performances des photodiodes fabriquées s'amélioreraient en procédant à la fabrication sous un faible éclairage rouge. Nous avons profité ici de la faible absorption du polymère dans cette gamme du spectre visible, limitant ainsi la photo-oxydation avant même le premier test électrique.

En dernier lieu, nous avons également pu étudier la stabilité des photodétecteurs fabriqués sous différentes conditions d'atmosphère et d'éclairage. Lorsque le dispositif était privé d'oxygène et d'humidité, d'excellentes durées de vie dépassant plusieurs centaines de jours ont été atteintes. Ceci est prometteur pour une future commercialisation à condition qu'une bonne encapsulation soit mise en place. Puisque la dégradation semble d'être proportionnelle à l'irradiance, il est possible de diminuer cette dernière pour augmenter la durée de vie des photodétecteurs. En effectuant les vieillissements en présence d'oxygène, les caractéristiques optoélectroniques des photodétecteurs diminuaient rapidement, mettant en avant le rôle d'oxygène couplé à la lumière. En particulier, nous avons mis en évidence un phénomène d'évaporation importante de la couche active, liée à la photo-oxydation du polymère. Les études sur l'électrode supérieure en PEDOT:PSS n'ont montré aucun signe de dégradation quant à sa conductivité ou son travail de sortie et ceci quelles que soient les conditions de vieillissement.

A la suite de ces travaux de thèse, les différents points soulevés dans ce manuscrit pourraient donner lieu à de futures études sur la conception et les mécanismes de défaillance des photodétecteurs organiques. Il serait notamment intéressant d'étudier la solubilité du polymère PCDTBT dans des solvants « verts ». Ceci est primordial pour une fabrication à grande échelle. En outre, un procédé de fabrication consistant à déposer toutes les couches par la sérigraphie serait également intéressant à mettre en œuvre au laboratoire. En effet, le spin-coating ne peut pas être envisagé pour une fabrication en masse, les pertes du matériau et la complexité de l'appareillage étant trop importantes. De plus, l'électrode transparente d'ITO étant un point faible quant au stress mécanique présent sur des substrats flexibles, il serait intéressant de chercher des électrodes alternatives et compatibles avec le dépôt par voie liquide.

Quant aux performances optoélectroniques, il serait avantageux d'étudier des voies possibles pour améliorer la fréquence de coupure des dispositifs organiques limitée à la fois par la nature isolante du PEIE et par la faible conductivité de l'électrode sérigraphiée



PEDOT:PSS. Des additifs ou de nouveaux matériaux sont ici à considérer. Un travail sur la détermination des mécanismes de dégradations tout comme sur l'encapsulation souple doit être approfondi.

*Last but not least* et en guise d'ouverture, une étude sur des matériaux organiques sensibles à la lumière infrarouge pourrait être envisagée. Une détection infrarouge présente de nombreux avantages : les photons infrarouges ne gênent pas l'œil humain et les applications sont diverses dans le secteur industriel tout comme pour le grand public. On citera notamment les applications pour la sécurité et sur les interfaces homme/machine sans contact.



## **Publications et communications scientifiques**

### **Articles dans des revues :**

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Ultra-efficient all-printed organic photodetectors »

*Proceedings of SPIE*, 28 August 2016.

DOI: 10.1117/12.2236915

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Gilles Pecastaings, Arnaud Curutchet and Lionel Hirsch

« Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications »

*Nature Scientific Reports*, article accepté le 21 novembre 2016.

DOI: 10.1038/srep39201

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Degradation mechanisms of organic photodetectors. The role of oxygen and moisture ».

En préparation.

### **Congrès et Conférences Internationales**

#### Communications orales :

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Ultra-efficient all-printed organic photodetectors »

*SPIE Optics and Photonics 2016*

San Diego, USA, 28 août 2016.

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Highly efficient all printed organic photodetectors »

*The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2016*

Guangzhou, Chine, 28 juillet 2016.

### **Congrès et Conférences Nationales**

#### Communications orales :

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Development of high responsivity air-stable organic photodetector »

*Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM) 2015*

Bordeaux, France, 7 mai 2015.

#### Communications par affiche :

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Insights into the degradation mechanisms in high-responsivity organic photodetectors »

*Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC) 2015*

Angers, France, 14 octobre 2015.

Marcin Kielar, Olivier Dhez, Lionel Hirsch

« Development of high responsivity air-stable organic photodetectors »

*Organic Electronics International Summer School (OESS) 2014*

Saint-Etienne, France, 4 juin 2014.

#### **Prix décernés :**

« Best Student Paper Award (second place) » lors de la conférence *SPIE Optics and Photonics* à San Diego, USA, le 30 septembre 2016. Le prix décerné pour l'article sur « Ultra-efficient all-printed organic photodetectors ».

## Annexe. Logiciels de mesure et d'automatisation développés pour ce travail de thèse

### 1.1. Logiciels de mesure pour les BlackBox :

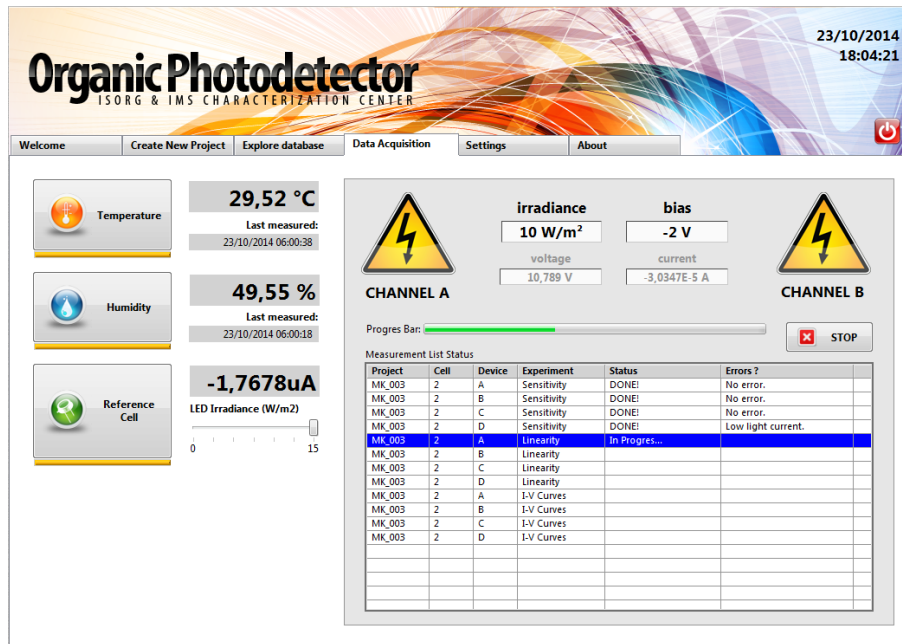


Figure 1. Logiciel développé sous LabVIEW pour contrôler le banc expérimental BlackBox détaillé dans le chapitre II. Il est possible d'effectuer les mesures suivantes : caractéristiques tension-courant, linéarité, sensibilité, mesures de température et d'humidité ainsi que la calibration d'une source lumineuse. Il est également possible de contrôler les paramètres suivants : polarisation du photodétecteur et l'irradiance incidente.

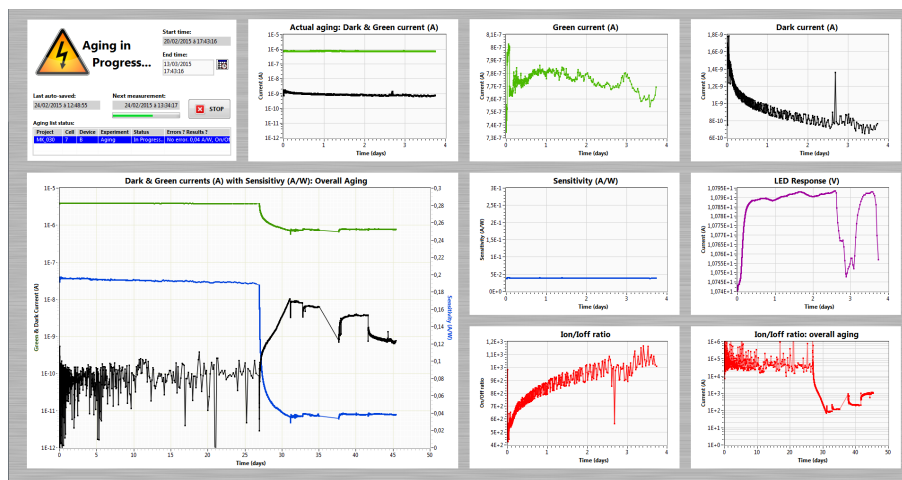


Figure 2. Logiciel développé sous LabVIEW pour les vieillissements de longue durée. Il est possible de monitorer les paramètres suivants : photocourant, courant d'obscurité, ratio on/off ainsi qu'effectuer les caractéristiques tension-courant pendant le vieillissement. Il est également possible de contrôler les paramètres suivants : polarisation du photodétecteur et l'irradiance incidente.

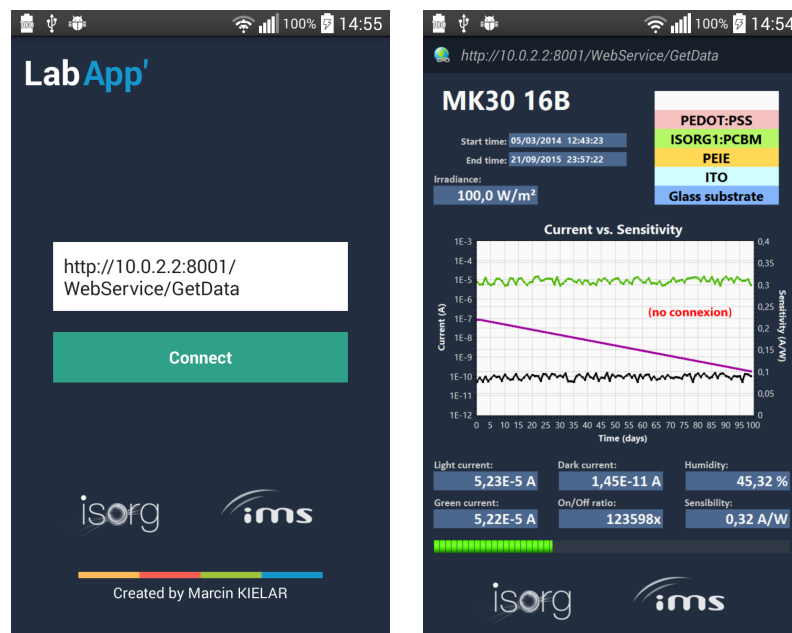


Figure 3. Logiciel développé sous Android Studio pour visualiser à distance (surveiller) le vieillissement d'un photodétecteur organique sur l'écran d'un smartphone équipé d'une connexion Internet. Ce logiciel communique avec le logiciel présenté sur la Figure 2. Un nombre important de paramètres concernant le vieillissement peuvent être transférés via Internet.

## 1.2. Logiciel de mesure pour l'EQE :

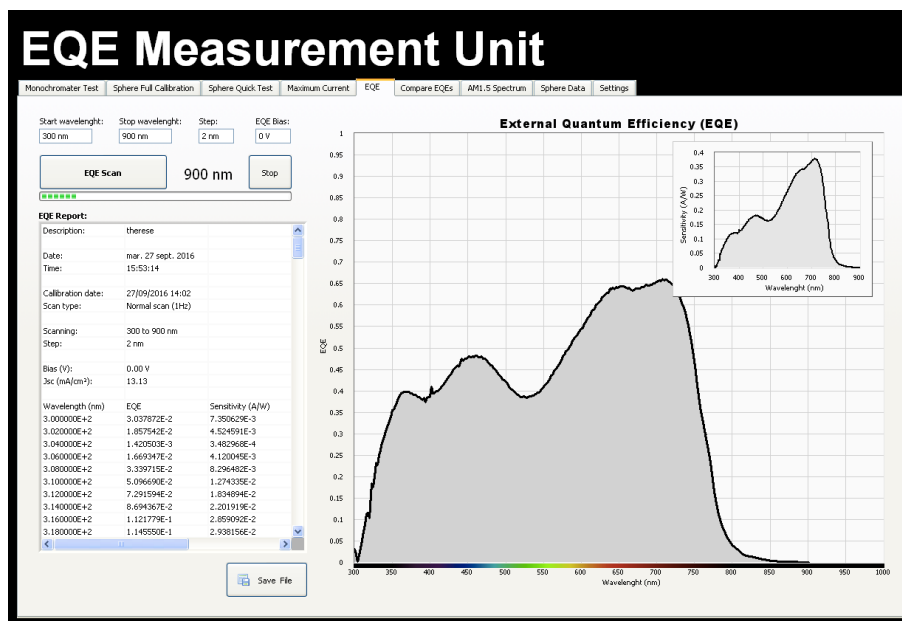


Figure 4. Logiciel développé sous LabVIEW pour effectuer les mesures d'efficacité quantique (EQE) et de sensibilité en fonction de la longueur d'onde incidente. Il est possible de faire varier la couleur incidente de la fibre optique entre 300 et 1000 nm.

### 1.3. Logiciel pour la modélisation numérique :

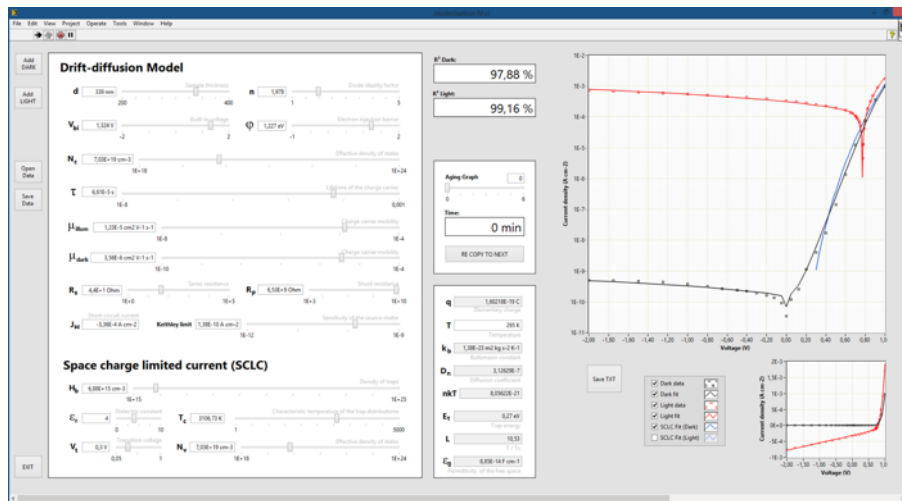


Figure 5. Logiciel développé sous LabVIEW pour modéliser une caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique grâce aux modèles présentés dans le chapitre V.

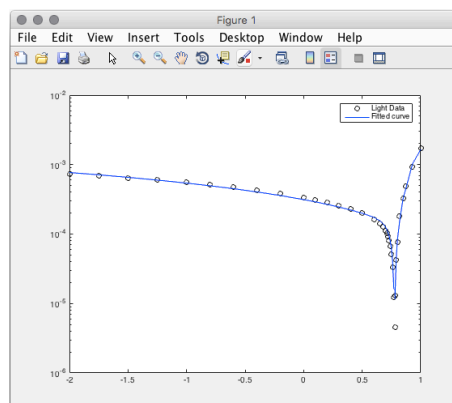


Figure 6. Logiciel développé sous MATLAB pour modéliser une caractéristique tension-courant d'un photodétecteur organique grâce aux modèles présentés dans le chapitre V. Ce logiciel a été conçu par Marco Pereira, doctorant à l'IMS Bordeaux.







## **Titre : Photodétecteurs organiques - conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance**

**Résumé :** Cette thèse concerne l'étude des photodétecteurs à base de matériaux semi-conducteurs organiques (OPDs) sensibles à la lumière verte. Ces travaux se divisent en cinq parties distinctes. Tout d'abord, une recherche bibliographique suivie des notions fondamentales sur les matériaux et le fonctionnement des dispositifs organiques est présentée. Ensuite, un travail sur la méthodologie concernant la fabrication de bancs expérimentaux et sur la métrologie garantissant l'exactitude des données expérimentales sont effectués. Les méthodes de fabrication et d'optimisation, notamment le dépôt par sérigraphie, sont également présentées. La partie expérimentale concerne l'étude de l'origine du courant d'obscurité dans les structures organiques à base des matériaux donneur et accepteur d'électrons, la conception et la caractérisation d'un photodétecteur organique à l'état de l'art dont les performances optoélectroniques sont proches des dispositifs inorganiques basés sur la technologie silicium. Enfin, l'étude des mécanismes de dégradation d'un capteur organique est présentée mettant en avant le rôle de l'oxygène et l'humidité.

**Mots clés :** Photodétecteurs organiques, PCDTBT, sérigraphie, courant d'obscurité, stabilité

---

## **Title : Organic photodetectors - design, characterization and study of degradation mechanisms**

**Abstract :** This thesis deals with the study of photodetectors based on organic semiconductor materials (OPDs) that are sensitive to green light. There are five parts to this study. First, a bibliographic study following the fundamentals of organic materials and the working principle of organic photodetectors is presented. Then, an extended study on the methodology and metrology is detailed, which was carried out in order to design and fabricate new optoelectronic instruments that are able to characterize organic devices accurately. Fabrication and optimization steps of organic photodetectors are detailed. The experimental section concerns the study on the origin of the dark current in organic devices based on electron donor/acceptor systems. A choice of materials is discussed and a full characterisation of state-of-the-art organic photodetectors is presented in detail. The measured performances were close to the those of inorganic sensors based on silicon technology. Finally, a study of degradation mechanisms is presented which highlights the role of oxygen and moisture.

**Keywords :** Organic photodetectors, PCDTBT, screen-printing, low dark current

---

## **Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS)**

Université de Bordeaux et CNRS, UMR 5218, F-33400 Talence, France