



**HAL**  
open science

# Caractérisation et modélisation du vieillissement des photodiodes organiques

Pierre Lienhard

► **To cite this version:**

Pierre Lienhard. Caractérisation et modélisation du vieillissement des photodiodes organiques. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT: 2016GREAY072 . tel-01597183

**HAL Id: tel-01597183**

**<https://theses.hal.science/tel-01597183v1>**

Submitted on 28 Sep 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

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique / Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

**Pierre LIENHARD**

Thèse dirigée par **David DJURADO**  
et par **Amélie REVAUX**

préparée au sein du **Laboratoire de Fiabilité et Vieillessement  
des Composants (CEA-LITEN)** et du **Laboratoire SyMMES (CEA-INAC)**  
et de l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# **Caractérisation et modélisation du vieillissement des photodiodes organiques**

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2016**,  
devant le jury composé de :

**M. Yvan BONNASSIEUX**

Professeur de l'École Polytechnique, Président

**M. Bernard RATIER**

Professeur de l'Université de Limoges, Rapporteur

**M. Guillaume WANTZ**

Maître de conférences à l'institut Polytechnique de Bordeaux, Rapporteur

**M. Daniel BELLET**

Professeur de l'Institut Polytechnique de Grenoble, Examineur

**M. David DJURADO**

Directeur de recherche CNRS, CEA Grenoble, Directeur de thèse

**Mme Amélie REVAUX**

Ingénieur de recherche, CEA Liten, Encadrante de thèse





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse David Djurado et mon encadrante Amélie Revaux pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour m'avoir accompagné et soutenu pendant ces trois années.

Je souhaite aussi remercier M. Guillaume Wantz et M. Bernard Ratier pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit en tant que rapporteurs, M. Yvan Bonnassieux pour avoir présidé le jury de thèse ainsi que M. Daniel Bellet pour avoir évalué mon travail en tant qu'examineur. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement Alexandre Pereira pour son aide, sa disponibilité et les nombreux retours sur mes travaux. Merci aussi pour les nombreuses discussions et les différentes mesures qu'on a pu effectuer ensemble.

Merci à Julia pour les apports sur le vieillissement, les cours de rattrapage en chimie et pour tous les conseils. Merci à Stéphanie pour la TCAD, Jean-Marie pour sa maîtrise de la bibliographie (et des blagues). Un grand merci à Simon, pour le process et tous les tuyaux pour avoir une belle plaque HEBE. Merci aussi à Jérôme Faure-Vincent pour le temps qu'il a consacré à m'aider pour les nombreuses mesures de mobilités et autres mesures en température. Merci bien sûr à Benjamin, modèle de la photodiode et précurseur des pièges, pour tous les échanges d'idées et de bons procédés.

Merci aux forças de la salle blanche et de l'afterwork, Micaël, Vincent, Jamal, Aurélia et Adrica.

Merci aux thésards, ceux qui ont encore de belles années devant eux, Alexandre et Clara, et puis Julie courage pour la rédaction et la fin de thèse.

Un grand merci à toutes les personnes des laboratoires LFVC, LCOI, LCEI et SyMMES que j'ai pu côtoyer en salle blanche, en salle de caractérisation ou dans les bureaux, ce fut un immense plaisir de travailler avec vous pendant ces trois années.

Je tiens enfin à remercier ma famille, ma mère et ma sœur. Je remercie aussi tout particulièrement Manon pour le soutien durant toutes ces années. Merci à l'équipe MICROPOP (pour le vinyle) et aux autres copains rêvant de musiques aventureuses. Merci à toutes les personnes qui ont pu être impliquées de près ou de loin à cette thèse et que j'aurais oublié de mentionner.



# Table des matières

<b>Tableau récapitulatif des vieillissements</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction</b>	<b>ix</b>
<b>1 La photodiode organique</b>	<b>1</b>
1.1 Définitions, architecture et matériaux . . . . .	1
1.1.1 Le semi-conducteur organique . . . . .	1
1.1.2 L'effet photovoltaïque et la génération de charges électriques . . . . .	3
1.1.3 Matériaux utilisés . . . . .	5
1.1.4 Architecture et fabrication des photodiodes de cette étude . . . . .	7
1.1.5 Caractérisation des matériaux utilisés . . . . .	9
1.2 Physique du dispositif . . . . .	21
1.2.1 Principe de fonctionnement des photodiodes . . . . .	21
1.2.2 Principales caractéristiques électriques . . . . .	22
1.2.3 Pièges et recombinaisons . . . . .	26
1.2.4 Caractérisation des pièges et recombinaisons . . . . .	30
1.2.5 Effets sur les caractéristiques électriques . . . . .	32
1.3 Simulation . . . . .	38
1.3.1 Description de l'outil . . . . .	38
1.3.2 Données d'entrées . . . . .	38
1.3.3 Exemples de simulation . . . . .	39
<b>2 Mécanismes de vieillissement des photodiodes</b>	<b>43</b>
2.1 Stabilité intrinsèque de la couche active . . . . .	44
2.2 Impact de l'oxygène sur la couche active . . . . .	48
2.2.1 Dans le noir . . . . .	48
2.2.2 Sous illumination : photo-oxydation . . . . .	52
2.3 Facteurs cinétiques du vieillissement . . . . .	58
2.3.1 Puissance lumineuse . . . . .	58
2.3.2 Structure de la couche active . . . . .	59
2.3.3 Température . . . . .	62
2.3.4 Eau . . . . .	63
2.3.5 Tension et courant . . . . .	64
2.4 Dégradation des électrodes et interfaces . . . . .	66
2.5 Conclusion . . . . .	69

<b>3</b>	<b>Étude générale de la stabilité des photodiodes en vieillissement</b>	<b>71</b>
3.1	Études matériaux de la couche active en vieillissement . . . . .	72
3.1.1	Analyse sous un soleil AM 1.5 . . . . .	72
3.1.2	Analyse à faible intensité lumineuse . . . . .	75
3.2	Étude de la cinétique de dégradation des performances des photodiodes . . . . .	82
3.2.1	Impact de l'encapsulation . . . . .	82
3.2.2	Impact de la puissance lumineuse . . . . .	91
3.3	Définition du plan d'expérience . . . . .	95
3.4	Conception du banc de vieillissement . . . . .	97
3.4.1	Composition et description du banc de vieillissement . . . . .	98
3.4.2	Calibration . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Mise en évidence des mécanismes de dégradation</b>	<b>103</b>
4.1	Préambule sur la stabilité intrinsèque . . . . .	104
4.1.1	Caractérisations des photodiodes avant et après vieillissement . . . . .	104
4.1.2	Discussion . . . . .	106
4.2	Étude de l'impact de l'oxygène extrinsèque . . . . .	108
4.2.1	Mesures de courant au cours du temps . . . . .	108
4.2.2	Caractérisations avant et après vieillissement . . . . .	109
4.2.3	Hypothèses et analyse . . . . .	110
4.2.4	Réversibilité . . . . .	127
4.2.5	Conclusion . . . . .	129
4.3	Étude de l'impact de l'oxygène couplé à la lumière . . . . .	130
4.3.1	Vieillissement et caractérisations . . . . .	130
4.3.2	Analyse et hypothèses (temps courts) . . . . .	137
4.3.3	Mise en évidence de la présence de pièges dans la structure . . . . .	143
4.3.4	Conclusion . . . . .	150
4.4	Mise en évidence de l'impact du stress électrique . . . . .	150
4.4.1	Caractérisations . . . . .	150
4.4.2	Hypothèses et simulations . . . . .	153
4.5	Mise en évidence de l'impact de l'humidité . . . . .	157
4.5.1	Sans lumière, sous tension . . . . .	158
4.5.2	Sous illumination, sous tension . . . . .	159
4.6	Conclusion et synthèse . . . . .	162
	<b>Conclusion générale</b>	<b>165</b>
	<b>Annexes</b>	<b>169</b>
	Protocole de fabrication des photodiodes organiques . . . . .	169
	Attribution des pics de spectroscopie infrarouge . . . . .	171
	Récapitulatif des molécules présentées . . . . .	173
	<b>Bibliographie</b>	<b>175</b>

---

## Tableau récapitulatif des vieillissements

Référence	conditions			section / page
	Encapsulation	Illumination	Atmosphère	
V1	Oui + Non	5 W/m <sup>2</sup>	Air ambiant	sec. 3.2.1 / p. 82
V2	Oui	30 - 78J	Air ambiant	sec. 3.2.2 / p. 91
V3	Oui	30 - 250 W/m <sup>2</sup>	Air ambiant	sec. 3.2.2 / p. 94
V4	Non	5 W/m <sup>2</sup>	Azote	sec. 4.1 / p. 104
V5	Non	Noir	Air sec	sec. 4.2 / p. 108
V6	Non	5 W/m <sup>2</sup>	Air sec	sec. 4.3 / p. 130
V7	Non	5 W/m <sup>2</sup>	Air sec	sec. 4.4 / p. 150
V8	Non	5 W/m <sup>2</sup>	Air ambiant	sec. 4.5 / p. 157

TABLE 1 – Tableau récapitulatif des vieillissements présentés dans ce manuscrit ainsi que les différentes conditions associées





# Introduction

Les récentes avancées sur les polymères organiques semi-conducteurs ont permis de développer des composants tels que des transistors, diodes électro-luminescentes ou encore des cellules solaires, dont les performances viennent aujourd’hui concurrencer leurs équivalents en silicium. Ces polymères permettent d’utiliser des techniques de fabrications en voie liquide relativement simples et rapides à mettre en œuvre. De plus, leur fabrication est possible sur une large variété de substrats qui peuvent être souples et de grande surface.

Ces dernières années, l’intérêt pour les photodiodes organiques n’a cessé de grandir. Leur intégration dans des imageurs grandes surface ainsi que l’absorption de certains polymères dans le proche infra-rouge en font des candidats idéaux pour concurrencer les photodiodes silicium [Baeg et al., 2013]. Ces photodiodes organiques ont pu atteindre des performances élevées et notamment une forte sélectivité en longueur d’onde. Des sensibilités importantes ainsi que des faibles courants d’obscurité, qui sont des caractéristiques essentielles des photodiodes, ont aussi été présentées. Les dernières avancées du domaine ont notamment été recensées dans une revue proposée par le groupe de Paul Meredith [Jansen-van Vuuren et al., 2016].

Toutefois le problème majeur pour l’industrialisation de cette technologie reste la durée de vie de ces composants. Lors de leur utilisation, les photodiodes sont soumises à de nombreux facteurs environnementaux. Ceux-ci semblent dégrader leurs performances opto-électroniques. En particulier, la vulnérabilité des polymères semi-conducteurs organiques face à la photo-oxydation doit certainement être considérée.

Une des façons les plus courantes de contourner l’instabilité des polymères consiste à encapsuler le dispositif à l’intérieur de matériaux barrières. Bien que cette solution soit facile à mettre en œuvre et demande moins de compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu, elle reste très couteuse et fait appel, la plupart du temps, à des matériaux épais et rigides. Une autre méthode, plus longue à réaliser, consiste à rendre les polymères et les différentes couches des composants plus robustes face aux dégradations, ce qui nécessite néanmoins une compréhension fine des mécanismes. Des études de vieillissement de plus en plus nombreuses ont ainsi été effectuées pour des cellules solaires afin de comprendre le comportement de cellules sous illumination d’un soleil AM1.5, et dans différentes atmosphères (d’après les protocoles ISOS par exemple [Reese et al., 2011]). Les principaux vecteurs de dégradation mentionnés sont : la lumière, l’eau, la température, le stress électrique et mécanique [Jorgensen et al., 2012]. Un comportement généralisable à tous les systèmes n’existe malheureusement pas. Il a été observé

que chaque structure possède un vieillissement propre et que le changement, ne serait-ce que d'une interface ou d'un additif, peut altérer considérablement la stabilité de la cellule [Gevorgyan et al., 2015]. Le vieillissement des photodiodes a toutefois été beaucoup moins abordé. Les modes de fonctionnement et des structures différents rendent les vieillissements des photodiodes difficilement comparables à ceux des cellules solaires. De plus la caractérisation du courant d'obscurité en régime inverse n'est pas abordée dans les études de vieillissement des cellules solaires. Une étude du vieillissement des photodiodes apparaît donc nécessaire. Il s'agirait d'étudier des couches unitaires pour analyser les dégradations des matériaux et des vieillissements de photodiodes complètes pour observer les signatures des dégradations sur les différentes caractéristiques électriques.

Nous nous proposons d'étudier, dans cette thèse, la stabilité de photodiodes organiques en fonctionnement dans différentes atmosphères afin de mettre en évidence les mécanismes de vieillissements associés. Pour cela, une dissociation des différents facteurs environnementaux (lumière, air, stress électrique) est nécessaire.

Le premier chapitre définit et introduit le fonctionnement d'une photodiode. Les différents principes physiques de ce composant sont présentés ainsi que l'architecture et les matériaux que nous avons choisi d'utiliser. Afin de décrire précisément la photodiode utilisée, différentes caractérisations des matériaux ont été effectuées. Une première approche permettant de comprendre les mécanismes qui réduisent l'efficacité et la sensibilité des dispositifs est développée.

Le deuxième chapitre établit une étude bibliographique, centrée surtout autour du vieillissement des photodiodes. Il permet de présenter quels facteurs environnementaux ont été pris en compte et comment matériaux et composants complets ont été caractérisés. La stabilité de la couche active, les phénomènes aux électrodes et facteurs cinétiques, pouvant accélérer les dégradations ont surtout retenu notre attention. Bien souvent, les études des cellules solaires ont dû être utilisées car celles des photodiodes sont très peu nombreuses.

Le troisième chapitre présente ce que fut notre première approche du vieillissement des photodiodes. L'ensemble des paramètres à considérer a été appréhendé au cours de ce chapitre. En particulier, cela nous a permis de mettre en évidence les temps caractéristiques des différentes étapes de vieillissement de la photodiode choisie. À partir de ces études d'ensemble des dispositifs placés dans différentes conditions, des premières hypothèses ont pu être dégagées. Cela nous a alors permis de définir un plan d'expérience plus précis afin de chercher à valider ces hypothèses.

Enfin, le quatrième chapitre décrit l'étude détaillée du vieillissement défini et a pour but de mettre en évidence les dégradations des photodiodes. Nous avons cherché à dissocier et différencier les effets des différents facteurs environnementaux : air, lumière et stress électrique. En nous appuyant en parallèle sur des simulations numériques, nous tentons de préciser l'importance respective de chaque facteur ainsi que les mécanismes de dégradation.

# Chapitre 1

## La photodiode organique

### 1.1 Définitions, architecture et matériaux

#### 1.1.1 Le semi-conducteur organique

Les semi-conducteurs organiques peuvent être classés en deux grandes familles dont le comportement optique et électronique sont proches : les polymères et les petites molécules. Les petites molécules sont en général déposées par évaporation ou à partir d'une solution. Les polymères sont exclusivement utilisés par voie liquide en raison de leur forte masse molaire. Dans les deux cas, un système  $\pi$  conjugué rend possible l'absorption de la lumière, la génération puis le transport des charges électriques. Cette étude se focalise sur les polymères.

Ces semi-conducteurs organiques sont généralement décrits avec les concepts développés par la physique des semi-conducteurs inorganiques, comme le silicium. Cependant certaines notions diffèrent, comme celles de bande interdite, de *gap* ou encore des mécanismes de transport. Dans les semi-conducteurs organiques, cette bande est définie par la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale non occupée de plus faible énergie (LUMO) de la macromolécule (figure 1.1). Ces niveaux sont ainsi assimilés respectivement à la bande de valence et à la bande de conduction des semi-conducteurs classiques.

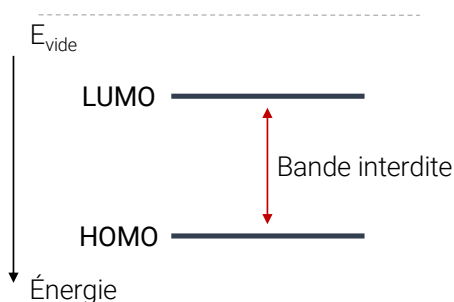


FIGURE 1.1 – Schéma d'un diagramme de bande d'un polymère semi-conducteur

La bande interdite détermine la capacité du matériau à absorber un flux de photons : un polymère à faible *gap* absorbera une plage étendue de radiations de différentes longueurs d'ondes et inversement un matériau à grand *gap* absorbera un domaine plus petit.

Les semi-conducteurs organiques ont un gap d'environ 1.7eV, c'est à dire qu'ils absorbent une plage de longueurs d'ondes d'approximativement 700nm. La figure 1.2 représente la correspondance entre l'énergie et la longueur d'onde du spectre d'absorption d'un polymère semi-conducteur organique, selon la relation  $E = h\frac{c}{\lambda}$  avec  $E$  l'énergie du photon,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde.

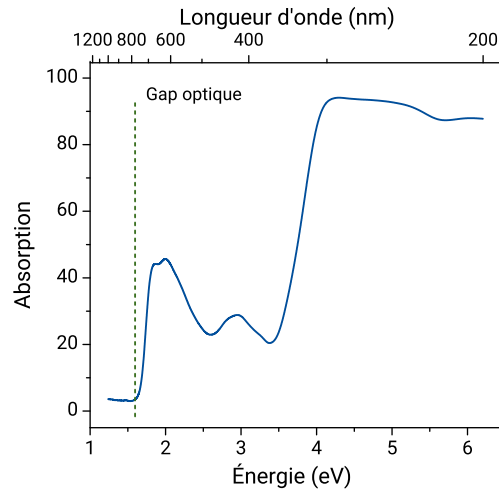


FIGURE 1.2 – Spectre d'absorption d'un semi-conducteur organique présenté en énergie ou en longueurs d'ondes avec une approximation de la valeur absolue du gap optique

La notion de gap doit être précisée parce qu'il faut distinguer le gap électrique du gap optique. La différence d'énergie entre le niveau HOMO et le niveau LUMO du polymère définit le gap électrique du semi-conducteur organique [Bredas, 2014]. Le gap optique correspond quant à lui à la plus faible énergie de transition électronique accessible par l'absorption d'un photon. Cette énergie est inférieure au gap électrique. En effet, dans les matériaux organiques, lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le matériau par absorption lumineuse, une force électrostatique lie ces deux charges. Une énergie  $E_L$  non nulle est donc nécessaire pour les dissocier, elle correspond ainsi à la différence entre le gap électrique et le gap optique.

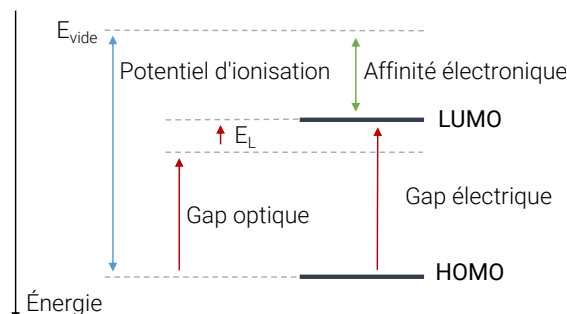


FIGURE 1.3 – Représentation du gap optique, gap électrique, potentiel d'ionisation, affinité électronique et énergie de liaison de la paire électron/trou  $E_L$

Il est aussi possible de décrire les différentes bandes d'énergie du matériau avec un

---

vocabulaire différent. En effet l'énergie du niveau de HOMO peut être considéré comme le potentiel d'ionisation du matériau, et le niveau LUMO comme l'affinité électronique (figure 1.3)

Le travail de sortie d'un matériau est défini comme étant l'énergie minimum qu'il est nécessaire de fournir pour extraire un électron de ce matériau. Il correspond ainsi à la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Les mesures de travaux de sorties cités dans ce manuscrit sauf précision ont été mesurées à l'aide d'une sonde Kelvin.

### 1.1.2 L'effet photovoltaïque et la génération de charges électriques

Le fonctionnement d'une photodiode organique se base sur le principe de l'effet photovoltaïque. Cet effet est largement utilisé dans les cellules solaires et permet de convertir la lumière absorbée en charges électriques.

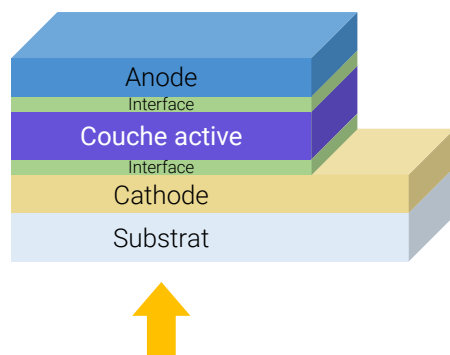


FIGURE 1.4 – Exemple de structure d'une photodiode organique

Une photodiode organique se compose de différents éléments (figure 1.4) :

- Une couche active qui réalise la conversion de photons en charges électriques
- Des couches d'interface permettant de sélectionner le type de porteurs de charges
- Des électrodes qui extraient les charges photo-générées.

La couche active est la composante essentielle et principale des photodiodes. Elle est le plus généralement composée d'un mélange interpénétré de deux matériaux appelé hétérojonction volumique [Yu and Heeger, 1995]. Ce mélange permet d'améliorer la surface de contact entre les deux matériaux. L'un est utilisé pour sa capacité à capter et transporter les électrons, il s'agit de l'accepteur. Le donneur est quant à lui utilisé pour ses propriétés à céder des électrons et transporter les trous. Dans notre étude, le donneur est un polymère semi-conducteur comme défini dans la partie 1.1.1 et l'accepteur est un dérivé de fullerène C<sub>60</sub>.

La conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique via l'effet photovoltaïque peut être décrite en quelques étapes clés, reportées sur le schéma de la figure 1.5 :

- L'absorption d'un photon par la couche active et la génération d'un exciton
- La diffusion suivie de la dissociation de cet exciton en deux porteurs libres
- Le transport et la collection des charges ainsi générées aux électrodes.

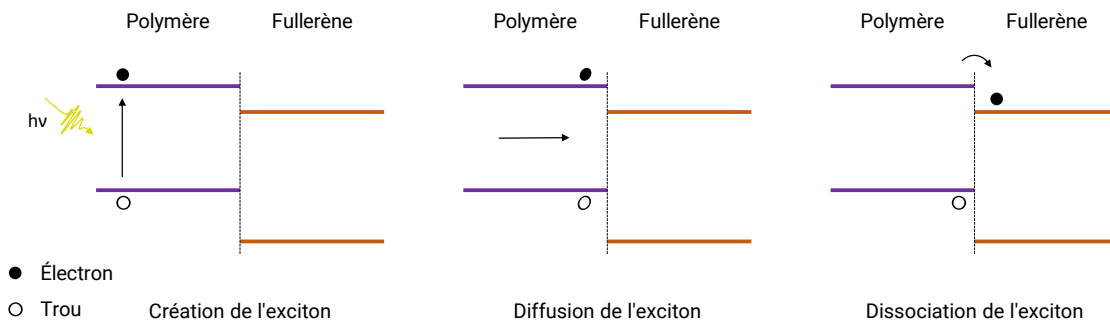


FIGURE 1.5 – Mécanisme de création de porteurs de charges libres dans la couche active

### Création d'un exciton

Tout d'abord, un photon est absorbé par la couche active et conduit à un état excité du polymère. Il y a ainsi création d'un exciton, c'est à dire d'une paire entre un électron et trou, fortement liés énergétiquement. L'absorption peut également s'effectuer dans le fullerène, mais les mécanismes de photo-conversion étant identiques, nous nous concentrons ici sur le premier cas.

### Diffusion et dissociation de l'exciton

Pour séparer ces charges et obtenir ainsi des porteurs libres, cet exciton doit ensuite diffuser jusqu'à un site de dissociation. Ce site est localisé à l'interface entre le polymère donneur et le fullerène accepteur. Ces deux matériaux possèdent des niveaux d'énergie différents, l'électron peut être transféré du donneur vers l'accepteur par un mécanisme ultra rapide (d'environ 50 ps) [Sariciftci et al., 1992]. Ce transfert conduit à la rupture de l'exciton et créé ainsi deux porteurs libres. Pour les matériaux organiques, le temps de vie de l'exciton est court [Shaw et al., 2008]. En effet, si l'exciton ne rencontre pas de site de dissociation, la force d'attraction coulombienne qui règne au sein de l'exciton tend à recombiner les deux charges de polarisation opposées. La stabilisation du système par cette recombinaison génère une énergie qui peut être radiative ou non radiative, c'est à dire émettre une onde lumineuse ou générer de la chaleur. La diffusion de l'exciton est donc restreinte dans l'espace à une dizaine de nanomètres et limite la taille des domaines de polymères et de fullerènes. Ces domaines doivent ainsi être du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion pour permettre de dissocier efficacement les excitons générés dans la couche active avant qu'ils ne se recombinent.

### Transport des charges libres

Les porteurs libres précédemment créés doivent ensuite être collectés et extraits de la couche active. Grâce au champ électrique interne généré par les électrodes, les charges peuvent dériver jusqu'aux couches d'interfaces. Le parcours des charges jusqu'aux interfaces s'effectue selon des chemins de percolations dans la couche active : à l'intérieur des domaines de fullerène pour les électrons et du polymère pour les trous. Il est important de noter que lors du trajet des charges jusqu'aux électrodes, des recombinaisons peuvent survenir. Ces recombinaisons peuvent avoir lieu entre un électron et un trou, ou entre

l'une des charges et des impuretés ou des défauts. Ces recombinaisons contribuent à réduire le courant effectif. Les couches d'interfaces de part et d'autre de la couche active sont choisies pour sélectionner le type de porteurs de charges à collecter. Elles participent à la dissociation des excitons, limitent les courants de fuite et peuvent aussi améliorer l'injection de charges en servant d'intermédiaires entre la couche active et les électrodes.

### Collection des charges

Enfin, les charges qui ont atteint les couches d'interfaces sont collectées par la cathode pour les électrons et l'anode pour les trous. Pour que la couche active puisse être illuminée et que le processus de création de charges soit effectif, il est nécessaire d'utiliser au moins une électrode non opaque. Le substrat peut lui aussi être transparent selon l'empilement et les électrodes choisies afin d'augmenter le nombre de photons qui traversent la couche active, et qui peuvent potentiellement être absorbés puis convertis en charges électriques.

Par souci de simplification, pour des simulations numériques notamment, l'hétérojonction volumique peut être considérée énergétiquement et optiquement comme un seul et unique méta-matériau virtuel [Koster et al., 2005b]. Cette approximation reste valide à l'échelle macroscopique et uniquement pour une couche active homogène et isotrope. Électriquement, sa HOMO correspond à celle du polymère donneur et sa LUMO à celle du fullerène accepteur (figure 1.6).

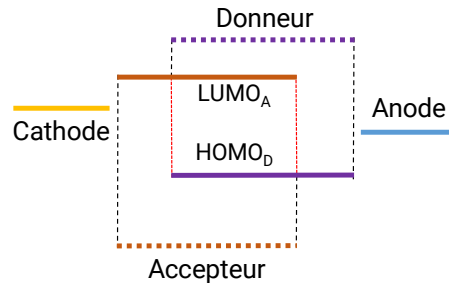


FIGURE 1.6 – Représentation du semi-conducteur virtuel ou méta-matériau, utilisant la HOMO du polymère et la LUMO du fullerène

### 1.1.3 Matériaux utilisés

La couche active, comme présentée dans la partie précédente, est composée de deux matériaux : le donneur et l'accepteur. La capacité des semi-conducteurs organiques à fournir des électrons ou des trous est définie selon leur affinité électronique. De cette manière, les matériaux donneurs d'électrons possèdent une faible affinité électronique (LUMO haute) alors que les matériaux accepteur d'électrons sont caractérisés par une affinité électronique élevée (LUMO plus basse).

Un très grand nombre de matériaux donneurs est référencé dans la littérature. Trois exemples sont présentés en figure 1.7. Ils se composent de deux parties, la première est une chaîne principale  $\pi$  conjuguée sur laquelle les trous sont délocalisés, elle assure l'absorption des photons et la bonne conduction des charges. La deuxième partie est appelée



chaîne latérale et peut participer à l'auto-organisation du polymère et à sa solubilisation dans des solvants usuels.

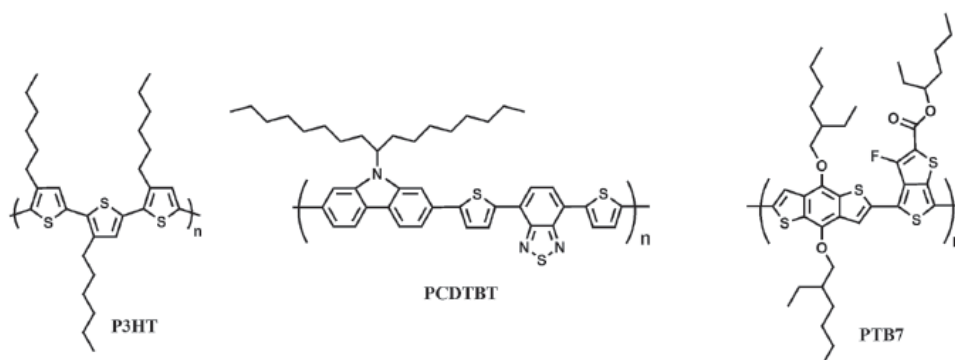


FIGURE 1.7 – Quelques matériaux donneurs d'électrons [Dou et al., 2013]

L'étude présentée dans ce manuscrit porte plus précisément sur le poly[(4,8-bis-(2-ethylhexyloxy)-benzo[1,2-b;4,5-b0]dithiophene)-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexanoyl)-thieno [3,4-b]thiophene)-2,6-diyl] (PBDTTT-C) synthétisé pour la première fois en 2009 par le groupe de Yang Yang [Chen et al., 2009], possédant des niveaux d'énergie HOMO-LUMO de respectivement 3.35 eV et 5.12 eV. Dans cette publication, un rendement prometteur de 6.5% a été obtenu, qui de ce fait établit ce polymère en bon candidat pour l'intégration dans des photodiodes performantes. L'optimisation de la structure et de la morphologie de l'hétérojonction a été étudiée pour ce polymère [Chen et al., 2013; Wang et al., 2014], en parallèle à la caractérisation de défauts structurels apparaissant à l'occasion de ces améliorations [Hawks et al., 2013; Morvillo et al., 2016]. Des travaux ont été amorcés ces dernières années sur la stabilité de ce matériau dans des cellules solaires, et notamment sur l'impact des UVs [Du et al., 2012], introduisant ainsi la problématique de la dégradation du polymère sous exposition à la lumière. Ces quelques études en font un candidat idéal pour une étude approfondie sur la stabilité de ce polymère, nous y reviendrons dans le chapitre 2 sur le vieillissement.

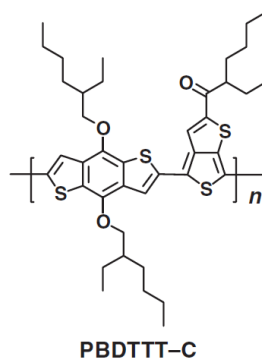


FIGURE 1.8 – Structure moléculaire du PBDTTT-C utilisé dans le cadre de cette thèse

---

En ce qui concerne les matériaux accepteurs d'électrons, on peut citer les dérivés du fullerène C<sub>60</sub> : les molécules de PC<sub>60</sub>BM, IC<sub>60</sub>BA ou encore ceux du dérivé de C<sub>70</sub>, comme le PC<sub>70</sub>BM (figure 1.9).

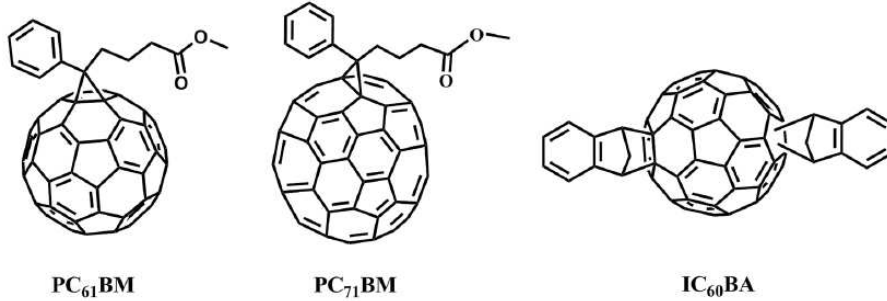


FIGURE 1.9 – Principaux matériaux accepteurs d'électrons [Dou et al., 2013]

Ces molécules possèdent une affinité électronique élevée, atteignant par exemple 3,9 eV pour l'ICBA et le PC<sub>70</sub>BM [Hoke et al., 2012]. Nous avons choisi le PC<sub>60</sub>BM dont l'affinité électronique est de 3,7 eV [Shrotriya et al., 2006]. En effet, c'est le matériau accepteur de référence pour les cellules solaires et son comportement électronique et chimique dans une hétérojonction volumique, ainsi que sa stabilité en vieillissement sont donc très documentés (voir chapitre 2).

#### 1.1.4 Architecture et fabrication des photodiodes de cette étude

##### Architecture

Il existe deux architectures de photodiodes : la structure directe et la structure inverse. La structure directe a été la première architecture à être utilisée pour des cellules solaires à hétérojonction volumique [Yu et al., 1995]. L'anode est déposée sur le substrat et la cathode est placée au dessus de l'empilement. Par opposition à la structure directe, la structure inverse correspond à une cathode déposée directement sur le substrat et à une anode placée sur le haut de l'empilement. Cette structure inverse est présentée en figure 1.4. C'est cette architecture qui a été choisie pour le reste de l'étude car elle permet d'obtenir une photodiode semi-transparente fabriquée entièrement en voie liquide et offre un choix important de matériaux disponibles pour les contacts. En effet les photodiodes en structure directe nécessitent l'utilisation d'une cathode métallique évaporée, qui contraint l'éclairement par le substrat et augmente le temps et le coût de fabrication.

Différents paramètres sont à optimiser pour obtenir des photo-diodes efficaces :

- La morphologie de l'hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur entre en jeu dans la dissociation de l'exciton photo-généré. Elle peut être modifiée par l'utilisation de différents solvants, recuits ou additifs [Guo et al., 2016]. L'étude de Wantz *et al.* parcourt un certain nombre de ces techniques d'optimisation [Wantz et al., 2014]. La morphologie entre aussi en compte dans le niveau du courant d'obscurité [Keivanidis et al., 2010]

- L'épaisseur de la couche active permet de trouver un point optimal entre l'absorption optique, les recombinaisons de charges et les fuites [Ramuz et al., 2008; Kim et al., 2015a]
- Le choix des électrodes permet de minimiser le courant d'obscurité [Keivanidis et al., 2009] et d'optimiser l'extraction des charges photo-générées [Wu et al., 2016].
- Les traitements de ces électrodes peuvent changer les interfaces : le travail de sortie [Kato et al., 2014], la conductivité des électrodes [Friedel et al., 2009; Huang et al., 2005]

Le protocole de fabrication complet est détaillé en Annexe 4.6. La photodiode utilisée est présentée en figure 1.10, dont les dimensions sont de 8x13mm et avec une surface active d'une aire de 4.9mm<sup>2</sup>.

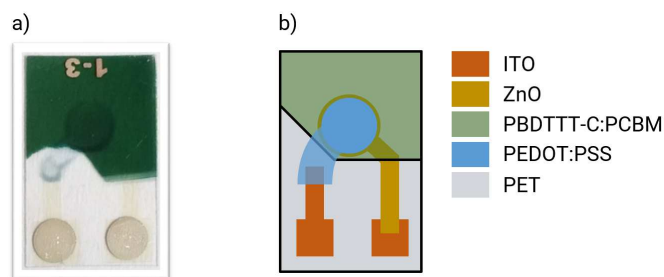


FIGURE 1.10 – a) Photo d'un dispositif réalisé au laboratoire, b) schéma de la structure utilisée

Le substrat utilisé ici est un feuillet de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), un plastique de type poly-ester souple et transparent d'épaisseur 125  $\mu\text{m}$ .

Une électrode métallique transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour Indium Tin Oxide) est déposée sur ce substrat. L'ITO utilisé ici présente un travail de sortie mesuré à l'aide d'une sonde Kelvin de 4,6 eV et une épaisseur de 100nm mesurée au moyen d'un profilomètre mécanique. Cette électrode est utilisée comme cathode, ainsi pour pouvoir collecter plus efficacement les électrons elle est recouverte d'une interface au travail de sortie plus faible. Cette interface d'une épaisseur de 50nm est de l'oxyde de zinc (ZnO pour Zinc Oxide) sous forme de nanoparticules [White et al., 2006]. L'avantage de cette interface réside dans sa transparence et sa capacité à adapter le travail de sortie de la cathode pour atteindre une énergie mesurée de 4,1 eV dans nos dispositifs.

Comme précisé en section 1.1.2, la couche active utilisée est un mélange du polymère donneur PBDTTT-C et du fullerène accepteur, PC<sub>60</sub>BM dont l'épaisseur dans les dispositifs fabriqués est de 400nm.

L'anode utilisée dans l'empilement étudié fait aussi office de couche d'interface collectrice de trous. Le choix s'est porté sur le polymère conducteur poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) (figure 1.11), dont le travail de sortie mesuré est de 4.8 eV pour une épaisseur de 600nm. Ce polymère absorbe majoritairement dans le rouge ce qui le rend transparent pour les longueurs d'ondes absorbées par

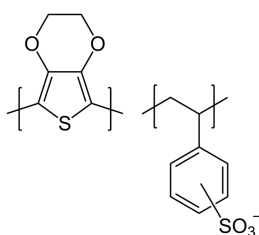


FIGURE 1.11 – Structure moléculaire du PEDOT:PSS

le polymère. C'est aussi un bon conducteur de trous et de plus, grâce à la nature hydrophile du PSS qui rend le complexe soluble dans l'eau, il peut facilement être déposé en voie liquide. Par conséquent il est très utilisé dans les cellules solaires organiques comme couche d'interface.

La structure complète de la photodiode est présentée sous forme de diagramme d'énergie en figure 1.12.

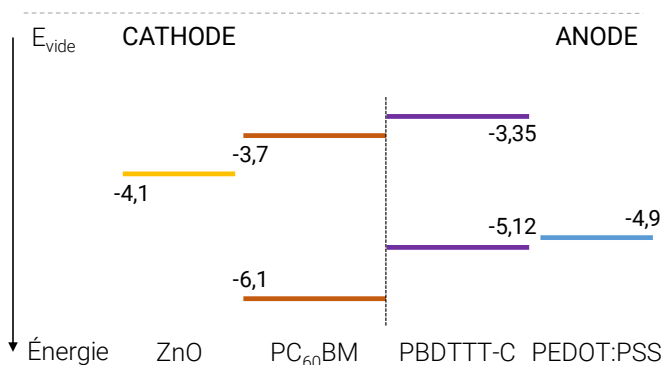


FIGURE 1.12 – Diagramme de bande de la structure utilisée dans cette étude

### 1.1.5 Caractérisation des matériaux utilisés

Une caractérisation fine des matériaux utilisés a été réalisée afin de recueillir les informations nécessaires à la compréhension des photodiodes et de pouvoir simuler correctement leur comportement électro-optique.

#### Indices optiques

Les indices  $n$  et  $k$  optiques, correspondant respectivement à l'indice de réfraction et au coefficient d'extinction, ont été calculés à partir de mesures de transmission, de réflexion et des épaisseur des couches déposées. Les mesures des spectres optiques ont été obtenues à partir de mesures par spectroscopie UV-Visible (PerkinElmer lambda 1050) de couches minces des différents matériaux déposés sur verre. Cet outil possède une sphère d'intégration qui permet de capter la totalité de l'intensité transmise et réfléchi. Le faisceau incident est initialement d'une taille d'un centimètre carré, mais il est possible de le focaliser afin d'obtenir un faisceau de l'ordre du millimètre carré. Il est alors possible de

mesurer l'absorption de l'empilement complet des photodiodes utilisées, dont l'aire de la surface active est de  $4.9\text{mm}^2$ .

L'absorption optique est reliée à la réflexion et à la transmission par la relation:  $A = 1 - R - T$  avec  $A$  l'absorption,  $R$  la réflexion et  $T$  la transmission. Ces indices sont dépendants de l'épaisseur de l'échantillon mesuré c'est pourquoi il peut être intéressant d'utiliser le coefficient d'absorption  $\alpha$  pour comparer des couches minces en elles. Ce coefficient est relié à la transmission par la relation 1.1 d'après la loi de Beer-Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (1.1)$$

Avec  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $I$  l'intensité sortant de l'échantillon et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon. Le coefficient d'absorption est relié au coefficient d'extinction  $k$  par la relation (1.2) et l'indice de réfraction ( $n$ ) à la réflexion  $R$  à la surface de la couche mince par la relation (1.3).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.2)$$

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \Leftrightarrow n = \frac{1+R+\sqrt{R}}{1-R} \quad (1.3)$$

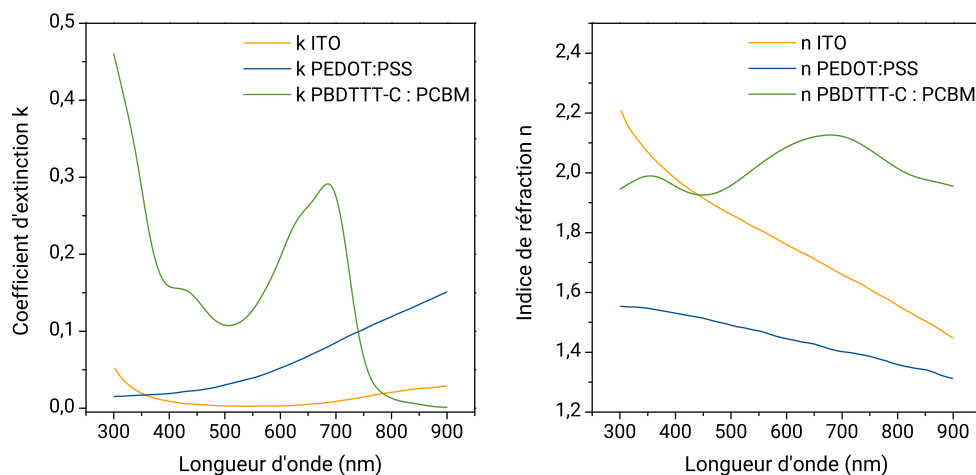


FIGURE 1.13 – Indices optiques des matériaux utilisés

Dans nos mesures un substrat de verre est utilisé et bien que son absorption soit proche de 0% sur toute la gamme de mesure, il doit être pris en compte pour le calcul des indices. Pour plus de précision dans l'extraction des indices  $n, k$ , le module OptiChar du logiciel OptiLayer est utilisé. Ce logiciel permet, à partir des mesures d'absorption, de réflexion et des différentes épaisseurs, de calculer très précisément ces indices. Le résultat est présenté en figure 1.13 pour les différents matériaux utilisés. Les indices du substrat de PET et de l'électrode d'ITO ont aussi été mesurées. De plus la mesure des variations de l'absorption de couches minces par spectroscopie UV-visible permet, entre autre, d'avoir accès à la signature de la chaîne pi conjugué du polymère et ainsi de remonter à une cinétique de

---

modification et/ou dégradation des transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  du polymère étudié. Cette technique est donc largement utilisée dans les études sur le vieillissement.

## Gap optique

Le *gap* optique du PBDTTT-C est déterminé à l'aide de la méthode de Tauc [Tauc, 1968] à partir du spectre optique d'une couche mince déposée sur verre. Cette méthode relie l'énergie du photon  $h\nu$  au coefficient d'absorption et au *gap* optique  $E_g$  par la relation 1.4:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.4)$$

Le *gap* optique est alors déterminé en traçant  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  puis en extrapolant à l'origine. À l'aide de cette méthode, un *gap* optique de 1,72 eV est mesuré. Ce résultat est cohérent avec la mesure du *gap* électrique de 1,77 eV donné dans [Chen et al., 2009] qui est ainsi supérieur. Une énergie de liaison de l'exciton de  $E_L = 50 \text{ meV}$  est calculée à l'aide de la relation présentée en figure 1.3.

Le *gap* optique du mélange PBDTTT-C:PCBM a aussi été déterminé à l'aide de cette méthode. Une valeur de 1,58 eV a été obtenue. Cette valeur, inférieure au *gap* optique du polymère seul, est cependant plus importante que le *gap* électrique entre le polymère et le PCBM qui est de 1,42 eV. Une des explications possibles serait que statistiquement la majorité de l'absorption optique s'effectue dans le polymère et que la contribution minimale du PCBM ne diminue que de quelques meV le *gap* optique. Une autre possibilité, serait la réorganisation énergétique des niveaux d'énergie entre le polymère et le PCBM lorsqu'ils sont mis en contact dans une hétérojonction volumique. Ce résultat a été mis en évidence par Sweetnam *et al.*, qui ont mesuré les *gap* électriques par voltammétrie cyclique de phases de P3HT et PCBM pures et de mélanges de ces deux composés [Sweetnam et al., 2016]. Une augmentation du *gap* électrique est mesurée dans la phase mélangée, qui atteint 300 meV pour un pourcentage de 70% de PCBM. Ce résultat est expliqué par la présence de dipôles à l'interface polymère:fullerène qui génèrent un potentiel électrostatique et qui conduisent à un élargissement du *gap*. Cette hypothèse est donc plausible et concorde avec la différence de 260 meV obtenue entre le *gap* optique mesuré et le *gap* électrique théorique.

## Niveaux d'énergie

Les travaux de sortie des différentes électrodes ont été mesurés à l'aide d'une sonde Kelvin. Ce dispositif sans contact permet d'établir la différence de potentiel entre l'électrode et la sonde métallique. La sonde métallique est mise en oscillation, ce qui fait varier la capacité créée par l'air isolant entre les deux conducteurs. Le nombre de charges accumulées  $Q$  est mesuré et permet de remonter à la différence de potentiel  $\Delta V$  entre la sonde et le matériau mesuré par la relation  $Q = C\Delta V$ . Le travail de sortie de l'électrode relativement à celui de la sonde est alors défini avec une erreur de mesure d'environ 50 meV. À l'aide de cette technique, le travail de sortie du PEDOT:PSS a été mesuré à 4,8 eV, annoncé à 4,9 eV par le fournisseur. Le travail de sortie du ZnO déposé sur de l'ITO à 4,1 eV.

Les valeurs des HOMO du PBDTTT-C et du PCBM ont tout d'abord été mesurées par spectroscopie de photo-émission à l'air ambiant (APS pour *Air Photoemission system*) [Baikie et al., 2014]. L'outil, développé par KP Technology, permet de mesurer la valeur de la HOMO avec une résolution de 500meV. Cette technique réside sur le principe photo-électrique: lorsqu'un semi-conducteur ou un métal absorbe un flux de photons, les électrons excités peuvent avoir assez d'énergie pour être libérés au delà de l'énergie du vide  $E_{vac}$ . Certains de ces électrons libres, d'énergie cinétique  $E_c$ , peuvent voyager dans la couche, s'échapper de la surface du matériau et être collectés par un détecteur de travail de sortie  $\Phi_d$ . L'énergie cinétique mesurée peut ensuite être reliée au niveau de Fermi relatif du semi-conducteur,  $E_B$  par la relation (1.5).

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_d \quad (1.5)$$

Ici une sonde Kelvin est utilisée pour détecter les électrons éjectés de la surface du polymère, couplée à une source d'UV profonds dont l'énergie est balayée de 3.4 à 6.7 eV.

La HOMO du polymère a été mesurée à 5.1 eV et celle du PC<sub>60</sub>BM à 6.2 eV. Ces résultats sont cohérents, si l'on ajoute les incertitudes, avec les valeurs mesurées par voltammétrie cyclique dans la littérature de 5.12 eV pour le PBDTTT-C [Chen et al., 2009] et de 6.1 eV selon le fournisseur Sigma-Aldrich pour le PC<sub>60</sub>BM.

Des mesures supplémentaires de spectroscopie de photo-émission ultraviolet (UPS) ont été conduites sur une couche mince de polymère afin d'avoir une mesure plus précise du niveau d'énergie, donnant une valeur de 5.15 eV pour la HOMO du PBDTTT-C.

Cette technique dont la résolution de mesure est supérieure à l'APS repose aussi sur l'effet photo-électrique. Elle est réalisée sous vide poussé de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar et la source lumineuse provient de lampes à décharges de gaz nobles (Xénon ou Hélium par exemple) donnant des raies d'énergie discrètes entre 10 eV et 40 eV. Cette technique donne accès à la densité d'états à la surface du matériau et une résolution de 100 meV peut être atteinte dans la mesure de la HOMO.

Comme l'échantillon et le détecteur sont en contact électrique, les deux niveaux de Fermi sont alignés, et l'énergie  $E_F$  devient la référence de mesure (FIGURE 1.14). Dans le spectre UPS, l'énergie cinétique la plus importante (donc l'énergie de liaison la plus faible) correspond aux électrons des états occupés de plus haute énergie, c'est à dire délimitent la valeur de la HOMO. Les états de plus faible énergie cinétique (cad de plus haute énergie de liaison) correspondent à des états plus profonds dans la bande de valence. L'énergie du vide est déterminée à partir de l'énergie de coupure (*cut-off*) correspondant aux derniers états pouvant libérer des électrons. La différence d'énergie entre  $E_{vac}$  et  $E_F$  d'une part et  $E_{vac}$  et la valeur de la HOMO déterminent respectivement la valeur du travail de sortie  $\Phi$  et de l'énergie d'ionisation  $IE$  (équations 1.6 et 1.7).

$$\Phi = E_{vac} - E_F \quad (1.6)$$

$$IE = E_{vac} - E_{HOMO} \quad (1.7)$$

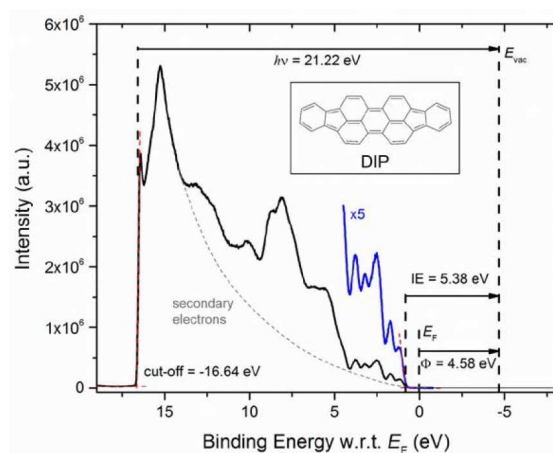


FIGURE 1.14 – Exemple de spectre UPS

La valeur de la LUMO peut être obtenue par IPES (*Inversed Photo-Electron Spectroscopy*) dans laquelle un électron d'énergie connue est injecté dans le matériau. Sa recombinaison radiative dans un état de la HOMO est ensuite mesurée à l'aide d'un détecteur. De manière analogue au calcul de la HOMO, l'affinité électronique est définie selon les différentes énergies de la mesure ( $E_F$ ,  $E_{vac}$ ,  $E_{LUMO}$ ). Cette technique n'a cependant pas été utilisée dans cette étude et les affinités électroniques mentionnées proviennent de la littérature.

### Mobilités

La mobilité est définie comme étant la vitesse moyenne de dérive des porteurs de charges soumis à un champ électrique  $E$ . Elle détermine avec quelle efficacité une charge se déplace d'un site à un autre. La mesure de mobilité peut s'effectuer à l'aide de mesures de courants transitoires comme la mesure de temps de vol (ToF pour *Time of Flight*). Dans ce procédé, un pulse laser éclaire la photodiode afin de photo-générer des charges dans une zone proche de l'une des deux électrodes. Ensuite une tension constante est appliquée afin d'extraire les charges générées à travers le film et le courant est mesuré au cours du temps. Si la photodiode est éclairée du côté de l'anode, le courant mesuré à la cathode sera celui des électrons se déplaçant dans la structure. Inversement l'éclairement du côté de la cathode servira à mesurer sur l'anode le courant de trous (figure 1.15).

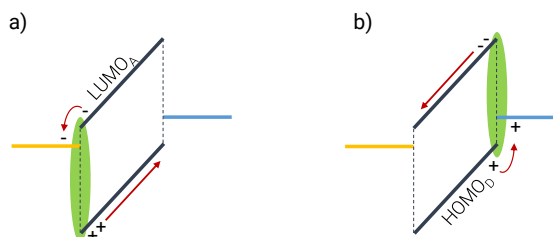


FIGURE 1.15 – Principe de la mesure des trous, en illuminant du côté de la cathode (a) et la mesure des électrons en illuminant du côté de l'anode (b)

Le principe de mesure est détaillé sur le chronogramme en figure 1.16. Idéalement, un



feuille de charges doit être généré aux abords d'une des deux électrodes afin d'obtenir le plus de précision dans l'extraction des mobilités. Dans la pratique l'épaisseur de la couche active doit être supérieure à 10 fois la longueur d'absorption. Afin de diminuer la longueur d'absorption à 130 nm sans trop augmenter l'épaisseur, la concentration en polymère et PCBM est doublée. Une photodiode d'une couche active de  $1,3 \mu\text{m}$  est alors réalisée pour la mesure.

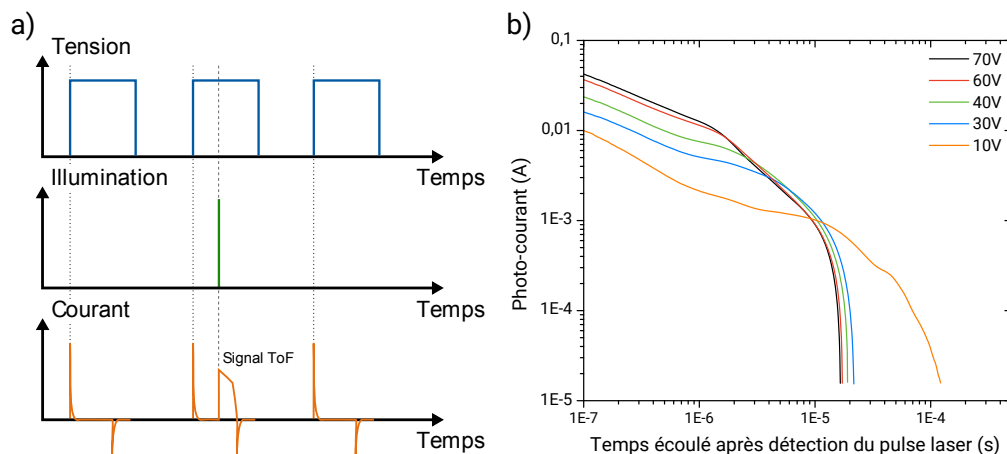


FIGURE 1.16 – a) Principe de la mesure de temps de vol, chronogramme de la tension appliquée, du courant collecté dans le noir et de la contribution du photo-courant après pulse laser. b) Exemple de mesure de courant par temps de vol

La mobilité  $\mu$  en temps de vol est définie par la relation 1.8, avec  $L$  l'épaisseur de l'échantillon,  $V$  la tension appliquée et  $t_{tr}$  le temps de transfert qui correspond à l'arrivée des charges les plus rapides. La mesure de mobilité dépend entre autres de la dispersion des charges dans la couche active qui se traduit par une arrivée progressive des porteurs à l'électrode. Cette dispersion peut être due à une diffusion importante dans la couche ou bien à une dépendance différente à la dérive. Le transit des charges dépend aussi des recombinaisons qui font diminuer la densité des porteurs dans le temps. Enfin la génération non homogène des charges dans l'espace, induit des distances différentes à parcourir pour les charges [Scher and Montroll, 1975]. Le photo-courant du signal ToF est alors fortement dépendant du désordre qui règne dans la couche active.

$$\mu = \frac{L^2}{t_{tr}V} \quad (1.8)$$

La figure 1.17 représente la mobilité des électrons et des trous mesurée à différentes valeurs de champ électrique dans une photodiode de référence. Il apparaît que la mobilité dépend du champ électrique et qu'elle décroît avec celui-ci. Cette caractéristique ne peut cependant pas être expliquée avec le modèle empirique de Pool-Frenkel [Frenkel, 1938] qui décrit la mobilité par la relation 1.9.

$$\mu = \alpha \exp(\beta\sqrt{E}) \quad (1.9)$$

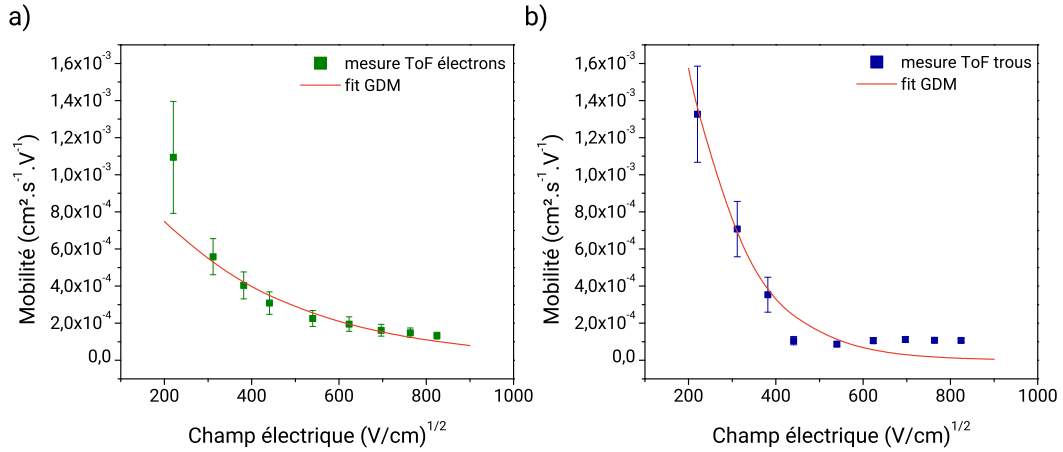


FIGURE 1.17 – Mesure de la mobilité des électrons (a) et des trous (b) par temps de vol et fit correspondant à l'aide du modèle de désordre Gaussien (GDM)

Avec  $\mu$ , la mobilité mesurée,  $\alpha$  la mobilité théorique,  $E$  le champ électrique et  $\beta$  une constante positive dépendant du matériau et de la température.

A partir de  $700 \text{ (V/cm)}^{1/2}$ , la mobilité des trous est indépendante du champ et environ égale à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Le champ maximal appliqué correspond pour une photodiode de référence avec une couche active de  $400\text{nm}$ , à une tension appliquée de  $0.2\text{V}$ . Comme la tension d'utilisation usuelle des photodiodes est de plusieurs volts, la dépendance de la mobilité en champ semble être donc limitée à une petite gamme de tension.

Afin de comprendre la dépendance négative en champ de la mobilité, un autre modèle doit être invoqué. Il s'agit du modèle de désordre gaussien (GDM pour *Gaussian Disorder Model*), développé par Bäessler *et al.* en 1993 qui décrit une loi de mobilité pour un transport de charges par sauts dans une distribution gaussienne d'états d'énergie [Borsenberger *et al.*, 1993]. La mobilité ainsi formulée dépend du désordre énergétique  $\sigma$ , du désordre spatial  $\Sigma$  des états d'énergie et permet alors de décrire une dépendance négative de la mobilité en champ électrique. Cette relation est donnée par l'équation 1.10 avec  $\mu_0$  la mobilité théorique sans désordre,  $E$  le champ électrique et  $C$  une constante d'ajustement.

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp \left\{ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C\sqrt{E} \left[ \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \right\} \quad (1.10)$$

Un ajustement possible pour chaque mesure de mobilité à l'aide de ce modèle est présenté sur la figure 1.17 correspondant aux valeurs du tableau 1.1.

Par manque de référence de mesures de mobilités sur des photodiodes ou cellules solaires à base de PBDTTT-C:PCBM, il ne nous a pas été possible de comparer les valeurs obtenues. Des études sur le P3HT donnent par exemple les valeurs de  $58$  à  $75 \text{ meV}$  pour  $\sigma$ ,  $5$  à  $9.5$  pour  $\Sigma$ ,  $2,2 \cdot 10^{-2}$  à  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour  $\mu_0$  et  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $6 \cdot 10^{-4} \text{ (cm/V)}^{1/2}$  pour  $C$ . Dans le cadre du modèle de désordre Gaussien, la dépendance négative de la mobilité

Paramètre	électrons	trous
$\sigma$	70 meV	52 meV
$\Sigma$	3,6	3,6
$C$	$6,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{1/2}/\text{V}$	$9,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{1/2}/\text{V}$
$\mu_0$	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de fit du modèle de désordre gaussien

avec le champ correspond à un désordre spatial  $\Sigma$  plus important que le désordre énergétique  $\sigma$ . Dans ce cas de figure, à faible champ, lorsque le désordre spatial est important, les charges ont la possibilité de trouver un chemin énergétiquement favorable pour se déplacer à travers les sites désordonnés. Au contraire, à fort champ cette possibilité est largement réduite car la direction de déplacement des charges est déterminée par le champ électrique contribuant à la baisse de la mobilité. Ce comportement a été constaté dans de nombreuses études sur le P3HT [Mozer et al., 2005] et plus récemment sur des cellules solaires dont la couche active est composée de PBDTTT-C [Dong et al., 2014]. On peut noter que la mobilité théorique  $\mu_0$  est équivalente pour les électrons et les trous ainsi que le paramètre de désordre structural  $\Sigma$ .

Dans l'étude de Dong *et al.* la mobilité a été mesurée pour différentes épaisseurs, mettant en évidence l'importance du désordre structural dans la couche active. Ainsi afin d'obtenir la mobilité pour des photodiodes dont l'épaisseur est équivalente à celles utilisées dans ce manuscrit, des mesures d'extraction de charges par rampe de tension assisté par lumière (photo-CELIV pour *Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*) ont été conduites. Cette technique, dérivée de la théorie du CELIV développé par Juska *et al.* [Juska et al., 2000], permet de déterminer simultanément la mobilité ainsi que le temps de vie de porteurs de charges générés par la lumière. Le principe est présenté sur la figure 1.18 (a): Dans le noir si une rampe de tension négative est appliquée aux bornes de la photo-diode, un créneau de courant est mesuré (d'après la relation  $j(0) = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} * \frac{dU}{dt}$ ), comme cette dernière agit comme une capacité. Une impulsion laser est déclenchée avant la rampe de tension et génère des charges dans la couche active qui se répercute sur la mesure de courant. La mobilité ( $\mu$ ) est extraite à partir de la relation 1.11 [Juska et al., 2000], avec  $\Delta j$  le courant photo-généré,  $j(0)$  le courant capacitif,  $t_{max}$  le temps pour lequel le courant atteint son maximum,  $A = \frac{V_a}{t_a}$  la rampe de tension appliquée et  $d$  l'épaisseur de la couche active.

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{max}^2 \left(1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j(0)}\right)} \text{ avec } \Delta j \leq j(0) \quad (1.11)$$

Les mesures ont été conduites à deux températures différentes pour différentes rampes  $A$  correspondant à différents champs électriques. La mobilité décroît aussi avec le champ électrique, ce qui conforte le résultat déterminé par temps de vol. Les paramètres extraits du modèle de désordre gaussien pour les deux températures sont les suivantes:  $\sigma = 38 \text{ meV}$ ;  $\Sigma = 2.9$ ;  $C = 2.17 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{1/2}/\text{V}$ ;  $\mu_0 = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Comparativement à la mesure de ToF, la mobilité  $\mu_0$  est plus faible d'un facteur dix et les paramètres

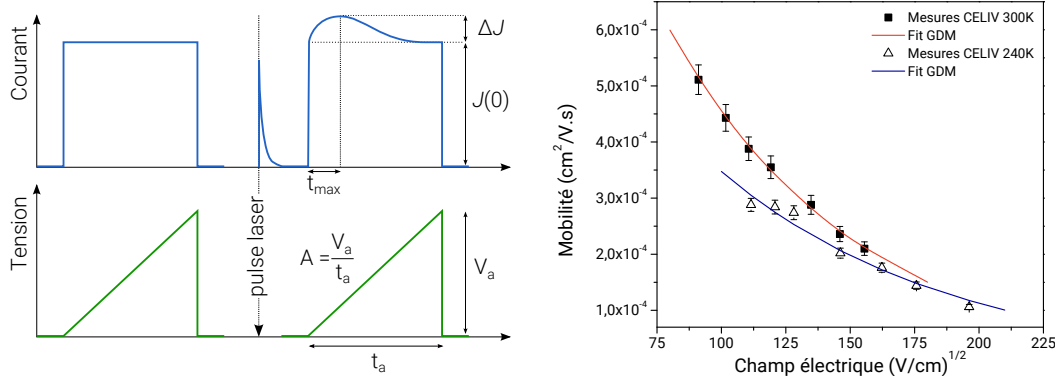


FIGURE 1.18 – Mesure de la mobilité par CELIV et ajustement correspondant à l’aide du modèle de désordre Gaussien (GDM)

de désordre énergétique  $\sigma$  et structurel  $\Sigma$  sont plus légèrement plus faibles, ce qui peut être du à la réduction de l’épaisseur de la couche active. En effet, des travaux sur le PBDTTT-C ont mis en évidence une augmentation de la mobilité intrinsèque avec l’augmentation de l’épaisseur de la couche active [Dong et al., 2014].

Les valeurs extraites du modèle de désordre gaussien varient selon la méthode de mesure et l’épaisseur de la couche active. L’utilisation des données extraites des mesures de CELIV sur des photodiodes de référence semblent donc plus pertinentes. Pour les simulations notamment, il conviendra donc d’utiliser la mobilité  $\mu_0$  égale à  $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les électrons et les trous.

En conclusion, ces mesures mettent ainsi en évidence la difficulté d’extraction de la mobilité dans une photodiode. Il est important de noter que la mobilité intrinsèque au matériau  $\mu_0$  est microscopique alors que les techniques communes (ToF, CELIV etc) sont des mesures macroscopiques qui donnent accès à une mobilité apparente. Dans les matériaux utilisés dans l’hétérojonction volumique, la présence de joints de grains et de chemins de percolations limités peuvent réduire la mobilité macroscopique mesurée, comparativement à la mobilité microscopique qui elle est inchangée [Karuthedath et al., 2015]. De plus cette mobilité apparente dépend des conditions expérimentales: le champ appliqué, la température, la densité de charge par exemple. L’étude d’une distribution de mobilité à l’aide de modèles comme celui du désordre gaussien peut alors être plus pertinent [Rappaport et al., 2006].

### Constante diélectrique

La constante diélectrique de l’hétérojonction volumique est calculée à partir de mesures de CELIV. En effet, d’après les travaux de Juska *et al.* dans [Juska et al., 2000], la constante diélectrique peut être exprimée à partir de l’épaisseur  $d$  de la couche active, du courant  $j(0)$  capacitif mesurée en CELIV, de la pente  $A$  de la rampe de tension appliquée et de la permittivité du vide  $\epsilon_0$  selon l’équation 1.12.

$$\epsilon_r = \frac{dj(0)}{A\epsilon_0} \quad (1.12)$$

Pour une photodiode dont la couche active est composée de PBDTTT-C et de PCBM, la valeur de la constante diélectrique obtenue est de  $\epsilon_r = 4$ .

### Cristallinité

Dans une couche mince, lorsque l'empilement des chaînes de polymère est ordonné, régulier et arrangé selon un motif défini, le polymère est dit cristallin. En revanche, lorsque l'empilement des chaînes de polymères ne suit aucun ordre, le polymère est dit amorphe. En général un polymère n'est jamais complètement cristallin et les domaines ordonnés appelés cristallites sont dispersés dans une matrice amorphe de ce même polymère, on parle de polymère semi-cristallin.

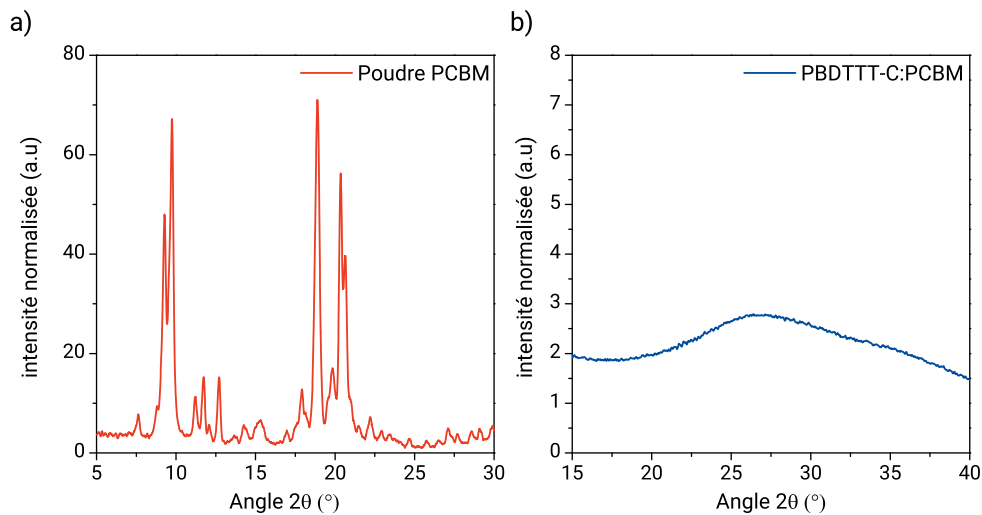


FIGURE 1.19 – Mesures de diffraction des rayons X, pour une poudre de PCBM (a) et une couche mince de mélange PBDTTT-C et PCBM (b)

Afin de déterminer le caractère cristallin ou amorphe du PBDTTT-C, du PCBM ainsi que du mélange entre les deux, des mesures de diffraction des rayons X ont été conduites. Le principe de la mesure réside sur l'illumination de couches minces par un faisceau monochromatique de rayons X, qui provoque soit une diffusion diffuse du faisceau incident, soit une diffraction selon le caractère amorphe ou cristallin respectivement. En effet la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique, il y a donc création d'interférences constructives ou destructives selon l'angle d'illumination. L'analyse de ces interférences permet de remonter à la distance entre deux plans cristallographiques, et à leur orientation d'après la loi de Bragg (équation 1.13). Cette équation relie  $d$  la distance entre deux plans cristallographiques et  $\theta$  le demi angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, à l'ordre de réflexion  $n$  et la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X.

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.13)$$

La mesure d'une poudre de PCBM et d'une couche mince de PBDTTT-C:PCBM est présentée en figure 1.19. La poudre de PBDTTT-C est amorphe tandis que la poudre de PCBM est cristalline et correspond à ce qui analysé dans la littérature [Casalegno et al., 2013]. Bien que le PCBM possède une structure cristalline, le mélange avec le PBDTTT-C est quant-à lui amorphe. La diffusion est majoritaire et aucun pic défini de diffraction ne ressort de la mesure. Il est cependant possible que cela dépende de la teneur en PCBM dans le mélange et que pour une concentration plus importante, une signature de domaines cristallins apparaissent. Ici la composition est celle utilisée dans la couche active des photodiodes présentées dans ce manuscrit.

### Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge (ou FTIR pour *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique largement utilisée qui permet d'obtenir des informations chimiques précises sur les matériaux utilisés. A l'aide de cette méthode de caractérisation, il est possible d'identifier les signatures vibrationnelles intramoléculaires [Rivaton et al., 2010; Friedel et al., 2009; Rao et al., 1994] des polymères et molécules utilisées. Au cours d'études de vieillissement, cette technique permet notamment d'observer l'apparition de liaisons de groupements chimiques. Les mesures doivent être effectuées sur des substrats transparents dans le spectre infrarouge, comme des pastilles de KBr ou de CsI hygroscopiques et assez fragiles.

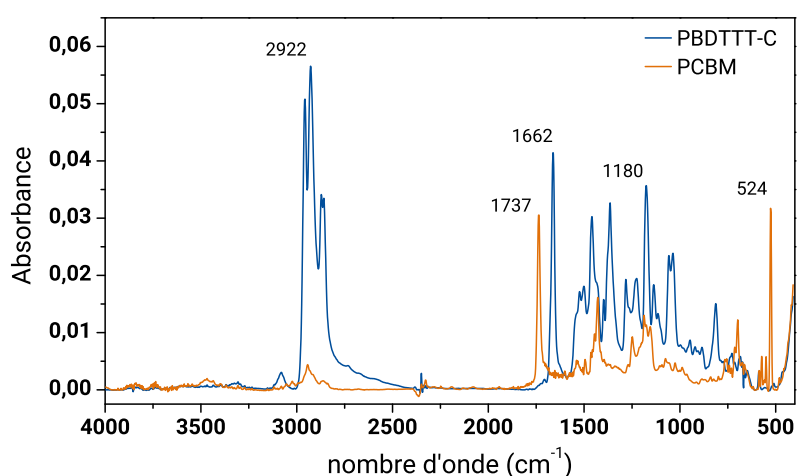


FIGURE 1.20 – Spectre infra rouge d'absorption du PBDTTT-C

Les spectres du PBDTTT-C et du PCBM sont représentés sur la figure 1.20 et sont en accord avec la description des molécules des figures 1.8 et 1.9 (page 6, 7). L'attribution des pics du PBDTTT-C a été élaborée à partir de différentes références [Hong et al., 2013; Razzell-Hollis et al., 2014; Dettinger et al., 2015] et permet d'identifier par exemple: les vibrations asymétriques des CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> à 2922 et 2958 cm<sup>-1</sup>; les vibrations C=O à 1662 cm<sup>-1</sup>; les vibrations asymétriques des cycles thiophène à 1500 cm<sup>-1</sup>; ou encore les vibrations C-O à 1180 cm<sup>-1</sup>. L'attribution des bandes du PCBM a aussi pu être effectuée grâce à différentes références de la littérature [Bellamy, 1975; Vassallo et al.,

1991; Chambon, 2006]: les vibrations du C=O de l'ester à  $1737\text{ cm}^{-1}$ ; les vibrations du squelette du C60 à  $1431$ ,  $1188$  et  $524\text{ cm}^{-1}$ ; ou encore des C-H aromatiques à  $742$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ . L'attribution complète des bandes est référencée en Annexe 4.6.

### Spectrométrie à photo-électrons induits par rayons X (XPS)

Le principe de cette technique réside dans l'analyse de l'énergie de photo-électrons émis par le matériau après bombardement de photons de rayons X. Les spectres obtenus donnent accès aux états électroniques occupés et il est possible de remonter aux atomes composant la couche analysée et à leur nature électronique (fonctions chimiques, degré d'oxydation) [Greczynski et al., 2001]. Cette technique de mesure permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur de 3 à 10nm environ.

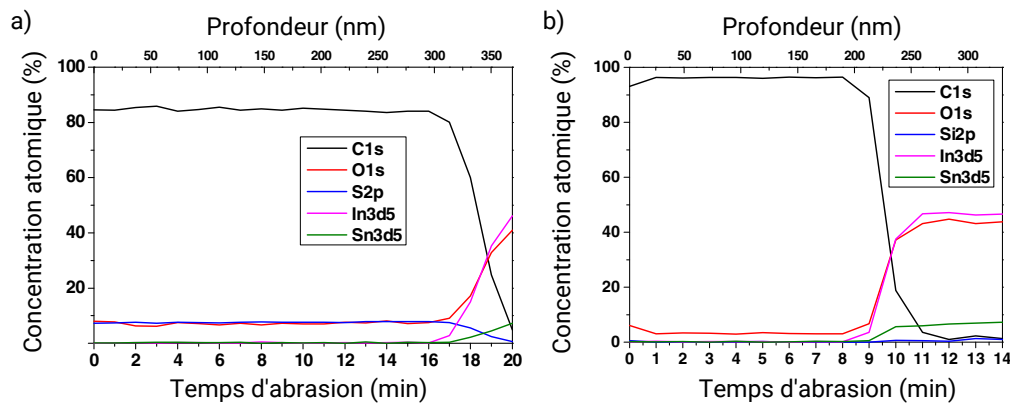


FIGURE 1.21 – Spectre XPS en fonction du temps d'abrasion et de la profondeur d'une couche de PBDTTT-C (a) et de PCBM (b) déposés sur un substrat de verre et ITO

Afin d'obtenir un profil en profondeur de la composition chimique de la couche, il est possible d'abraser la couche à l'aide d'un flux de clusters d'argons gazeux ionisés (ARGCIB pour *Argon Gas Cluster Ion Beam*) avant d'effectuer une nouvelle mesure d'XPS. Il a été montré dans plusieurs études que l'abrasion avec ces clusters d'argon n'endommagent et ne changent pas la composition chimique de la couche résultante [Postawa et al., 2003; Tanaka et al., 2010]. Afin de caractériser de manière précise les différentes couches composant les photodiodes et l'empilement utilisé, des mesures d'XPS couplées à un profilage par clusters d'argons a pu être effectuée en collaboration avec l'équipe d'Andrzej Bernasik par Jakub Haberko et Mateusz Marzec de l'AGH, *University of Science and Technology* de Cracovie. Ces résultats sont en partie publiés dans [Haberko et al., 2016].

L'analyse en profondeur de couches de PBDTTT-C et de PCBM déposées sur des substrats de verre-ITO est représenté sur la figure 1.21. Le suivi des différents éléments qui composent ces matériaux (Carbone, Oxygène et Soufre) sont répartis de manière homogène sur toute la profondeur. Les proportions atomiques sont équivalentes à celles attendues et sont égales dans toute la couche et présentés dans le tableau 1.2. L'interface avec le substrat de verre-ITO est visible à partir de 325nm pour le PBDTTT-C et 200nm pour le PCBM: la concentration en carbone chute et la concentration en indium et

oxygène augmente (figure 1.21). De la même manière que pour les couches de polymère et PCBM, le mélange est aussi homogène et les proportions atomiques sont égales à celles attendues (tableau 1.2).

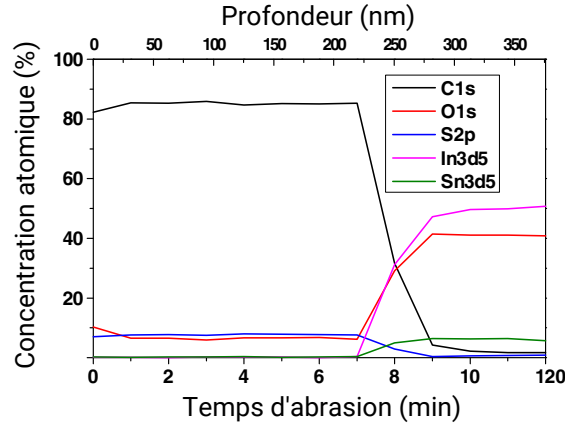


FIGURE 1.22 – Spectre XPS en fonction du temps d’abrasion et de la profondeur d’une couche de mélange PBDTTT-C et PCBM déposé sur un substrat de verre et ITO

Cette technique est donc très utile pour détecter la migration d’espèces dans une couche, une oxydation à une interface ou des inhomogénéités par exemple.

	PBDTTT-C		PCBM		PBDTTT-C + PCBM	
	Attendu	Mesuré	Attendu	Mesuré	Attendu	Mesuré
C	85.1%	85.8%	97.3%	96.9%	93.7%	92.7%
O	6.4%	6.4%	2.7%	3.1%	3.8%	4.5%
S	8.5%	7.8%	X	X	2.5%	2.8%

TABLE 1.2 – Concentrations atomiques moyennes théoriques attendues mesurées par XPS dans les couches de PBDTTT-C, PCBM et du mélange PBDTTT-C et PCBM

## 1.2 Physique du dispositif

### 1.2.1 Principe de fonctionnement des photodiodes

L’empilement de la photodiode, décrit précédemment, peut fonctionner selon deux régimes: dans le noir ou sous lumière. Pour obtenir l’effet de diode, les niveaux d’énergie des électrodes sont choisis de telle manière à ce que la diode soit en régime passant pour une polarisation positive, et en régime bloqué pour une polarisation négative. Il a été vu dans la partie précédente que la cathode est choisie avec un travail de sortie proche de la LUMO du fullerène et que l’anode est sélectionnée pour son travail de sortie proche de la HOMO du polymère (figure 1.12).



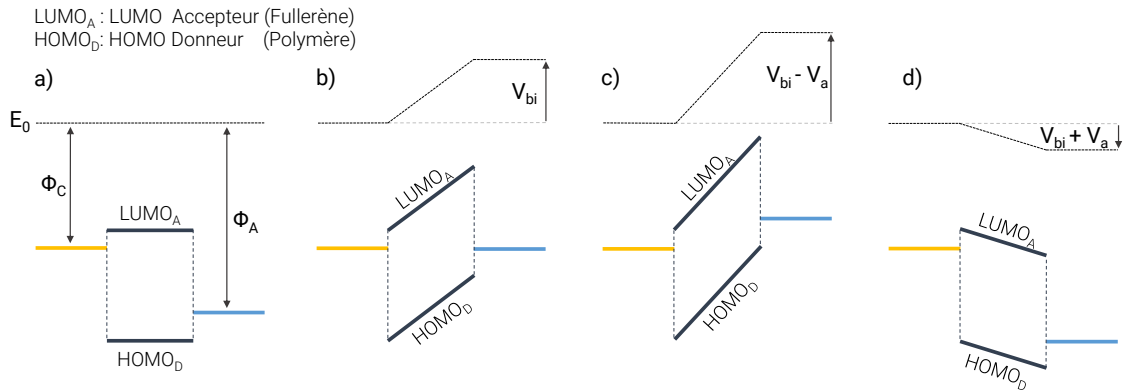


FIGURE 1.23 – Différents régimes de fonctionnement de la photodiode: a) avant contact électrique ; b) au point de court circuit ; c) à tension négative et d) à tension positive

### Fonctionnement dans le noir

Dans l'obscurité, le dispositif non connecté électriquement se place à l'équilibre et les bandes sont alignées. Au sein de la structure règne un potentiel non nul, c'est le potentiel de bande plate ( $V_{bi}$ ). Il correspond à la différence d'énergie entre l'anode et la cathode.

$$V_{bi} = \Phi_A - \Phi_C \quad (1.14)$$

Lorsque l'anode est reliée à la cathode, la diode est placée en court-circuit. Un potentiel unique est imposé aux deux électrodes, alignant ainsi leurs niveaux d'énergie et les niveaux de Fermi des matériaux.

Si une tension positive est appliquée sur l'anode, le niveau d'énergie de celle-ci diminuera en conséquence, augmentant le champ électrique interne ayant pour conséquence d'augmenter le nombre de porteurs de charges circulant dans la structure. Les charges sont injectées dans la diode, c'est le régime passant.

Cependant si une tension négative est appliquée sur l'anode, son niveau d'énergie augmentera de la même manière. Il en résultera un étirement de la barrière énergétique pour les charges qui ne pourront plus circuler, la diode est en régime bloquée.

### Fonctionnement sous illumination

Si la photodiode est illuminée en régime inverse, des charges électriques sont générées selon le principe expliqué en section 1.1.2. À partir de la tension de court circuit, des charges sont injectées dans la structure, mais de sens opposé au courant photo-généré. Ces courants s'annulent à la tension dite de circuit ouvert  $V_{oc}$  (pour Open-Circuit Voltage). A partir de cette tension, des charges sont toujours photo-générées mais le courant d'injection de charges devient majoritaire et domine ainsi le courant résultant.

## 1.2.2 Principales caractéristiques électriques

### Courant Tension

Les différents régimes de fonctionnement peuvent être observés sur la caractéristique courant-tension de la photodiode. Pour une tension négative appliquée aux bornes de la

photodiode, la diode est en régime bloqué. Dans le noir le courant mesuré sera le courant de fuite, et sous lumière le courant photo-généré. Pour les tensions positives, le courant croit exponentiellement, la diode est passante (figure 1.24).

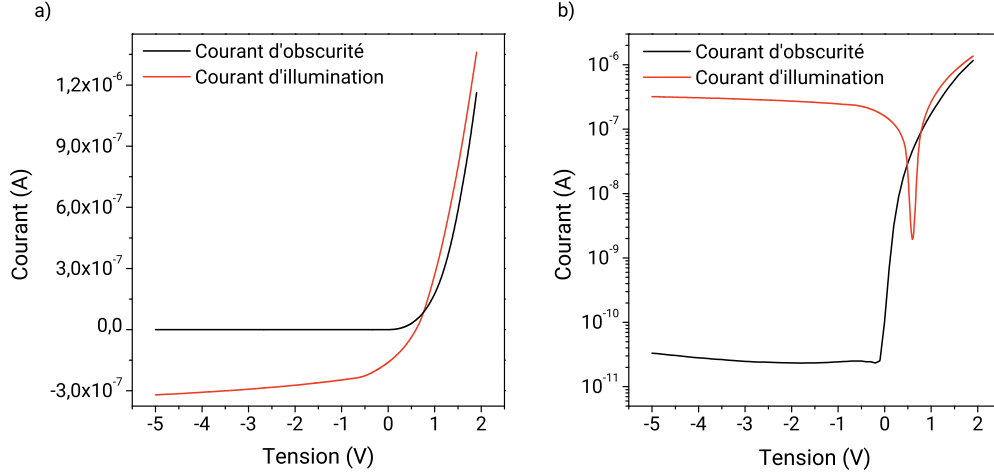


FIGURE 1.24 – Caractéristiques courant tension dans l'obscurité et sous illumination en échelle linéaire a) et en échelle logarithmique b) pour une puissance de 0.34 W/m<sup>2</sup> à 550nm

Dans le noir, la caractéristique peut être décrite par l'équation de Shockley:

$$I_D = I_S \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (1.15)$$

Où  $I_D$  est le courant d'obscurité de la diode,  $I_S$  le courant inverse de saturation,  $q$  la charge élémentaire,  $V$  la tension appliquée,  $n$  le facteur d'idéalité,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette équation est limitée aux tensions inférieures à la tension de bande plate  $V_{bi}$ . Au delà de cette tension, le courant est limité par la résistance série  $R_S$  du semi-conducteur et devient:

$$I = R_S (V - V_{bi}) \quad (1.16)$$

Pour des faibles tensions le courant inverse de saturation ou courant de fuite  $I_S$  peut provenir d'un courant thermo-ionique des contacts vers le semi-conducteur. Ce courant se divise en un courant d'électrons injecté depuis l'anode vers la LUMO de l'accepteur et en un courant de trous injecté de la cathode vers la HOMO du donneur. Il est décrit en fonction de la température  $T$  et de la hauteur de la barrière entre les électrodes et le semi-conducteur  $E_b$  et de la constante de Richardson  $A$  dépendant des matériaux (équation 1.17). L'énergie  $E_b$  correspond à la différence d'énergie entre le travail de sortie de la cathode et la HOMO du donneur ( $E_b = |\Phi_c - HOMO_D|$ ) pour le courant de fuite correspondant aux trous et à la différence entre le travail de sortie de l'anode et la LUMO de l'accepteur ( $E_b = |\Phi_a - LUMO_A|$ ). La relation 1.17 indique qu'au premier ordre le courant de fuite est proportionnel à la température, à la constante  $A$  et à l'énergie de la barrière entre l'électrode et le semi-conducteur. Une barrière importante implique alors un courant de fuite faible.

$$I_S = A * T^2 e^{\frac{-E_b}{kT}} \quad (1.17)$$

Plus généralement, les fuites en régime inverse sont modélisées par une résistance parallèle  $R_{sh}$  pour shunt resistor, qui donne ainsi la relation  $I_S = \frac{V}{R_{sh}}$  pour  $V < 0$ . Le but est d'augmenter le plus possible cette résistance dans le développement des photodiodes pour minimiser le courant de fuite.

Lorsque la diode est illuminée, il y a apparition d'un photo-courant  $I_{photo}$  dépendant de l'intensité lumineuse incidente qui s'ajoute au courant sous obscurité  $I_D$  et le courant total est ainsi égal à la somme des deux:

$$I_{tot} = I_D + I_{photo} \quad (1.18)$$

On peut distinguer différents points de fonctionnement:

- Le courant de court-circuit, généralement abrégé  $J_{sc}$  qui est le courant mesuré sous illumination à une tension nulle
- La tension de circuit ouvert,  $V_{oc}$  tension pour laquelle le courant s'annule. Pour une structure donnée, la valeur maximale qu'il est possible d'atteindre est limitée par la différence d'énergie entre la HOMO du polymère et la LUMO du fullerène.

### Sensibilité

A partir de la caractéristique courant-tension il est possible de déterminer une grandeur importante pour les photodiodes: la sensibilité (équation 1.19). Elle est définie par le rapport entre le photo-courant  $I_{photo}$  et la puissance lumineuse incidente  $P_{lum}$  à une tension et longueur d'onde donnée.

$$S = \frac{I_{photo}}{P_{lum}} \quad (1.19)$$

Une photodiode performante doit présenter une sensibilité élevée, c'est à dire un courant d'illumination élevé et un courant d'obscurité le plus faible possible.

### Efficacité Quantique externe

Une figure de mérite importante est l'efficacité quantique externe (EQE). Elle est définie comme étant le nombre de paires électron-trou qui contribuent effectivement au photo-courant par photon incident (équation 1.20). L'EQE permet donc de quantifier toute perte pouvant apparaître dans la structure: pertes de puissance lumineuse par réflexions optiques, recombinaisons d'excitons ou de charges libres. Si tous les photons participent au photo-courant extrait de la structure, l'EQE est alors de 100%. Pour une onde lumineuse d'énergie inférieure au gap optique, c'est à dire pour des longueurs d'ondes pour lesquelles le matériau est transparent, l'EQE est ainsi théoriquement nul.

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{photo}}{P_{lum}} \frac{hc}{q\lambda} = S \cdot \frac{hc}{q\lambda} \quad (1.20)$$

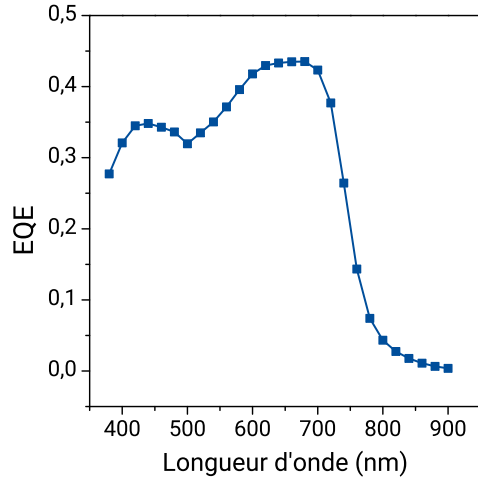


FIGURE 1.25 – Mesure d’EQE à -2V d’une photodiode à base de PBDTTT-C et PCBM

Avec  $\lambda$  la longueur d’onde,  $I_{photo}$  le photo-courant,  $P_{lum}$  la puissance lumineuse incidente,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière, et  $q$  la charge élémentaire. Expérimentalement, l’EQE est obtenue en mesurant le courant généré par une cellule illuminée avec une source de lumière monochromatique d’intensité connue. La figure 1.25 présente un exemple d’EQE à -2V pour une photodiode standard à base de PBDTTT-C:PCBM.

### Capacité

La capacité représente la quantité de charges portées par un diélectrique pour un potentiel électrique donné. Elle correspond donc à :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (1.21)$$

Dans une jonction idéale de type p-n, apparaît une zone de charge d’espace ou zone de déplétion, correspondant à la migration par diffusion des charges à l’équilibre. Cette zone est ainsi neutre et la capacité équivalente est égale à :

$$C_d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{w} \quad (1.22)$$

Avec  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du semi-conducteur,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $A$  l’aire de la surface active et  $w$  l’épaisseur de la zone de déplétion. La tension appliquée aux bornes de la jonction fait varier la largeur de cette zone, et la capacité en est ainsi modifiée. Une augmentation de l’épaisseur de la zone de déplétion engendre une diminution de la capacité, selon l’équation 1.22.

La capacité peut être mesurée expérimentalement pour une tension donnée en superposant une légère oscillation  $\Delta V_{osc}$  à la tension appliquée et en mesurant ensuite le courant induit par cette oscillation.

La capacité est un facteur déterminant intervenant dans la rapidité de réponse de la photodiode. La constante de temps  $RC$  doit être la plus faible possible afin d’augmenter la bande passante de la photodiode.

## Spotscan

Le spotscan est une mesure qui permet de cartographier la sensibilité des photodiodes sur la surface active dont un exemple est présenté en figure 1.26. Au lieu d'éclairer la diode sur toute sa surface et de faire l'acquisition du courant global délivré, ici le courant est mesuré de manière successive sur des zones de  $0.04 \text{ mm}^2$  à l'aide d'un faisceau lumineux focalisé d'un diamètre de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Ensuite la cartographie de la couche active est reconstituée pour obtenir la figure finale. Cette mesure permet de connaître les zones de forte conversion de la photodiode ou encore d'observer l'apparition de défauts et d'inhomogénéités au cours d'un vieillissement par exemple.

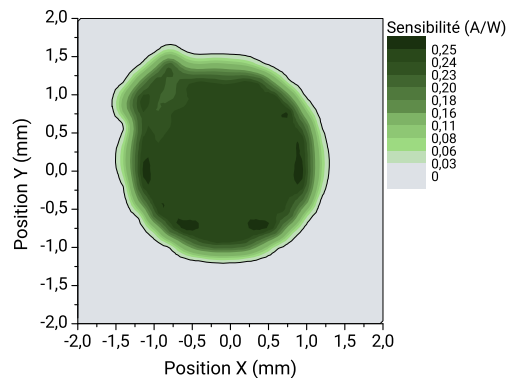


FIGURE 1.26 – Spotscan d'une photodiode de référence, dont la sensibilité maximale atteint  $0.25 \text{ A.W}^{-1}$

### 1.2.3 Pièges et recombinaisons

La densité de porteurs de charges contribuant au courant au sein de la photodiode est inférieure à la densité maximale théorique disponible pour une structure idéale. Ce phénomène est dû à de nombreuses recombinaisons apparaissant dans la couche active pouvant provenir d'une morphologie non adaptée (désordre important, domaines trop grands), de défauts structuraux ou encore de la présence d'espèces chargées (ions métalliques, superoxyde). Il est possible de classer ces recombinaisons en deux grandes familles: les recombinaisons géminées et non géminées. Les théories développées dans la suite découlent de travaux précédents sur des semi-conducteurs inorganiques [Schiff, 1995] et ont été peu à peu réadaptés pour les matériaux organiques.

**Les recombinaisons géminées** sont des recombinaisons faisant intervenir un électron et un trou de la même paire créée par effet photovoltaïque. Ainsi ces recombinaisons, attribuées à l'interaction coulombienne entre les deux charges, apparaissent avant que des porteurs libres ne soient créés. Cette paire électron/trou ne contribue donc pas au photo-courant même si elle peut diffuser sur une large distance avant sa recombinaison [Street et al., 2010]. La probabilité de recombinaison de cette paire électron/trou et sa dépendance avec le champ électrique est décrite par le modèle de Braun-Onsager [Braun, 1984].

---

**Les recombinaisons non géminées** apparaissent quant-à elles lorsque la paire électron trou est déjà dissociée et fait intervenir des charges de paires électron-trou différentes. Ces recombinaisons peuvent être de plusieurs types: bimoléculaire ou Langevin lorsque qu'un électron de la LUMO se recombine avec un trou de la HOMO, ou assistée par pièges. Ces dernières font référence à la capture d'un porteur de charge par un état d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur créé par une espèce tierce par exemple. Il existe un troisième type de recombinaison, dite d'Auger ou trimoléculaire et qui correspond à la recombinaison d'un électron de la LUMO avec un trou de la HOMO et dont l'énergie libérée est cédée à un électron tiers. Ce type de recombinaison a été mentionné notamment dans l'étude de Shuttle et al. [Shuttle et al., 2008] dans laquelle des recombinaisons présentent une dépendance proportionnelle au cube de la densité de porteurs de charges. Cependant les recombinaisons d'Auger sont rares dans les matériaux organiques et encore mal comprises [Street and Schoendorf, 2010].

### Recombinaisons bimoléculaires

Les recombinaisons de type Langevin sont des recombinaisons entre deux charges libres de signe opposé, qui correspondent le plus généralement au passage d'un électron de la LUMO dans un état libre correspondant à un trou de la HOMO. Ces recombinaisons sont caractéristiques des matériaux à faible mobilité dont les semi-conducteurs organiques désordonnés font partie. Ces recombinaisons proviennent de l'interaction coulombienne entre un électron et un trou à une interface entre les matériaux donneurs et accepteurs. Il y a ainsi recombinaison si l'énergie thermique est inférieure à l'énergie d'interaction coulombienne entre ces deux charges. En général, ces recombinaisons sont de type radiatives, ce qui correspond à la génération spontanée d'un photon d'une longueur d'onde  $\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$  avec  $E$  équivalant à l'énergie libérée par la recombinaison.

Le taux de recombinaison peut s'exprimer en fonction du coefficient de recombinaison de Langevin  $K$  et de la différence entre la densité de charge générées (des électrons  $n$  et des trous  $p$ ) et les charges générées à l'équilibre  $n_i$  (équation 1.23). Cette différence correspond à l'excès ou au déficit de charges par rapport à l'équilibre. Comme la présence des deux types de porteur de charges est nécessaire pour qu'il y ait recombinaison,  $R_L$  doit être proportionnel au produit des deux densités  $n$  et  $p$ :

$$R_L = K \cdot (np - n_i^2) \quad (1.23)$$

Le coefficient de recombinaison de Langevin  $K$  dépend de la mobilité des électrons  $\mu_n$  et des trous  $\mu_p$  :

$$K = \frac{q(\mu_n + \mu_p)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.24)$$

Ces équations sont cependant valides si le déplacement moyen des charges est inférieur au rayon d'attraction coulombienne  $R_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon kT}$  égal à une distance de 10 à 20nm environ pour les matériaux organiques à température ambiante. Des adaptations ont toutefois été apportées au coefficient de recombinaison  $K$  (équation 1.24) afin de se rapprocher des paramètres mesurées sur des cellules solaires organiques. Par exemple dans [Braun, 1984] une moyenne spatiale des mobilités des deux porteurs est utilisée pour compenser les

différences de mobilités dans les chemins de percolations. Adriaenssens et al. apportent une amélioration en incluant le désordre énergétique et la distribution spatiale des charges [Adriaenssens and Arkhipov, 1997]. Enfin Koster et al. prennent en compte la mobilité la plus faible entre les deux porteurs qui limite les recombinaisons [Koster et al., 2006].

Les recombinaisons de type Langevin ont été les premières à être étudiées comme la cause principale des recombinaisons dans les semi-conducteurs organiques [Silver and Sharma, 1967]. Elles ont été utilisées de nombreuses fois afin de pouvoir simuler notamment les diminutions et les dépendances en champ du photo-courant [Adriaenssens and Arkhipov, 1997; Koster et al., 2005b]. Des réserves ont cependant été émises quand à l'unicité de ces recombinaisons dans l'hétérojonction volumique et notamment la question de la présence de pièges recombinants a été soulevé [Mandoc et al., 2007; Street and Schoendorf, 2010].

### Recombinaisons assistées par pièges

Ces pièges sont des états énergétiques discrets localisés dans la bande interdite du semi-conducteur. Un piège a la capacité de capturer des charges qui deviennent ainsi immobiles et ne participent plus au courant global de la photodiode. La charge piégée peut ensuite recombiner avec un porteur de charge libre de signe opposé. La cinétique de recombinaison est limitée par la diffusion du porteur de charge libre vers la charge piégée. Ce type de recombinaison a été proposé par Shockley, Read et Hall [Shockley and Read, 1952; Hall, 1952]. Ils ont défini le taux de recombinaisons  $R_{SRH}$  selon la densité de charges  $n$  et  $p$ , le taux de capture des électrons et trous  $C_{n,p}$  et la densité de ces pièges dans la structure  $N_t$  (équation 1.25). Ce type de recombinaison est ainsi souvent appelé SRH pour Shockley-Read-Hall.

$$R_{SRH} = \frac{C_n C_p N_t (pn - p_1 n_1)}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)} \quad (1.25)$$

Avec les termes  $n_1$  et  $p_1$  correspondant à:

$$n_1 = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) \quad (1.26)$$

$$p_1 = N_v \cdot \exp\left(\frac{E_v - E_t}{kT}\right) \quad (1.27)$$

Avec  $N_{c,v}$  la densité d'états dans la bande de conduction et de valence.

Le taux de capture est défini selon sa section de capture  $\sigma_{n,p}$  qui correspond à la section selon laquelle un piège est efficace pour un électron ou un trou et la vitesse thermique des porteurs de charge  $\nu_{n,p}$  par la relation  $C_{n,p} = \sigma_{n,p} \nu_{n,p}$ . Un piège est ainsi complètement défini par sa densité  $N_t$ , sa section de capture  $\sigma_{n,p}$  et son énergie  $E_t$ . Les pièges sont plus généralement modélisés par un distribution spatiale et énergétique.

Selon la relation 1.25 le taux de recombinaison augmente avec la densité de pièges, la section de capture et la densité de porteurs dans la couche active. Cependant, plus la conduction est améliorée dans les bandes de transport, plus ce taux de recombinaison

diminue, et donc moins les charges ont de chance d'être piégées. Dans le cas d'une recombinaison de type SRH, un piège a une probabilité inférieure à 1 de capturer une charge et a aussi la possibilité de libérer la charge capturée.

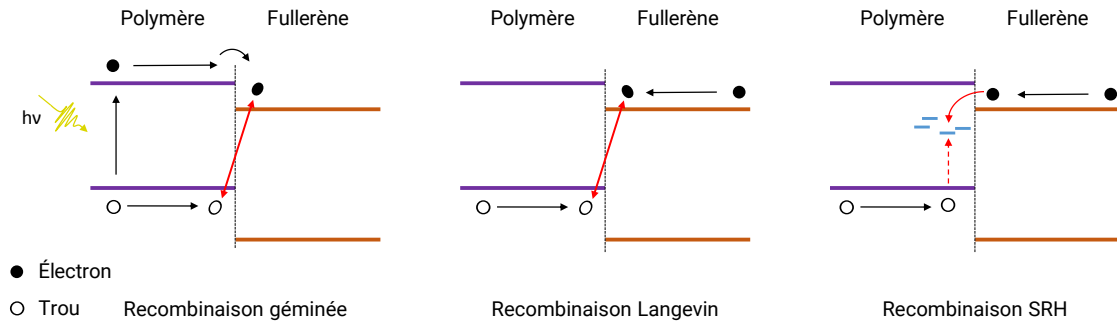


FIGURE 1.27 – Résumé des principales recombinaisons rencontrées dans les semi-conducteurs organiques: les recombinaisons géminées entre électron et trou d'une même paire; les recombinaisons Langevin ou bande à bande; les recombinaisons de type Schockley-Read-Hall (SRH) assistées par pièges où une charge peut être capturée et réémise

Il existe plusieurs types de pièges, les donneurs et les accepteurs:

- Un piège accepteur est neutre lorsqu'il est inoccupé et chargé négativement lorsqu'il capture un électron
- Un piège donneur est neutre lorsqu'il est occupé et chargé positivement lorsqu'il cède un électron

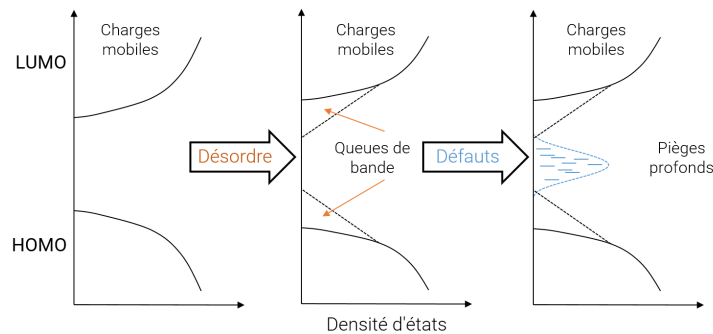


FIGURE 1.28 – Densité d'états d'un semi-conducteur (a) dont le désordre induit généralement des queues de bandes (b) et dont les défauts sont principalement des pièges profonds (c)

**Les queues de bande** sont des pièges superficiels résultant de l'étalement des distributions HOMO-LUMO du polymère. En effet les pièges peuvent être situés à différents niveaux dans le gap du semi-conducteur. La distribution des bandes de conduction est de type gaussienne dont la largeur croît avec les fluctuations de la longueur de conjugaison des chaînes de polymères. Ainsi les queues de bande constituent des états localisés dans le gap et peuvent être modélisées par des distributions exponentielles [Beiley et al.,



2011]. Ces états de gap superficiels sont considérés comme des pièges car ils sont trop localisés et trop peu denses pour qu'une conduction par sauts s'effectue correctement. Par ailleurs les porteurs de charges piégés dans ces états superficiels peuvent être extraits par simple excitation thermique.

**Les pièges profonds** sont des pièges situés à une plus grande distance des bandes de transport. Leur dénomination renvoie au fait que l'énergie nécessaire à apporter pour dépiéger une charge est plus grande que l'énergie thermique  $kT$ . Ils ont donc un temps de relaxation lent (plusieurs millisecondes) et sont généralement situés plus en profondeur dans le gap, loin des bandes de transport. Les porteurs ainsi piégés ne contribuent donc plus au courant dans la structure.

L'origine des pièges est nombreuse, et peut avoir plusieurs origines: intrinsèque et extrinsèque. Les facteurs intrinsèques sont ceux propres à la structure de la photodiode, dépendant des méthodes et de l'environnement de fabrication, de la pureté des matériaux utilisés ou encore de la morphologie de l'hétérojonction volumique par exemple [Mateker et al., 2015b; Bouthinon et al., 2015; Gregg, 2009]. Les facteurs extrinsèques correspondent à tout ce qui peut influencer la photodiode de manière externe comme la lumière, la température, l'humidité, le stress électrique ou encore les déformations mécaniques [Hintz et al., 2011; Rivaton et al., 2014; Abdou et al., 1997]. Ce point sera développé de manière plus détaillée dans le chapitre 2.

### 1.2.4 Caractérisation des pièges et recombinaisons

Les pièges influencent de manière considérable les caractéristiques électriques des dispositifs. En plus de réduire le nombre de porteurs libres, un piège peut perturber l'extraction des charges en rayonnant un champ électrique, positif ou négatif selon la nature du piège. Ce champ électrique généré diminue la longueur moyenne de diffusion de l'exciton dans la couche active et contribue à diminuer le courant collecté par les électrodes.

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation de pièges, qui sont majoritairement électriques sur un dispositif comprenant au moins une couche active et deux électrodes. Un descriptif détaillé est effectué par Carr et Chaudhary dans [Carr and Chaudhary, 2013]. La plupart de ces techniques se basent sur un principe équivalent: les pièges sont remplis par photo-génération ou injection de porteurs de charge et ceci à basse température pour prévenir la réémission de ces charges capturées. Ensuite ces charges sont libérées de manière contrôlée en augmentant la température ou le champ électrique par exemple pour la technique de TSC (Thermally Stimulated Current) [Meier et al., 1998], ou à l'aide d'un flux lumineux pour le PIA (Photo-Induced Absorption) [Graupner et al., 1996]. Ces méthodes donnent accès à l'énergie d'activation du piège et par extrapolation à la position de ce piège dans le gap. L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour dépiéger une charge.

Il est également possible d'utiliser des caractérisations électroniques comme la spectroscopie de photo-émission ultraviolet (UPS). Cette technique est utilisée classiquement pour étudier la bande de transport HOMO et permet d'obtenir un profil de la densité d'états de celle-ci. Elle permet donc de sonder les queues de bande.

---

Des mesures de mobilités (Temps de vol ou CELIV) permettent aussi d'observer une variation des défauts dans une photodiode [Scher and Montroll, 1975; McNeill and Greenham, 2008]. Ces techniques de mesures transitoires, permettent de caractériser le déplacement des charges dans la structure et la dispersion du transport. Sans défauts énergétiques dans la couche active, ce transport serait uniforme entre l'anode et la cathode. Le feuillet de charges généré à une interface serait identique tout au long du trajet d'une électrode à une autre et la mesure l'image exacte du feuillet généré. Cependant en présence de défauts énergétiques, le transport devient dispersif et la distribution du feuillet de charges généré est modifiée pendant le transport au travers de la couche active à cause des charges piégées et dé-piégées dans ces défauts. Ces mesures transitoires permettent aussi d'identifier le type de recombinaisons (Langevin ou SRH) selon la dépendance temporelle du photo-courant [Cowan et al., 2011b]. Enfin le caractère désordonné de la couche active peut-être analysé à l'aide du modèle de désordre gaussien (équation 1.10, page 15) présenté dans la partie dédiée aux caractérisations matériaux.

### Mott-Schottky

Une autre méthode exploite la zone de déplétion générée dans la couche active de la photodiode à l'aide de la mesure de capacité. L'équation 1.28 met en relation la largeur de déplétion  $w$ , la tension appliquée  $V$  par rapport à la bande plate  $V_{bi}$  et la densité de défauts  $N_A$ . Couplée à l'équation 1.22, on obtient la relation de Mott-Schottky (équation 1.29) qui initialement permet d'extraire une densité de dopants et la tension de bande plate dans une jonction p-n :

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon(V_{bi} - V)}{qN_A}} \quad (1.28)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2q\epsilon N_A}(V_{bi} - V) \quad (1.29)$$

Cependant les limitations de cette équation pour une hétérojonction volumique ont été soulevées à plusieurs reprises [Kirchartz et al., 2012; Mingeback et al., 2011]. En effet l'équation 1.22 est basée sur l'approximation qu'il n'existe aucun porteur libre dans la zone de déplétion et que la charge résultante est seulement induite par des atomes ou molécules dopantes. Cette approximation est cependant non valide pour des hétérojonctions très fines (de l'ordre de 100nm) ou trop peu dopées pour négliger l'injection de charges libres depuis les électrodes. De plus cette équation ne prend pas en compte la diffusion des porteurs aux interfaces induisant des courbures de bandes, ce qui augmente l'erreur sur la mesure de la tension de bande plate à l'aide de cette technique. Enfin cette relation concerne principalement des matériaux dopés. Lorsqu'il existe des pièges profonds dans la couche, les charges peuvent être piégées et ne plus contribuer au courant mesuré induisant une région de transition partiellement déplétée dans la couche active [Kimerling, 1974]. C'est cette propriété qui est exploitée dans la mesure de spectroscopie d'impédance.

Si la fréquence d'oscillation est plus lente que la vitesse de réémission des pièges ( $e_p > \Delta V_{osc}$ ) alors ceux ci contribuent au courant dans la photodiode et ainsi font augmenter la capacité mesurée. Inversement, si la fréquence d'oscillation est plus rapide que la vitesse

de réémission des pièges ( $e_p < \Delta V_{osc}$ ) alors les charges sont considérées comme gelées et tendent à diminuer la capacité mesurée. La vitesse d'émission est limitante car elle est toujours plus lente que la vitesse de capture d'une charge par un piège lorsque le piège est situé sous l'énergie de Fermi  $E_f$ . Cette vitesse d'émission dépend de la température (équation 1.30):

$$\frac{1}{\tau_p} = e_p = \sigma_p \nu_{th} N_{HOMO} \exp\left(\frac{-(E_t - E_{HOMO})}{kT}\right) \quad (1.30)$$

Avec la section de capture  $\sigma_p$  et la vitesse thermique  $\nu_{th}$  et  $E_t$  la profondeur du piège.

### Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance permet d'obtenir la signature en fréquence de la capacité de la photodiode. Dans la pratique, on maintient une tension constante aux bornes de la jonction et la fréquence d'oscillation de la tension  $\Delta V_{osc}$  est modulée en fréquence pour obtenir la mesure de capacité en fonction de la fréquence.

Il est possible de réécrire l'équation 1.30 à l'aide d'un préfacteur  $\omega_0 = 2\pi\sigma_p\nu_p N_{HOMO}$  ne dépendant pas de la température mais seulement de la fréquence [Walter et al., 1996], on obtient:

$$E_t = kT \ln\left(\frac{\omega_0}{\omega_p}\right) \quad (1.31)$$

Avec  $\omega_p = 2\pi e_p = 1/\tau_p$ . La condition pour laquelle la fréquence d'oscillation est égale à la fréquence d'émission du piège  $\omega = \omega_p$  correspond ainsi une énergie de démarcation qui divise les pièges en deux: ceux qui peuvent émettre une charge et contribuer au courant et ceux qui ne peuvent pas.

En pratique, cette fréquence  $\omega_p$  correspond au point d'inflexion de la courbe de capacité en fréquence.

### Efficacité quantique externe

La mesure d'efficacité quantique externe, lorsqu'elle est effectuée au delà du gap optique, permet de sonder les pièges proches des bandes de conduction dans la bande interdite du polymère [Street et al., 2011]. Des états dans le gap permettent à des photons de longueur d'onde plus faible que la bande interdite d'être absorbés et de donner lieu à une génération de charges électriques. Une représentation en échelle logarithmique permet de visualiser le faible photo-courant généré pour ces longueurs d'ondes.

En conclusion, les pièges profonds, superficiels et les défauts structuraux peuvent être caractérisés à l'aide de différentes mesures électriques et électroniques. Ces mesures complémentaires permettent d'avoir accès aux variations relatives ou absolues de densité et de profondeurs de ces pièges.

#### 1.2.5 Effets sur les caractéristiques électriques

L'effet des pièges et des recombinaisons bimoléculaires de type Langevin sur les figures de mérites des photodiodes sont analysées dans cette partie. Les simulations sont

effectuées à l'aide du modèle présenté dans la section 1.3 suivante (page 38) pour une photodiode standard.

Le courant d'obscurité est au premier ordre proportionnel à la température, à la constante de Richardson  $A$  et à l'énergie de la barrière entre l'électrode et le semi-conducteur (équation 1.17, page 24). Cette relation est valide pour des structures sans défauts, ce qui n'est pas le cas pour les photodiodes étudiées ici. Les mesures de mobilités présentées en sous-section 1.1.5 (page 13) en sont un exemple. Les recombinaisons Langevin ont été cités plusieurs fois comme étant le facteur dominant du courant d'obscurité [Wetzelaer et al., 2011]. Cependant d'autres études ont soulevé l'importance des recombinaisons assistées par pièges dans l'origine du courant d'obscurité [Kirchartz et al., 2011; Cowan et al., 2011a].

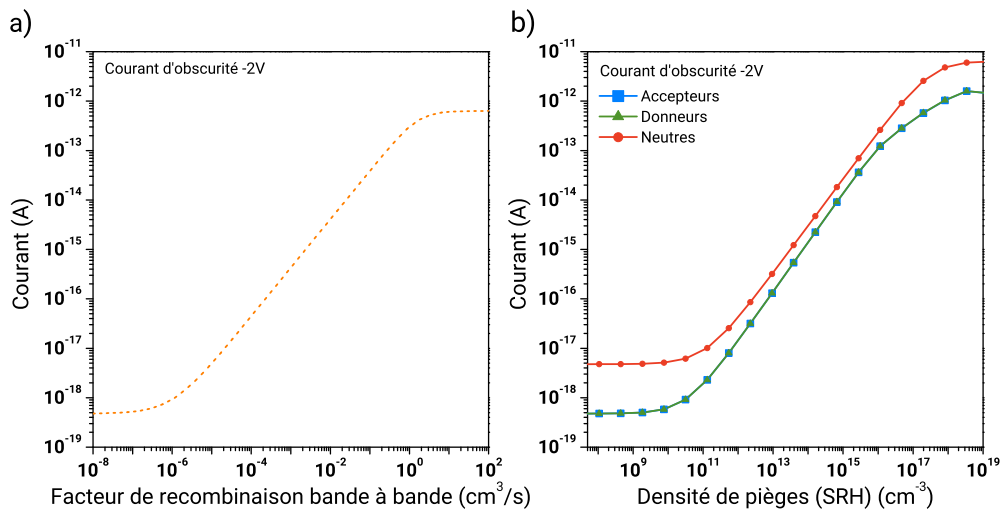


FIGURE 1.29 – Simulation du courant d'obscurité à -2V, en fonction du taux de recombinaison de type Langevin (a) et de la densité pièges accepteurs placés au milieu de la bande interdite (b)

L'effet des recombinaisons Langevin et SRH est présenté respectivement sur la figure 1.29 a) et b). Dans chaque cas un seul type de recombinaison est implémenté et aucune résistance parallèle n'est utilisée. L'augmentation des recombinaisons dans la structure conduit à une fluctuation du nombre de porteurs de charges dans les densités d'états des semi-conducteurs [Mitin et al., 2002]. Les transitions aléatoires peuvent avoir lieu entre les différents états énergétiques des bandes HOMO et LUMO (recombinaisons Langevin) ou avec des pièges (SRH). L'augmentation du facteur de recombinaison Langevin accroît la probabilité de recombinaisons entre deux charges et donc de fluctuations de la densité de porteurs de la densité d'états qui augmente le courant d'obscurité. L'augmentation de la densité de pièges accroît le phénomène de piégeage-dépiégeage des charges sous obscurité. Placés au milieu de la bande interdite, ces pièges ont ainsi une forte probabilité de capturer des charges et de pouvoir ensuite les réémettre, ce qui conduit à un courant inverse assimilé à du bruit électronique dans les photodétecteurs non-organiques.

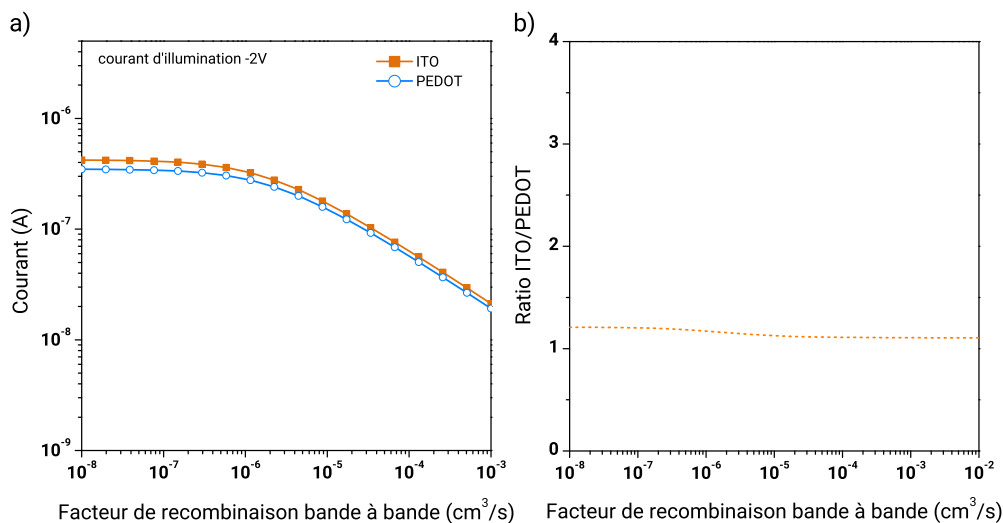


FIGURE 1.30 – Simulation du courant d’illumination à  $-2\text{V}$  pour un éclairage du côté de l’électrode d’ITO et de PEDOT:PSS, en fonction de du taux de recombinaison bande à bande (a). Ratio du photo-courant entre l’éclairage du côté ITO et PEDOT:PSS b)

Il est intéressant de noter que l’effet des pièges donneurs et accepteurs ont un effet identique sur le courant d’obscurité. Placés au milieu du gap, ils ont une probabilité identique de piéger ou dépiéger une charge, le courant résultant est donc égal. Un piège neutre n’a pas de réalité physique et correspond à l’implémentation égale d’un piège accepteur et d’un piège donneur au milieu de la bande interdite. L’utilisation en simulation de ce type de piège peut permettre de simplifier les modélisations lorsque le type de piège n’est pas connu par exemple. L’augmentation du courant avec la densité de piège neutre est donc légèrement différente en intensité par rapport aux deux précédentes. L’ajout de pièges accepteurs ou donneurs dans la structure induit aussi des courbures des bandes entre le semi-conducteur et les électrodes, favorisant le passage de charges par effet tunnel assisté par pièges.

Sous illumination les recombinaisons induisent une diminution du photo-courant collecté aux électrodes. L’effet est illustré à  $-2\text{V}$  pour une illumination à  $523\text{nm}$  et pour des recombinaisons de type Langevin et les trois types de pièges: accepteurs, donneurs et neutres (figures 1.30 et 1.31). Les charges photo-générées par effet photo-électrique peuvent se recombiner entre elles de la LUMO vers la HOMO pour les électrons par exemple. Il en résulte une diminution du courant traversant la couche active. Ainsi, plus le facteur de recombinaison augmente, plus le courant mesuré diminue (figure 1.30 a) ) et ceci de manière identique pour une illumination du côté de l’électrode d’ITO ou de PEDOT:PSS. En effet si l’on trace le ratio de photo-courant entre les cotés d’éclairage, celui reste égal en fonction du facteur de recombinaison (figure 1.30 b)). La valeur légèrement supérieure à 1 correspond à l’absorption optique du PEDOT:PSS lorsque la photodiode est illuminée de ce côté (voir l’absorption optique du PEDOT figure 1.13, page 10).

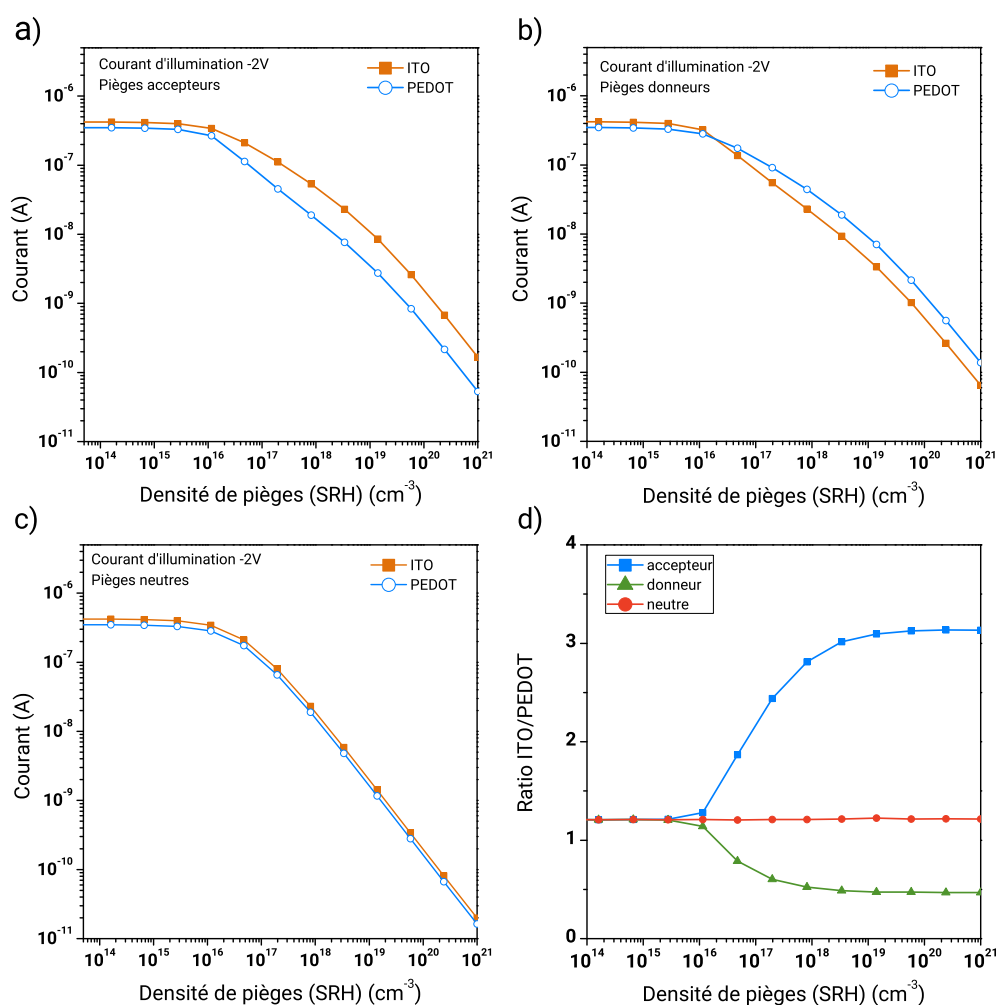


FIGURE 1.31 – Simulation du courant d'illumination à -2V pour une illumination du côté de l'électrode d'ITO et de PEDOT:PSS, en fonction de la densité pièges placés au milieu de la bande interdite pour des pièges accepteurs (a), donneurs (b) et neutres (c). Ratio entre le courant pour un éclairage du côté ITO et PEDOT:PSS en fonction du type de piège (d)

Le photo-courant diminue aussi avec l'augmentation de la densité de pièges (figure 1.31), qu'ils soient accepteurs, donneurs ou neutres. Les charges piégées ne contribuent alors plus au courant collecté aux électrodes. La variation relative du courant en fonction du côté d'éclairage est présenté sur la figure 1.31 b). Les pièges accepteurs font diminuer le photo-courant du côté du PEDOT de manière plus importante que du côté de l'ITO. Cela s'observe par un ratio qui augmente en fonction de la densité de pièges. Les pièges neutres font diminuer le photo-courant des deux cotés d'éclairage d'une manière équivalente: le ratio est égal même si la densité de pièges augmente. Cependant pour les pièges donneurs, le photo-courant du côté ITO diminue de manière plus rapide que du côté PEDOT. Il en résulte à partir d'une densité de  $1\text{E}16 \text{ cm}^{-3}$  un basculement: le photo-courant du côté ITO devient plus faible que du côté PEDOT, ce qui se traduit par un ratio inférieur à 1.

Pour une structure idéale, sans pièges dans la structure, le champ électrique est constant dans la couche active (figure 1.32 a)), quelle que soit son épaisseur. Toutes les charges photo-générées sont collectées aux électrodes et il n'y a pas de différences d'extraction pour un éclairement entre l'électrode d'ITO et l'électrode de PEDOT:PSS. La seule différence provient de la génération de charges dans la couche, plus faible dans le cas d'une illumination du côté PEDOT:PSS de part son absorption optique. Cette différence s'observe sur le ratio d'EQE entre les deux cotés d'éclairement (figure 1.32 b)).

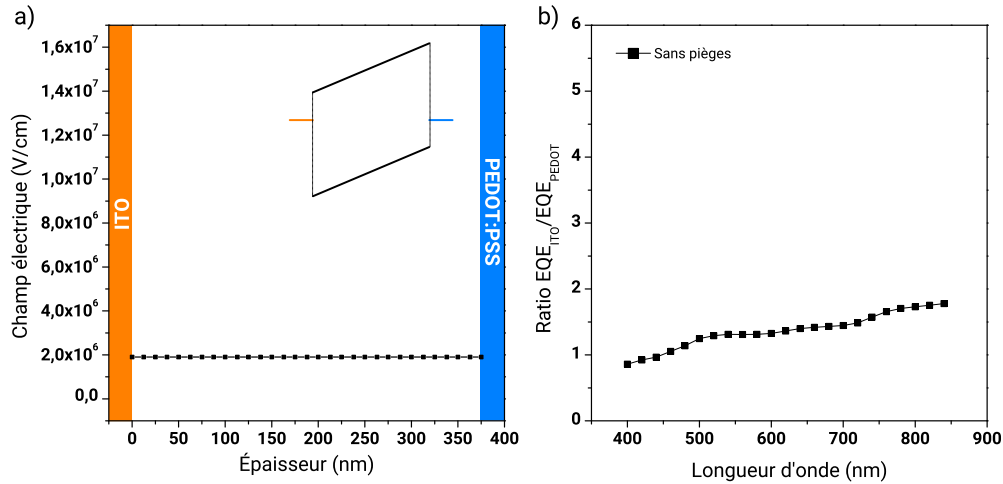


FIGURE 1.32 – Champ électrique sans pièges dans la couche active à 0V a), ratio entre l'EQE côté ITO et l'EQE côté PEDOT:PSS b). L'encart représente le diagramme de bande de la structure

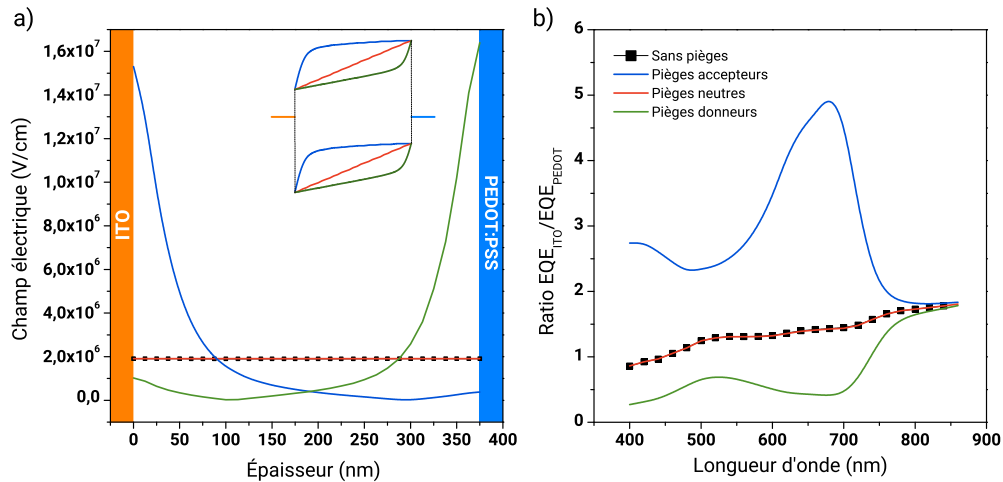


FIGURE 1.33 – Champ électrique avec pièges (accepteurs, donneurs et neutres) dans la couche active à 0V a), ratio entre l'EQE côté ITO et l'EQE côté PEDOT:PSS b). L'encart représente le diagramme de bande de la structure

Lorsque des pièges sont implémentés dans la structure, le champ électrique est redistribué de manière non uniforme dans la couche active et n'est alors plus constant. Sur

la figure 1.33 a), le champ est représenté à 0V dans la couche active en fonction du type de pièges. Les pièges accepteurs entraînent une courbure du champ électrique près de l'électrode d'ITO et une zone de faible champ à partir de 100nm jusqu'à l'électrode de PEDOT:PSS. L'inverse est observé pour les pièges donneurs: la zone de faible champ apparaît au voisinage de l'électrode d'ITO et la zone de fort champ proche de celle de PEDOT:PSS. Cette redistribution du champ implique des courbures de potentiel dans la couche active et donc des bandes d'énergies (encart de la figure 1.33 a)). Ainsi lorsque la photodiode est illuminée, une dissymétrie d'extraction apparaît. Si les charges sont générées dans la zone de champ nul, elles auront une probabilité importante d'être recombinaison. Le taux de recombinaison est alors plus important dans cette zone et explique la différence de photo-courant selon le côté d'éclairement.

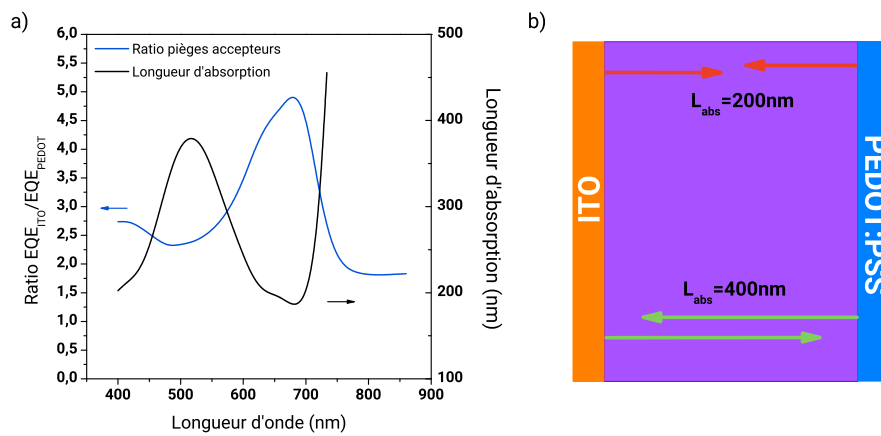


FIGURE 1.34 – Ratio d'EQE à 0V en fonction du côté d'éclairement et correspondance avec la longueur d'absorption a) et schéma de l'absorption de la lumière rouge (650nm) et verte (500nm) dans la couche active

La différence de champ électrique entre les pièges neutres et les pièges donneurs ou accepteurs tient du fait que les pièges neutres n'ont pas d'impact sur le potentiel électrostatique. Les pièges accepteurs rayonnent quant à eux, un champ électrique négatif lorsqu'ils sont pleins, car chargés négativement lorsqu'ils capturent un électron tandis que les pièges donneurs rayonnent un champ positif lorsqu'ils sont occupés par un trou. Le champ électrique créé par les pièges contribue alors au champ électrique global et modifie la distribution de celui-ci.

La différence de photo-courant est visible sur le ratio d'EQE selon le côté d'éclairement (figure 1.33 b) ). La non uniformité du ratio pour une structure avec des pièges provient du fait que la lumière n'est pas absorbée de manière uniforme dans la couche active à cause de la non uniformité de la longueur d'absorption en fonction de la longueur d'onde. En effet la figure 1.34 indique que les longueurs d'ondes entre 450 et 550nm sont absorbées sur une profondeur de 400nm qui couvre l'intégralité de la couche active, tandis que les longueurs d'ondes entre 600 et 700nm sont absorbées sur seulement 200nm. Pour les pièges accepteurs, la combinaison d'une génération non uniforme de charges dans la couche active et d'un fort taux de recombinaison dans la zone proche de l'électrode de



PEDOT:PSS, conduit à un ratio élevé pour des longueurs d'ondes entre 600 et 700nm et à un plus faible ratio entre 450 et 550nm.

En conclusion, les recombinaisons dans la couche active induisent une baisse du photocourant des photodiodes. Cette diminution, selon le côté d'éclairement peut être égale, notamment pour les recombinaisons Langevin et les pièges neutres. La diminution peut aussi être différente selon le côté d'éclairement, pour les pièges accepteurs et donneurs. Une courbure du champ électrique interne est dans ce cas observée.

Ces résultats ont pu être mis en évidence pour des photodiodes dans la thèse de B. Bouthinon [Bouthinon, 2014] et sont en accord notamment avec l'étude de Dibb *et al.* pour cellules solaires directes et inverses dans [Dibb *et al.*, 2013].

## 1.3 Simulation

### 1.3.1 Description de l'outil

Le choix s'est porté sur l'outil de simulation numérique AFORS-HET (**A**utomat **F**or **S**imulation of **H**eterostructures) développé par Froitzheim *et al.* et publié pour la première fois en 2003 dans [Froitzheim *et al.*, 2003]. Ce programme permet en particulier de simuler le comportement électro-optique des hétérojonctions, à l'aide de la résolution des équations du semi-conducteur unidimensionnel. Il permet de reproduire de nombreuses caractérisations comme celles de courant-tension (I-V), efficacité quantique externe (EQE) ou encore la capacité en tension et en fréquence. De plus il est possible d'inclure à la structure des défauts comme les recombinaisons Langevin, Auger ou encore différents types de pièges.

Les équations sont basées pour la partie électrique sur le modèle de drift-diffusion et de l'équation de continuité de Poisson. Ce système a été utilisé à de nombreuses reprises pour simuler des cellules solaires et photodiodes organiques [Koster *et al.*, 2005b; Altazin *et al.*, 2011; Popescu *et al.*, 2013]. Pour la simulation de la propagation optique de la lumière dans les différentes couches, il est possible d'utiliser la méthode des matrices de transfert ou la loi de Beer-Lambert.

AFORS-HET a depuis été amélioré, avec l'implémentation de différents types de contacts (Schottky, ohmiques par exemple), de distribution de pièges (exponentielles, gaussiennes) ou encore de transport par effet tunnel aux interfaces [Stangl *et al.*, 2010]. La validité du modèle par rapport à des données expérimentales a aussi été vérifiée [Schmidt *et al.*, 2007; Varache *et al.*, 2015].

### 1.3.2 Données d'entrées

Afin de pouvoir simuler correctement le comportement électro-optique de nos dispositifs, la première étape consiste à renseigner l'empilement de la photodiode: contacts, couches d'interfaces, couche active, substrat. La structure utilisée dans les simulation consiste en une couche active considérée comme un méta-matériau [Koster *et al.*, 2005b]

couplée à deux contacts supposés métalliques. Bien que le PEDOT:PSS et le ZnO soient des semi-conducteurs, seul leur bande de conduction de charges est utilisée (électrons pour le ZnO et trous pour le PEDOT:PSS) ce qui permet de réduire considérablement le temps de calcul. Ces contacts sont donc définis par leur travail de sortie et leurs indices optiques, présentés dans la partie 1.1.5, page 9 (figure 1.13). Typiquement l'épaisseur de la couche de ZnO est de 50nm, 600nm pour celle de PEDOT:PSS et 400nm pour la couche active.

Les valeurs des différents paramètres nécessaires pour pouvoir simuler la photodiode, dont ceux mesurés dans la partie 1.1.5, page 9, sont résumés dans le tableau 1.3:

Paramètre	Valeur	Source
Densité de la bande de conduction	$1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[Koster et al., 2005b]
Densité de la bande de valence	$1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$	[Koster et al., 2005b]
Constante diélectrique de la couche active	4	Calculé (p. 18)
HOMO <sub>PBDTTT-C</sub>	5.1 eV	UPS (p. 11)
LUMO <sub>PCBM</sub>	3,7 eV	[Chen et al., 2009]
WF PEDOT:PSS	4.8 eV	Sonde Kelvin (p. 11)
WF ZnO	4.1 eV	Sonde Kelvin (p. 11)
Mobilité des électrons	$4,5.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	CELIV (p. 13)
Mobilité des trous	$4,5.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	CELIV (p. 13)
Épaisseur de la couche active	400 nm	Profilomètre
Épaisseur de la couche de PEDOT	600 nm	Profilomètre
Épaisseur de la couche de ZnO	50 nm	UV-Vis

TABLE 1.3 – Tableau récapitulatif des données d'entrée du modèle

### 1.3.3 Exemples de simulation

Des exemples de simulation des caractéristiques électriques des photodiodes, utilisant les paramètres définis dans le tableau 1.3, sont présentés en figures 1.35 et 1.36.

Il apparaît que la simulation diffère des mesures. Le courant d'illumination simulé est notamment plus élevé de quelques dixièmes de microampères en régime inverse et en régime direct par rapport à la mesure (figure 1.35 a)). De plus, une différence majeure de 7 décades, entre la simulation ( $10^{-18}$  A) et la mesure ( $10^{-11}$  A), est observée pour le courant d'obscurité en régime inverse (figure 1.35 b)).

La différence entre la mesure d'EQE à -2V et la simulation est aussi importante. Une valeur d'EQE de 45% est mesurée à 700nm pour un éclairage du côté de l'électrode d'ITO, tandis que la simulation atteint quasiment 80%. De la même manière, pour un éclairage du côté de l'électrode de PEDOT:PSS, l'EQE mesuré est de 35% tandis que l'EQE simulé atteint 55%. Le ratio d'EQE à -2V entre les deux cotés est toutefois identique entre la mesure et la simulation.

La simulation semble présenter ici les valeurs théoriques maximales qui sont atteignables par une photodiode sans défauts et dont les paramètres matériaux ont été me-

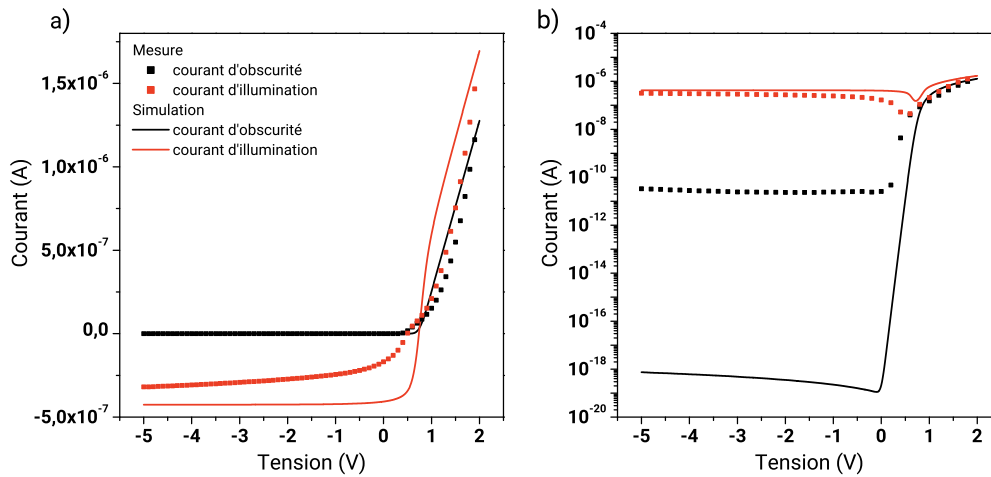


FIGURE 1.35 – Simulations et mesures d’une photodiode de référence de la caractéristique courant-tension de la photodiode avec les différents paramètres détaillés ci-dessus, pour une échelle linéaire (a) et semi-logarithmique (b)

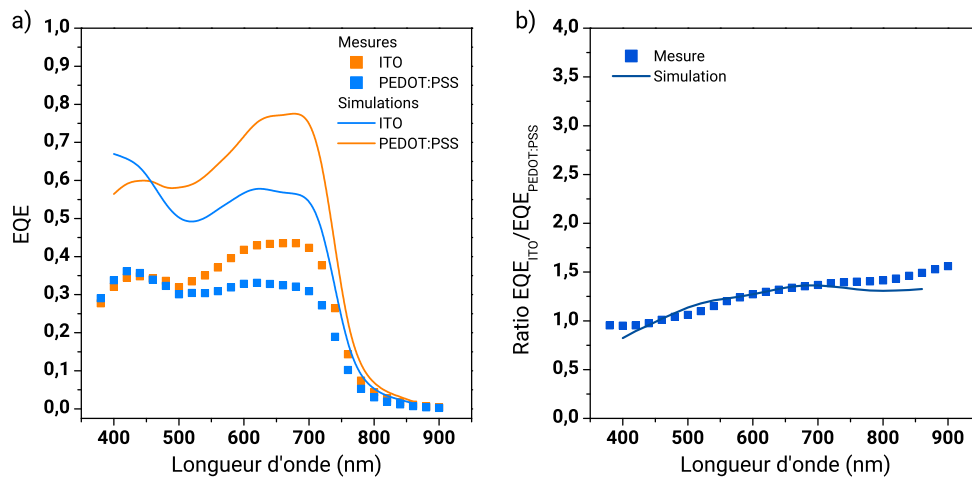


FIGURE 1.36 – Simulation et mesures d’une photodiode de référence, de l’efficacité quantique externe à  $-2V$  pour une illumination du côté de l’électrode d’ITO et PEDOT:PSS (a) et ratio correspondant entre l’EQE à  $-2V$  pour un éclairage des deux côtés (b)

surés dans la partie 1.1.5 (page 9). Par rapport aux simulations, les mesures indiquent des valeurs plus faibles pour le photo-courant et l’EQE ainsi qu’un courant d’obscurité beaucoup plus élevé. Les mesures de mobilité de la partie 1.1.5 (page 13) ont pu mettre en évidence la présence d’un désordre énergétique et structurel qui peut expliquer ces différences. Ce désordre est intrinsèque aux matériaux organiques et prend une place encore plus importante pour les matériaux amorphes comme le PBDTTT-C utilisé dans cette étude. Il est possible que ce désordre soit à l’origine de recombinaisons, qui induisent une diminution du photo-courant et une augmentation du courant d’obscurité (comme présenté en figure 1.30 et 1.29, page 34). Pour les simulations effectuées dans la suite de l’étude, il est alors nécessaire de prendre en compte ces recombinaisons, qui semblent inhérentes aux matériaux organiques.

---

Les photodiodes ont pu être introduites dans ce chapitre. Le principe de fonctionnement ainsi que les principales caractéristiques électriques ont été présentées. De plus une caractérisation physique des matériaux utilisés a été réalisée afin de pouvoir simuler le plus précisément possible les photodiodes. Il apparaît toutefois que les défauts structuraux et énergétiques sont à prendre en compte dans la modélisation des photodiodes. On peut alors se poser la question de l'évolution du désordre et des recombinaisons au cours de l'utilisation des photodiodes ainsi que de l'impact des conditions de fonctionnement sur les différentes caractéristiques électriques.



## Chapitre 2

# Mécanismes de vieillissement des photodiodes

Lors de l'utilisation des photodiodes, une diminution des performances électro-optiques peut être observée avec le temps. L'étude des figures de mérites principales (caractéristique courant-tension, EQE, capacité en tension) ne permet cependant pas d'expliquer intégralement les causes des dégradations subies. Généralement, la dégradation d'une caractéristique peut avoir des origines multiples. Il n'est par exemple pas possible ou très difficile de discuter à l'aide de mesures électriques des origines chimiques ou électroniques des dégradations. Ainsi, l'étude de l'évolution des propriétés des matériaux est complémentaire et s'avère nécessaire pour comprendre les mécanismes impliqués dans le vieillissement.

Toutefois la sensibilité des mesures chimiques ou électroniques peut influencer l'analyse des dégradations. Les temps caractéristiques permettant d'avoir accès à la signature des modifications chimiques lors du vieillissement diffèrent selon la méthode de caractérisation. Les comparaisons peuvent alors s'avérer délicates entre les mesures.

Les dégradations peuvent être classées en deux catégories: intrinsèques et extrinsèques. Les facteurs intrinsèques sont ceux propres à la structure de la photodiode, dépendant des matériaux utilisés et de leur structure physico-chimique, des méthodes et de l'environnement de fabrication ou encore de la morphologie de l'hétérojonction volumique [Mateker et al., 2015b; Bouthinon et al., 2015; Gregg, 2009]. Les facteurs extrinsèques correspondent aux contraintes exercées sur la photodiode qui peuvent être d'origine climatique (oxygène, température, humidité) lumineuse, mécanique ou électrique [Hintz et al., 2011; Rivaton et al., 2014; Abdou et al., 1997].

D'une manière générale, toutes les couches, électrodes et couche active, de la photodiode peuvent être dégradées. Ce chapitre a pour but de référencer les études en liens étroits avec le système utilisé: une attention particulière est portée sur les matériaux et les conditions d'utilisation des photodiodes. Les principaux mécanismes de dégradation de la couche active sont d'abord présentés. Les facteurs cinétiques des dégradations sont ensuite exposés et enfin la stabilité des électrodes est discutée. Sauf mention contraire toutes les études présentées dans ce chapitre portent sur des dispositifs non encapsulés.

Le vieillissement des photodiodes organiques est très peu documenté dans la littérature. En effet à notre connaissance, seulement trois publications traitent de ce type d'études. Ramuz *et al.* ont étudié la stabilité de photo-détecteurs à base de P3HT:PCBM en atmosphère inerte avec ou sans PEDOT:PSS sous illumination et stress électrique, pour conclure à une dégradation intrinsèque des dispositifs [Ramuz *et al.*, 2008]. Saracco *et al.* ont présenté des mesures de photodiodes, élaborées avec du PBDTTT-C:PCBM, stockées à l'air ambiant pendant 100 jours [Saracco *et al.*, 2013] et Pierre *et al.* ont mesuré le courant à l'air ambiant, sous illumination et stress électrique de photodiodes composées de PCDTBT:PCBM et de deux électrodes de PEDOT:PSS pendant quelques heures [Pierre *et al.*, 2015]. Ces résultats seront présentés plus en détails dans la suite. Pour compléter ces études une partie de la bibliographie de ce chapitre se base donc sur la stabilité et l'impact des conditions environnementales sur des cellules solaires organiques dont la structure est proche de celles des photodiodes organiques.

## 2.1 Stabilité intrinsèque de la couche active

### Étude des matériaux

Sans oxygène, les matériaux semi-conducteurs organiques ne semblent pas subir de dégradations dans le temps, que ce soit sous illumination ou dans le noir. L'équipe de Jean Luc Gardette a notamment mis en évidence la stabilité de couches minces de P3HT et de mélange de P3HT:PCBM sous un éclairage d'un soleil AM 1.5 dans une enceinte sous vide secondaire à  $10^{-3}$  Pa [Rivaton *et al.*, 2010]. La variation dans le temps de l'absorption optique à 520nm de ces couches est représentée sur la figure 2.1. Après 10 mois d'illumination, l'absorption de la couche de P3HT diminue de seulement 10% et aucun changement notable n'est observé par mesures de spectroscopie infra-rouge. L'augmentation de l'absorption pour le mélange P3HT-PCBM pendant les 100 premières heures est attribué à un recuit de la couche. Après 7000h, moins de 1% de dégradation de l'absorption optique est observée ce qui démontre la stabilité de l'absorption optique du P3HT au cours du temps sans oxygène et sous illumination. Reese *et al.* ont obtenu des résultats identiques [Reese *et al.*, 2010] pour des couches minces de P3HT et de P3HT-PCBM placées en atmosphère inerte.

Le P3HT est un polymère dont les propriétés diffèrent du polymère PBDTTT-C utilisé dans la fabrication des photodiodes étudiées dans ce travail. Tout d'abord la structure du P3HT se démarque du PBDTTT-C (les formules et représentations sont observables figures 1.7 et 1.8, pages 6 et 6). Le premier est un dérivé de poly-thiophène qui est généralement utilisé dans sa configuration régio-régulière formant des couches cristallines. Sa configuration électronique donne des niveaux HOMO et LUMO de 2.13 et 4.65 eV respectivement [Guan *et al.*, 2010]. Comparativement, le PBDTTT-C est amorphe et les niveaux d'énergie sont placés à 3.35 et 5.15 eV [Chen *et al.*, 2009]. Ainsi à cause de ces différences, la stabilité peut varier entre les deux polymères. Aucune étude n'a été reportée à notre connaissance sur la stabilité sous lumière et sans oxygène du PBDTTT-C utilisé dans ce manuscrit. Néanmoins il a été montré que pour le PTB7, un dérivé de benzodithiophène-thienothiophène (BDTTT) (figure 1.7, page 6), aucune dégradation

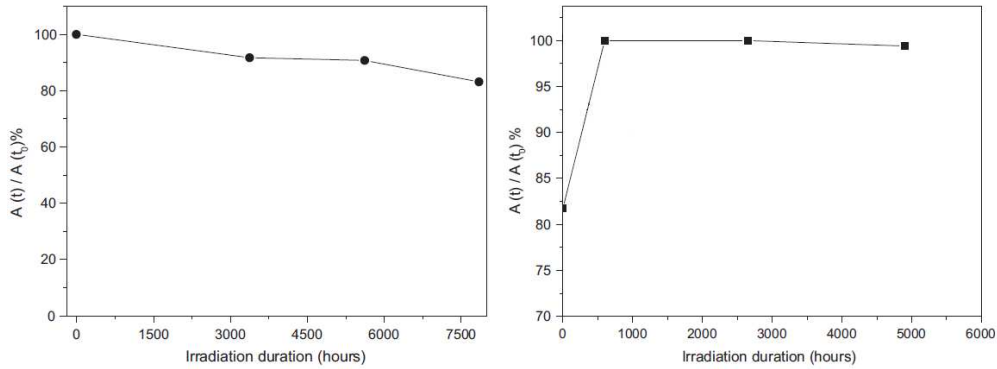


FIGURE 2.1 – Absorption UV-Visible normalisés à 520nm du P3HT (figure de gauche) et du P3HT:PCBM (figure de droite) lors d’une illumination sous un soleil AM1.5 et sous vide  $10^{-3}$  Pa [Rivaton et al., 2010]

n’apparaît sous azote après illumination pendant 1h par un laser de 1mW de longueur d’onde de  $\lambda = 488\text{nm}$  [Razzell-Hollis et al., 2014].

### Étude électrique

Bien qu’aucune dégradation des polymères ne soit observée à l’aide d’études matériaux dans ces conditions, il est cependant possible que des mécanismes soient initiés mais qu’ils aient un effet trop faible pour être détectés. Plusieurs études mentionnent des dégradations électriques au cours de vieillissement en atmosphère inerte et sous un soleil AM 1.5 pour des cellules solaires à base de P3HT et PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM [Khelifi et al., 2014; Mateker et al., 2015b; Peters et al., 2012]. Selon le polymère, une diminution de 10% à 25% du courant de court-circuit en 200h est mesuré et correspond à une dégradation équivalente du rendement (figure 2.2). Cette phase est couramment appelée *burn-in* et correspond à une dégradation rapide des performances électriques: généralement le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert ou encore le rendement (défini comme étant le rapport entre la puissance électrique délivrée par la cellule sur la puissance lumineuse incidente) montrent une dégradation.

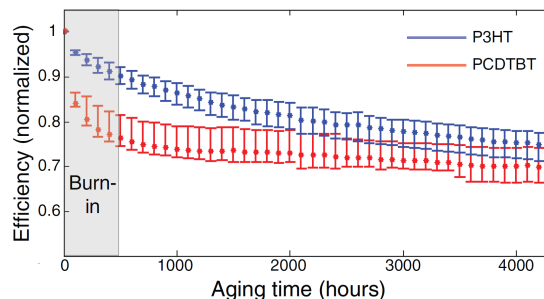


FIGURE 2.2 – Dégradation du rendement (*efficiency*) de cellules solaires à base de P3HT et de PCDTBT placées en atmosphère inerte et illuminées par un soleil AM1.5 [Peters et al., 2012]



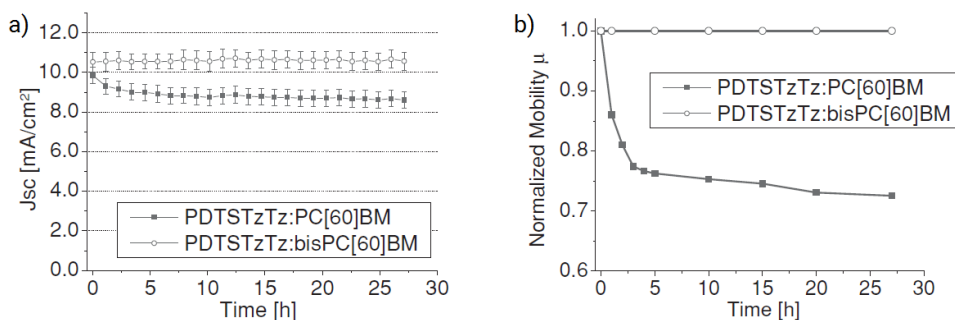


FIGURE 2.3 – Vieillessement d’une cellule solaire de PDTSTzTz couplée à deux types de fullerènes  $C_{60}$  sous un soleil AM 1.5 et atmosphère inerte: a) Suivi du courant de court-circuit en fonction du temps et b) mobilité des charges en fonction du vieillissement [Distler et al., 2014]

Cette dégradation des performances électriques sous illumination en atmosphère inerte peut être liée à celle de la cristallinité de la couche active. La cristallinité d’un polymère peut influencer la dégradation du courant de court-circuit lors des premières heures de vieillissement pour des cellules solaires en atmosphère inerte et sous un soleil [Heumueller et al., 2014]. Un polymère dont les domaines amorphes sont importants induit un *burn-in* plus important qu’un polymère qui possède plus de domaines cristallins [Heumueller et al., 2014; Mateker et al., 2015b]. Cette hypothèse est développée plus en détails dans la partie 2.3.2 sur les facteurs cinétiques. Plusieurs études du groupe de McGehee incriminent une réorganisation énergétique au sein de la structure lors de ce *burn-in*, se traduisant par un élargissement des bandes de conduction de charges [Heumueller et al., 2015]. Cet élargissement induit alors un désordre énergétique plus important pouvant réduire la mobilité des charges ainsi que des pièges peu profonds proches des HOMO-LUMO [Peters et al., 2012].

L’échauffement de la cellule peut être la cause d’une réorganisation morphologique et expliquer cette phase de *burn-in*. Si la température de transition vitreuse de la couche active est bien supérieure à la température produite par la source lumineuse, cette hypothèse peut être écartée, comme pour le PCDTBT [Peters et al., 2012; Heumueller et al., 2014]. Cependant dès lors que la température de transition vitreuse avoisine la température d’utilisation, cette hypothèse est à prendre en compte comme pour le P3HT ou le MDMO-PPV [Sachs-Quintana et al., 2014; Conings et al., 2010].

D’un autre côté, la dégradation du courant de court circuit pendant cette phase de *burn-in* peut être aussi expliquée par la présence de fullerène dans la couche active. Pour une couche active comprenant simultanément du PTB7 et du PC<sub>70</sub>BM, vieillie en atmosphère inerte et illuminée par 1 soleil, les UV semblent être à l’origine d’une détérioration du photo-courant [Lim et al., 2015; Bartesaghi et al., 2016]. Si seulement l’un ou l’autre des composés est présent la dégradation est inexistante de même que lorsque les UV sont filtrés (figure 2.4 a.).

Un *burn-in* peut aussi se manifester lors d’une dimérisation du PCBM [Heumueller et al., 2016]. La figure 2.3 indique que pour des cellules solaires dont la couche active est composée de bisPCBM (PCBM dimérisé), le *burn-in* n’apparaît pas et la mobilité

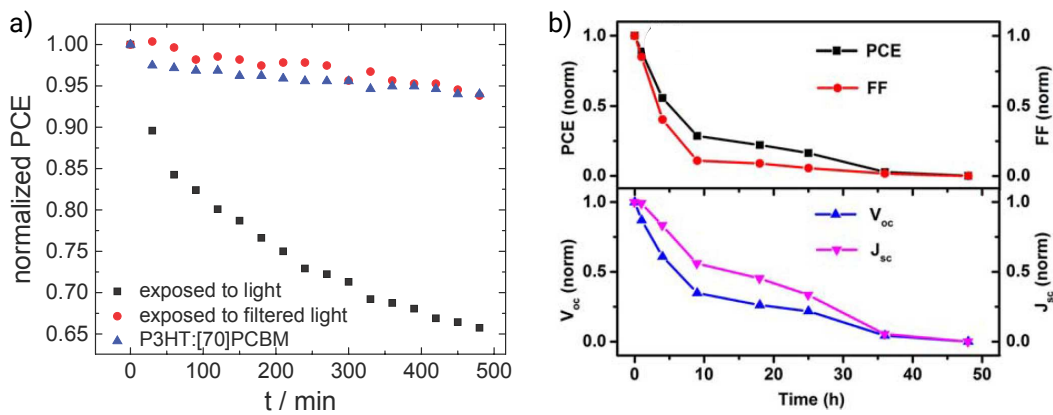


FIGURE 2.4 – Vieillessement et mesures sous un soleil AM 1.5 et atmosphère inerte au cours du temps: a) du rendement (PCE) de cellules de PTB7/PC<sub>70</sub>BM [Bartèsaghi et al., 2016] et b) du rendement, courant de court-circuit et tension de circuit ouvert de cellules de PBDTTT-C/ PC<sub>70</sub>BM [Ning et al., 2015]

reste inchangée lors du vieillissement sous 1 soleil en atmosphère inerte. Au contraire, l'utilisation de PCBM non dimérisé fait apparaître un *burn-in* et une chute de la mobilité (figure 2.3 b.). La dimérisation du fullerène, induite par la lumière [Heumueller et al., 2016], augmente la densité de pièges et tend à diminuer la mobilité des porteurs de charges [Distler et al., 2014]. Elle peut être évitée en augmentant la cristallinité de la couche et surtout des domaines de fullerènes, ou en améliorant l'interpénétration du polymère et de l'accepteur dans les domaines amorphes. Ce résultat conforte l'hypothèse d'une dégradation dépendante de la cristallinité de la couche active.

Le vieillissement de dispositifs contenant le mélange PBDTTT-C:PCBM sous atmosphère inerte n'a été reporté qu'une seule fois à notre connaissance dans la littérature [Ning et al., 2015]. Cependant, contrairement aux références mentionnées précédemment sur le PCDTBT et le PTB7, une forte dégradation de 50% du courant d'illumination ainsi que du V<sub>oc</sub> est mesurée en 8h d'exposition (figure 2.4 b.). Il est possible que cette dégradation rapide soit induite par l'ajout de DIO [Kim et al., 2015a]. Cette molécule est principalement utilisée dans l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires [Wang et al., 2014] en induisant un changement de la morphologie obtenue pour des conditions de dépôt et recuit équivalentes. Cette dégradation reste encore mal comprise, car le DIO diminue les tailles de domaines et tend à optimiser l'interpénétration entre le polymère et le fullerène ce qui a pourtant été mentionné comme facteur de stabilisation.

Sans oxygène, la lumière ne semble pas induire de dégradations matériaux, mais altère les caractéristiques électriques des cellules. Selon le polymère utilisé et la présence d'UV dans le spectre lumineux, la dégradation est plus ou moins marquée et induit un burn-in ou une dégradation totale. Le flux lumineux cause alors des changements dans l'organisation énergétique du mélange donneur/accepteur qui correspond à des pièges de type queues de bande. La présence de PCBM semble aussi être un facteur de dégradation selon le matériau utilisé.

## 2.2 Impact de l'oxygène sur la couche active

### 2.2.1 Dans le noir

#### Études matériaux

Les gaz comme la vapeur d'eau ou l'oxygène présents dans l'atmosphère diffusent facilement à travers les couches de matériaux organiques [Norrman and Krebs, 2006; Hermenau et al., 2011]. C'est le cas pour l'oxygène, dont la diffusion peut être suivie par résonance paramagnétique électronique (RPE) ou par photo-luminescence. La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique permet la détection d'espèces paramagnétiques ou d'électrons non-appariés dans un matériau. Grâce à cette technique il est possible de déterminer l'environnement de ces électrons et d'en déduire le type de noyaux atomiques se trouvant à proximité. Par exemple il sera possible de détecter de manière très spécifique les ions superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ , ou d'autres radicaux libres résultant de scissions de chaînes [Abdou et al., 1997; Sperlich et al., 2011]. Dans le cas de la photo-luminescence une spectroscopie de fluorescence est couramment utilisée [Hintz et al., 2011]. C'est une technique utilisant les propriétés d'émission spontanée de lumière de certaines espèces chimiques lorsqu'elles sont excitées par des photons habituellement de la gamme de l'ultra-violet. L'oxygène, qui agit comme un désactivateur de fluorescence, modifie alors la cinétique et l'intensité de l'émission de photons. L'étude de ces émissions transitoires permet ensuite de remonter à la diffusion de l'oxygène dans les couches de matériaux organiques [Kneas et al., 2002; Lüer et al., 2004]. Cette diffusion varie selon les matériaux organiques et le coefficient de diffusion  $D$  de l'oxygène pour quelques polymères semi-conducteurs est présenté en table 2.1 [Shoae and Durrant, 2015].

Polymère	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
PTB7	$1.2 \times 10^{-8}$
PCDTBT	$7.3 \times 10^{-9}$
RRa-P3HT	$5.5 \times 10^{-9}$

TABLE 2.1 – Coefficient de diffusion de l'oxygène dans plusieurs polymères [Shoae and Durrant, 2015]

On peut noter la différence d'un facteur deux des coefficients de diffusion entre un polymère à faible ordre de polymérisation et densité (PTB7), et un polymère à fort taux de polymérisation et densité (P3HT régio-aléatoire, RRa-P3HT). C'est en partie l'objet de l'étude du groupe de McGehee dans [Mateker et al., 2015a], qui sera détaillée dans la partie 2.3.2 (page 59). Le temps de diffusion le plus long est mesuré pour la couche de RRa-P3HT. La diffusion d'oxygène et d'autres espèces gazeuses dans une structure multicouches comme les photodiodes, est donc fortement dépendante des matériaux et de l'architecture utilisée. Pour des couches actives dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et la surface de quelques millimètres carrés, ceci indique qu'en quelques secondes l'oxygène peut diffuser dans l'intégralité du volumes.

## Dégradations électriques

La stabilité de photodiodes à base de PBDTTT-C:PCBM en stockage dans le noir et en atmosphère ambiante a été reportée dans l'étude de Saracco *et al.* [Saracco *et al.*, 2013]. Aucune dégradation ni variation n'est mesurée au bout de 100 jours sur les mesures de courant-tension (figure 2.5). Néanmoins, plusieurs études de cellules solaires à base de PTB7 mentionnent des dégradations dans ces même conditions et notamment une diminution du courant de court-circuit avec le temps [Lim *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015b].

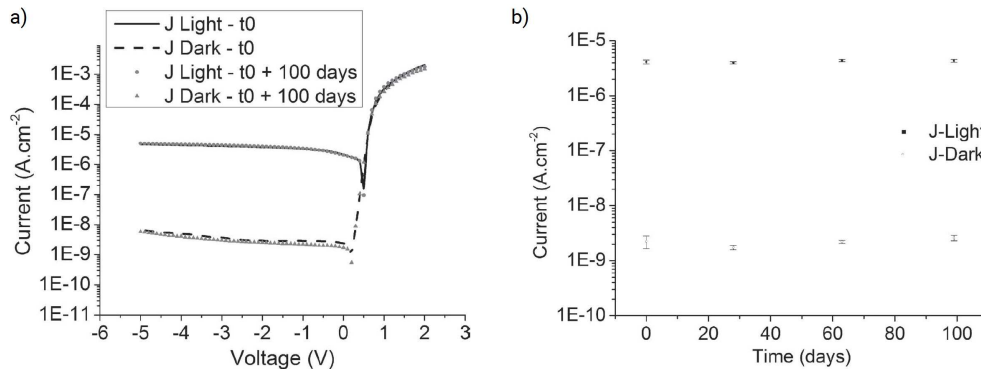


FIGURE 2.5 – Vieillesse dans le noir à l'air ambiant de photodiodes à base de PBDTTT-C pendant 100 jours [Saracco *et al.*, 2013]

L'effet de l'oxygène sur les caractéristiques électriques des cellules solaires est souvent considéré comme un dopage de type p [Abdou *et al.*, 1997; Liao *et al.*, 2008]. Le mécanisme de dopage est dans certaines études décrit comme étant photo-assisté [Seemann *et al.*, 2011; Zhuo *et al.*, 2009]: après photo-génération d'une paire électron-trou, les électrons se déplaçant dans la LUMO du polymère sont transférés dans l'état d'énergie de l'oxygène, et les trous restants augmentent la densité initiale en trous dans la HOMO (figure 2.6 b)).

Une valeur de 3.75eV en dessous du niveau du vide, mesurée à partir du potentiel de réduction du dioxygène dissout dans du chlorobenzène, est reportée dans la littérature

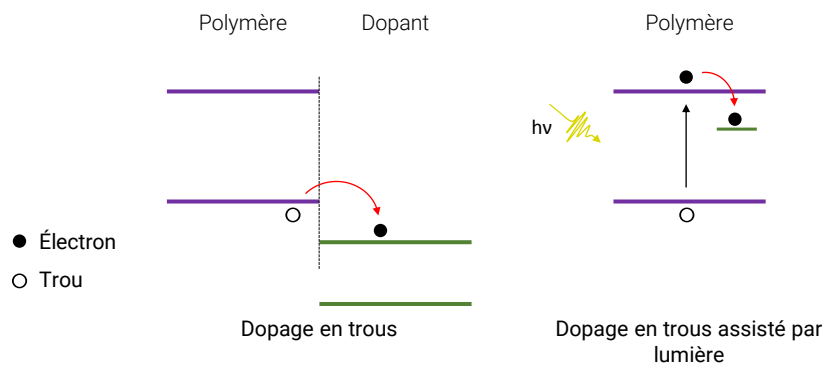


FIGURE 2.6 – Représentation de différents types de dopage: en trous de type moléculaire a), et photo-assisté b)

[Hoke *et al.*, 2012]. Dans ce cas, le dopage serait bien photo-assisté. Cette étude met cependant en avant le fait que le potentiel de réduction du dioxygène dans une couche mince dépend de la polarité du matériau de cette couche et peut donc varier selon les polymères. Des valeurs d'énergie équivalentes sont aussi obtenues à l'aide de mesures par spectroscopie d'impédance [Zhuo *et al.*, 2009] (figure 2.21, page 64). Cependant il est à noter qu'ici, cette valeur est obtenue seulement lorsque du dioxygène et de l'eau sont présents simultanément dans l'atmosphère ainsi que pour des polymères soumis exclusivement à un flux lumineux. Dans une autre étude, Nicolai *et al.* ont pu mesurer une profondeur d'états de gaps équivalente pour plusieurs polymères, qui sont cependant non vieillis [Nicolai *et al.*, 2012]. La correspondance de ce niveau énergétique avec celui de forme hydratées de l'oxygène est alors supposée.

En règle générale, un dopant est considéré comme une espèce chimique dont une bande d'énergie est proche de la bande de transport à doper. Par exemple pour un dopant de type p, le niveau accepteur du dopant (sa LUMO par exemple s'il a une structure de semi-conducteur) doit se trouver en dessous de la HOMO du polymère pour qu'il puisse y avoir un transfert efficace d'électrons du polymère vers le dopant à l'équilibre. Les charges libres de la HOMO, qui correspondent aux trous résultants sur la chaîne du polymère, augmentent alors, comme les électrons piégés sont désormais immobiles (figure 2.6 a)).

L'hypothèse de l'oxygène ayant son niveau d'énergie près de la HOMO du polymère a été suggérée par plusieurs mesures sur le P3HT [Guerrero *et al.*, 2012; Khelifi *et al.*, 2011] et sur le pentacène [Völkel *et al.*, 2002; Knipp and Northrup, 2009] ainsi que par des calculs sur les niveaux d'énergie du P3HT [Lu and Meng, 2007]. Bien que le niveau de l'oxygène ne soit pas situé en dessous de la HOMO, un transfert d'électrons vers cette énergie semble tout de même s'effectuer. Ce qui prouve alors que la définition d'un niveau d'énergie ainsi que celui de la forme d'un bord de bande pour un polymère est assez éloigné du schéma idéal. Il a été montré que le niveau de Fermi du système ainsi oxygéné est abaissé par transfert de charges et se rapproche ainsi de la HOMO du polymère [Lu and Meng, 2007]. Le dopage dépend fortement du polymère utilisé et peut induire une baisse du niveau de Fermi jusqu'à 0.1eV pour le P3HT. Un dopage suffisamment important permet de décrire la jonction entre le polymère et la cathode par une barrière de type Schottky, faisant intervenir une zone de déplétion modulée par la tension. Cette zone de déplétion peut notamment être révélée par des mesures de capacité en tension.

La dégradation des performances de cellules solaires à base de P3HT:PCBM placées dans le noir à l'air ambiant est présentée sur la figure 2.7 a). Une diminution du courant de court-circuit et du courant d'injection est mesurée. Cette diminution est expliquée par l'apparition d'états de gaps proche de la HOMO du polymère [Guerrero *et al.*, 2012; Khelifi *et al.*, 2011]. Dans l'étude de Schafferhans *et al.*, une baisse de la mobilité ainsi qu'une augmentation de la densité de porteurs de charges dans la couche active est en plus mesurée [Schafferhans *et al.*, 2010].

Une augmentation de la densité de dopage en oxygène a été mesurée par Guerrero *et al.* à l'aide de courbes de capacité en tension via l'analyse en Mott-Schottky. Représenté sur la figure 2.7 b), le taux de dopage augmente et le courant diminue avec le temps d'exposition à l'air. La profondeur des pièges induisant ce dopage est mesuré à l'aide

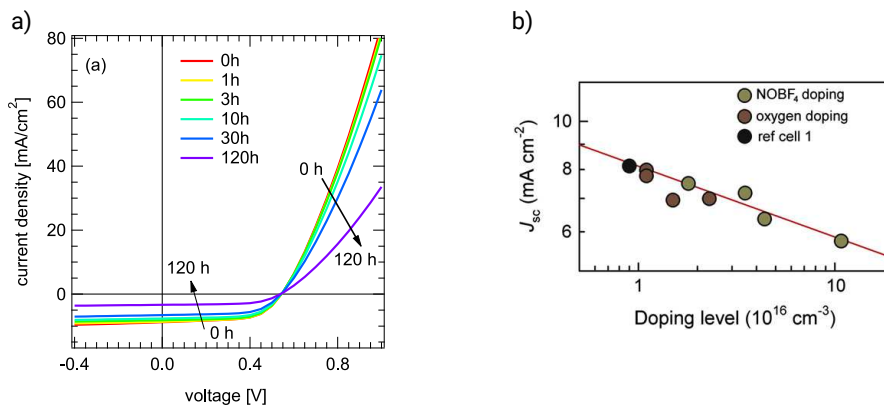


FIGURE 2.7 – a) Courant d’illumination de cellules à base de P3HT pour différents temps de dégradation dans le noir [Schafferhans et al., 2010]; b) corrélation entre le courant de court circuit et le taux de dopage en oxygène [Guerrero et al., 2012]

de spectroscopie d’impédance par Khelifi *et al.* après quelques jours d’exposition à l’air. Deux distributions Gaussienne centrées à 50 et 100 meV sont mesurées, qui correspondent à la profondeur, par rapport à la HOMO, du niveau de piège créée par l’oxygène. La densité de ces pièges augmente entre un échantillon encapsulé présentant une densité d’environ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et un échantillon non encapsulé, présentant une densité 10 fois plus élevée. Ces résultats sont en accord avec les mesures de Arca *et al.* sur des photodiodes à base de P3HT soumises à l’air lors de la fabrication, qui a pu mesurer à l’aide de courants stimulés par température une densité de pièges placée à 0.4 eV de la HOMO du polymère [Arca et al., 2013].

Enfin les diminutions des performances causées par le dopage sont supposées être réversibles, par recuit de quelques minutes à  $140^\circ\text{C}$  en atmosphère inerte ou sous vide [Seemann et al., 2011].

L’impact de l’oxygène sur des cellules solaires à base de P3HT a pu être analysé dans différentes études. La dégradation du photo-courant, de l’injection et de la mobilité est observé dans ces études. L’effet généralement admis est un mécanisme se rapprochant d’un dopage de type p qui augmente la concentration de trous dans la structure. Cependant le mécanisme de dopage ainsi que le niveau énergétique de ces états de gap induits par l’oxygène semble être à l’origine d’un désaccord dans la communauté. D’une part, différentes mesures électriques et simulations électroniques mettent en évidence un niveau proche de la HOMO du polymère. D’autre part, des mesures et simulations chimiques avancent l’hypothèse d’un niveau de piège correspondant au dioxygène à environ 3.75eV et donc plus proche de la bande de conduction d’électrons. L’unique étude du vieillissement de photodiodes à base de PBDTTT-C laisse toutefois supposer une stabilité face à l’oxygène du système étudié. En effet aucune dégradation des caractéristiques électriques de ces photodiodes n’est observée dans le noir, bien qu’une détérioration soit observée pour des cellules solaires à base de PTB7 dont la structure est quasiment identique. Il semble donc important d’élucider la stabilité des photodiodes à base de PBDTTT-C placées dans le noir et sous air ambiant

## 2.2.2 Sous illumination: photo-oxydation

### Dégradations chimiques

En présence d'oxygène et de lumière les semi-conducteurs organiques sont facilement dégradés [Abdou and Holdcroft, 1993]. Un schéma, proposé par Rivaton *et al.*, illustre le mécanisme générique d'oxydation d'un polymère soumis à un rayonnement lumineux UV-visible ou à une énergie thermique dans un environnement comportant de l'oxygène (figure 2.8) [Rivaton *et al.*, 2014].

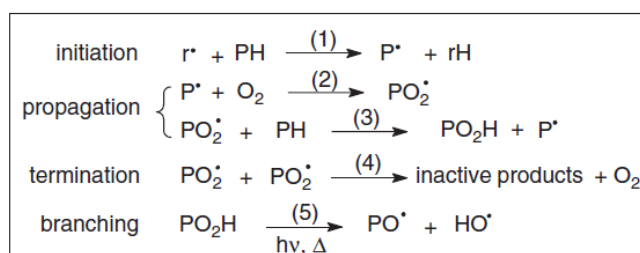


FIGURE 2.8 – Procédé d'oxydation de la chaîne des polymères [Rivaton *et al.*, 2014]

Ce processus est un mécanisme radicalaire impliquant une ou plusieurs ruptures de liaisons puis formation de nouvelles liaisons. Lors de la scission d'une chaîne, chaque fragment garde un électron de la liaison. Cet électron est célibataire et se note par un point. Les espèces formées sont appelées radicaux et la présence de cet électron non apparié confère à ces molécules une grande instabilité, leur offrant la possibilité de réagir facilement avec d'autres composés.

Le mécanisme d'oxydation se décompose en plusieurs étapes: l'initiation (1), la propagation (2), la soustraction (3), la réaction peut s'arrêter par une terminaison (4) ou elle peut éventuellement continuer par ramification (5). Ce mécanisme est indépendant de la quantité d'oxygène et s'auto-alimente tant qu'une source d'énergie est présente. La combinaison d'oxygène et d'une source lumineuse initie ainsi une photo-oxydation du composé organique [Abdou and Holdcroft, 1995] pouvant conduire en un photo-blanchiment, des réticulations ou encore des scissions de chaîne.

Les semi-conducteurs organiques possèdent des structures complexes comprenant un grand nombre de groupements chimiques. Ainsi la photo-oxydation peut apparaître préférentiellement sur certains sites des chaînes principales ou latérales. Pour le P3HT, l'atome de soufre du cycle thiophène de la chaîne principale peut être facilement oxydé pour former sulfoxydes ( $R-S(=O)-R'$ ) et sulfones ( $-S(=O)(=O)-$ ) (figure 2.9). Sur la chaîne latérale, l'hydrogène de la chaîne alkyle est également un site particulièrement sensible. Le mécanisme de photo-oxydation rejoint celui présenté précédemment et la figure 2.10 présente les différentes possibilités de dégradation. La signature de la photo-oxydation est une formation d'espèce hydroxylées ( $-OH$ ), carbonylées ( $-C=O$ ) et sulfo-

nées (-S(=O)(=O)-) sur les polymères dérivés de cette structure ou comportant les même groupements [Rivaton et al., 2010].

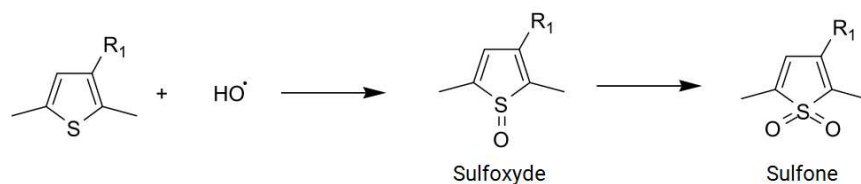


FIGURE 2.9 – Mécanisme de photo-oxydation de la chaîne principale du P3HT [Manceau et al., 2009]

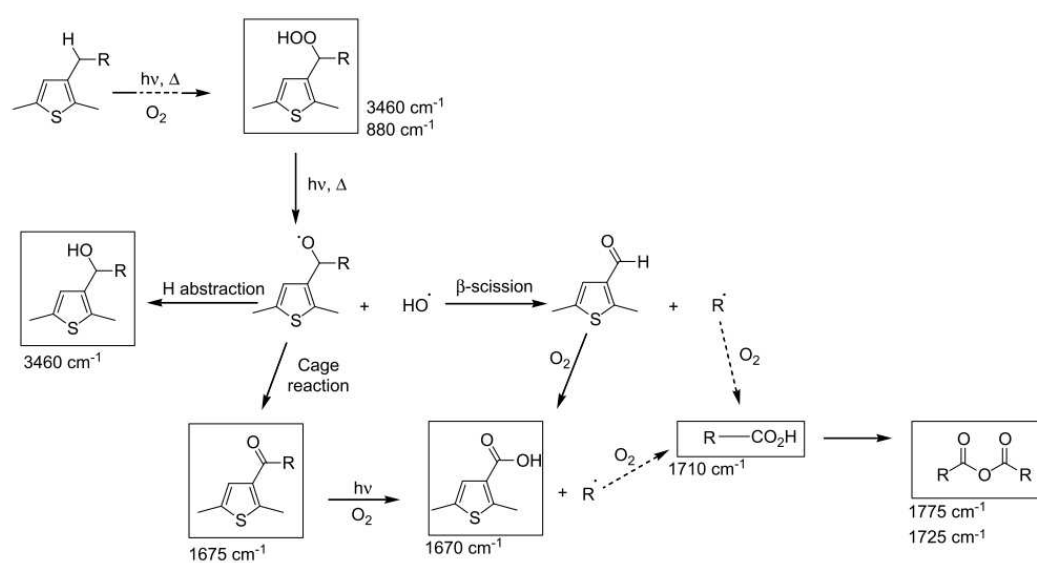


FIGURE 2.10 – Mécanisme de photo-oxydation de la chaîne latérale du P3HT [Manceau et al., 2009]

Aucune étude n'a à notre connaissance été reportée sur les mécanismes de photo-oxydation du PBDTTT-C utilisé dans cette étude. Des mesures de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées pour des couches de PBDTTT-C:PCBM exposées à une puissance lumineuse d'un soleil à l'air ambiant [Du et al., 2012]. La figure 2.11 a) tirée de cette étude, présente la dégradation de l'absorption optique au cours du vieillissement et met en évidence une diminution de la longueur moyenne de conjugaison du polymère. Une photo-oxydation est supposée mais non mesurée. Cette dégradation est très rapide: en 2 minutes l'intégralité du pic d'absorption est dégradé. Une photo-oxydation du PTB7 a néanmoins été mise en évidence à l'aide de spectroscopie Raman couplée à des mesures de spectroscopie UV-Visible (figure 2.11 b.) [Razzell-Hollis et al., 2014]: celle-ci s'effectue dans un premier temps sur le groupement benzoditiophène BDT de la chaîne principale mais sans réductions de la longueur de conjugaison. Dans un second temps d'autres sites de la chaîne principale sont oxydés simultanément et conduisent à une détérioration de la longueur de conjugaison de la chaîne et à la diminution de l'absorption optique. Les groupements CH des liaisons (=CH-C) des cycles thiophènes offrent par exemple un site



préférentiel d'abstraction d'hydrogène et de formation de groupement carbonyles et d'insertion d'O<sub>2</sub> dans le cycle benzène [Alem et al., 2012]. Le mécanisme de dégradation du cycle BDT de la chaîne principale du PBDTTT-C est probablement identique à celle du PTB7, comme la seule différence entre les deux n'apparaît que sur le groupement thienothiophène.

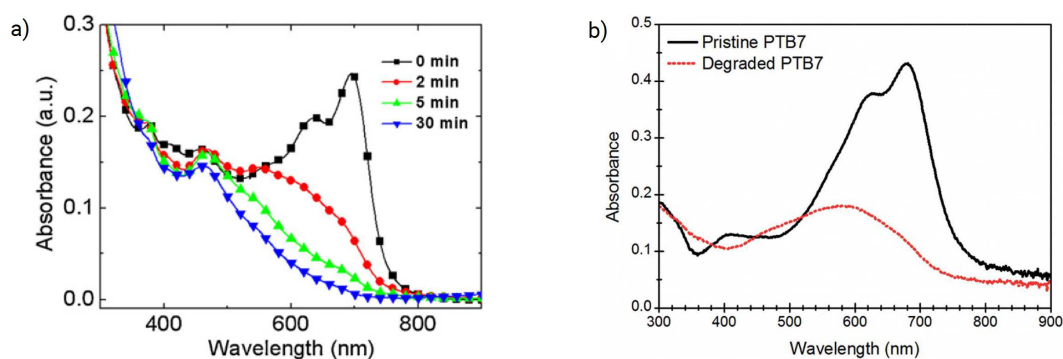


FIGURE 2.11 – Spectres d'absorption de couches soumises à une puissance lumineuse d'un soleil AM1.5 à l'air l'ambient au cours du temps: a) mélange de PBDTTT-C:PCBM pendant 30 minutes [Du et al., 2012] et b) de PTB7 pendant 4h [Razzell-Hollis et al., 2014]

Les fullerènes, comme le PC<sub>60</sub>BM utilisé dans cette étude, sont aussi sensibles à la photo-oxydation. Le C<sub>60</sub> peut piéger des radicaux libres sur ses doubles liaisons et créer des sites radicalaires permettant l'amorçage de sa propre dégradation [Krusic et al., 1991]. L'addition d'oxygène sur le C<sub>60</sub> forme principalement des époxydes de fullerène C<sub>60</sub>O mais des oxydo-annulènes peuvent aussi être formés [Creegan et al., 1992; Schuster et al., 1998] (figure 2.12). Les C<sub>60</sub>O peuvent former des dimères C<sub>120</sub>O ou C<sub>120</sub> avec dégagement de CO<sub>2</sub> [Taylor et al., 1998; Dattani et al., 2015] (figure 2.12).

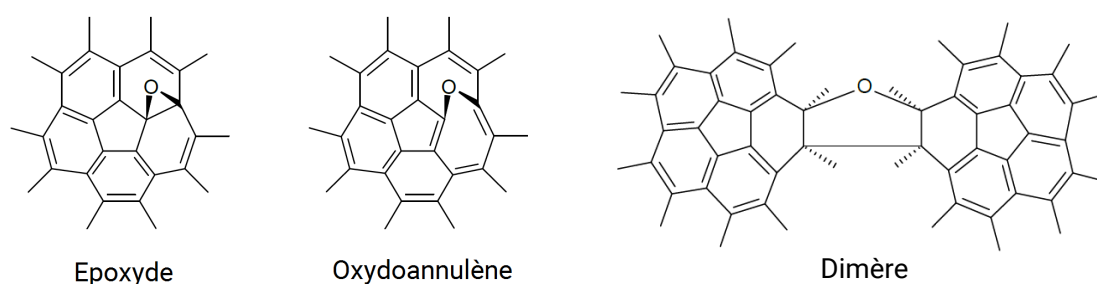


FIGURE 2.12 – Différentes structures possibles du C<sub>60</sub>O après photo-oxydation d'après [Chambon, 2006]

Les dégradations chimiques décrites dans cette partie mettent en évidence des mécanismes complexes intervenant dans le vieillissement des matériaux organiques. Le mécanisme générique de photo-oxydation ne suffit cependant pas à expliquer de manière précise les dégradations des polymères comportant des groupements plus ou moins stables

à la photo-oxydation. Ce mécanisme semble être bien compris pour le P3HT, mais les références manquent pour le PBDTTT-C à ce sujet, bien qu'il soit possible de se formuler des hypothèses à travers les études sur le PTB7 dont la structure est proche.

## Dégradations électriques

La diminution des longueurs de conjugaison des polymères qui conduit à la perte de l'absorption optique, peut avoir un fort impact sur les propriétés opto-électroniques de semi-conducteurs organiques intégrés dans des photo-diodes ou cellules solaires. Les dégradations chimiques causées par la photo-oxydation se traduisent en général par des dégradations électriques des dispositifs.

La stabilité des composés organiques sous illumination et oxygène est limitée par la photo-oxydation qui diminue d'une part la longueur de conjugaison du matériau et semble introduire d'autre part des pièges dans le matériau [Street, 2013; Khelifi et al., 2014]. La dégradation de cellules à base de PBDTTT-C à l'air ambiant et sous illumination n'est reportée à notre connaissance que dans une étude [Du et al., 2012]. Une décroissance du courant d'illumination ainsi que de la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) sont observés en quelques minutes, accompagnés d'une diminution en 2 minutes de l'absorption optique (figure 2.11 a.). Le vieillissement de cellules solaires à base de PTB7 indique une dégradation similaire du courant d'illumination couplée à une baisse de l'absorption optique sous un soleil à l'air ambiant [Lim et al., 2015]. Il semblerait donc que dans ces références la diminution de la longueur de conjugaison du polymère soit la cause des détériorations des caractéristiques électriques. Aucune étude plus poussée n'est toutefois effectuée et l'origine des dégradations n'est pas traitée.

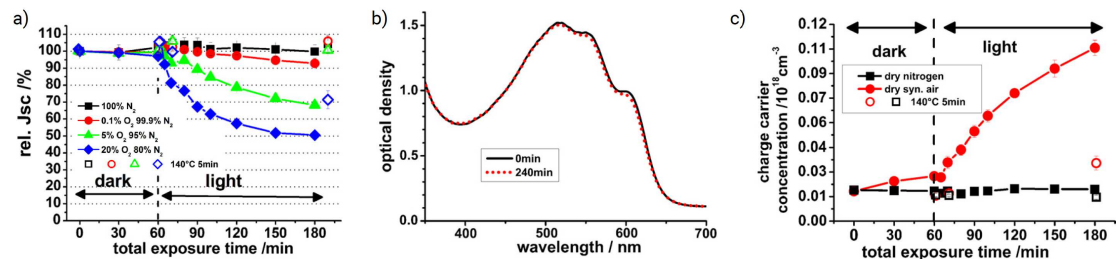


FIGURE 2.13 – a) Courant d'illumination et tension de court-circuit en fonction du taux d'oxygène dans l'atmosphère pour différents temps de vieillissement dans le noir puis sous illumination d'un soleil AM 1.5; b) spectre d'absorption optique de cellules avant et après vieillissement à l'air et sous lumière c) densité de porteurs en fonction du temps et des conditions de vieillissement [Seemann et al., 2011]

Le vieillissement des performances électriques de cellules solaires à base de P3HT:PCBM sous illumination et à l'air est plus largement référencé et montre aussi une baisse du courant de court-circuit, couplée à une diminution de la tension de circuit ouvert (figure 2.13 a)) [Seemann et al., 2009]. Il est important de noter que comme le montre la figure 2.13, les dégradations du courant de court circuit semblent s'effectuer alors que l'absorption optique n'est pas dégradée contrairement aux études sur le PBDTTT-C et PTB7. Pour

des vieillissements de quelques heures, la dégradation optique n'est pas à l'origine de la détérioration des caractéristiques électriques et la génération optique n'est quasiment pas altérée [Karuthedath et al., 2015]. La figure 2.13 c) indique une augmentation de la densité de charges qui est analysée comme étant une augmentation de la densité de trous, ce qui laisse penser qu'un mécanisme similaire au dopage de type p présenté dans la partie 2.2.1 apparaît. Une diminution du champ interne peut aussi être l'origine de l'augmentation du nombre de charges dans la couche active [Karuthedath et al., 2015]. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Hintz *et al.* qui observent un rapprochement du niveau de Fermi du P3HT de 0.3 eV vers la HOMO lorsqu'il est placé sous illumination en présence d'oxygène, ce qui est la conséquence d'une augmentation de la densité de trous [Hintz et al., 2011]. Cette hypothèse est confirmée par la mesure d'une augmentation de la densité de porteurs de charges sous illumination et en présence d'oxygène [Seemann et al., 2011]. De plus une accélération est observée par rapport aux mêmes cellules placées dans le noir (figure 2.13 c)) . De la même manière, la mobilité peut décroître légèrement avec le temps d'exposition à la lumière [Ficker et al., 2004; Schafferhans et al., 2010].

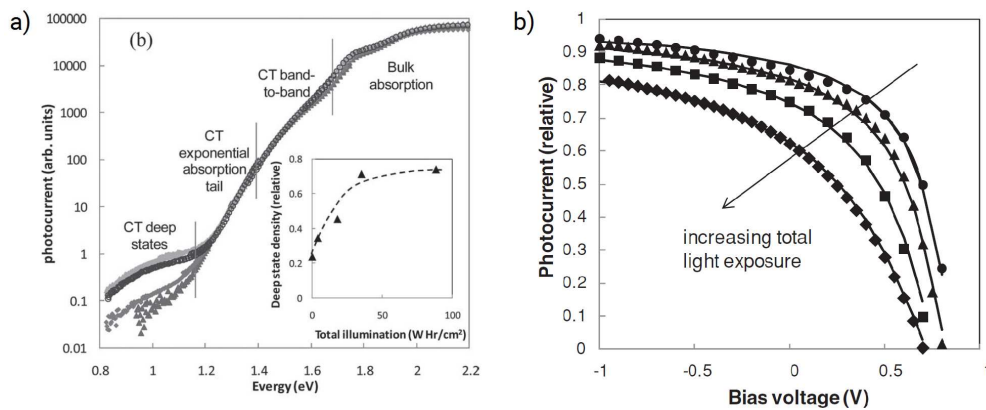


FIGURE 2.14 – a) Réponse spectrale de cellules encapsulées de PCDTBT:PCBM pour différents temps d'illumination (puissance et temps d'exposition non mentionnés). L'encart représente la densité de pièges profonds en fonction du temps d'exposition sous lumière, b) diminution du courant d'illumination avec le temps d'exposition à la lumière [Street et al., 2012]

L'apparition de pièges après vieillissement de cellules de P3HT à l'air et sous un soleil est mise en évidence à l'aide de mesures de courants stimulés par température (TSC pour *Thermally Stimulated Current*) [Kawano and Adachi, 2009]. Deux profondeurs de pièges sont mesurées: l'une à 0.7 eV, par rapport à la HOMO du polymère, est attribuée à une distribution à l'interface entre l'anode et le polymère, tandis que la densité à 0.9 eV est supposée placée par rapport à la LUMO du PCBM et se situer à l'interface entre la cathode et la couche active. La distribution est donc supposée dans cette étude non homogène dans la couche active. L'augmentation de pièges profonds dans la couche active lors du vieillissement de cellules solaires encapsulées à base de PCDTBT:PCBM à l'air et sous illumination est aussi mis en évidence (puissance et temps d'exposition non précisés)

---

[Street et al., 2012]. Encore une fois, une dégradation du  $J_{sc}$  et de l'efficacité quantique externe (EQE) sont observés (figures 2.14a) et b)). L'augmentation de la densité de pièges au cours du vieillissement est ici mise en évidence à l'aide de la mesure d'efficacité quantique pour des énergies de photons plus faibles que la largeur de la bande interdite de 1.7 eV pour le PCDTBT. Ces pièges profonds sont alors observés pour une énergie lumineuse incidente entre 1.2 et 0.8 eV soit une profondeur s'étalant de 0.5 à 0.9 eV par rapport aux bandes de conduction de charges (figure 2.14 a)). Ces pièges induisent alors une diminution importante de la vitesse d'extraction des charges et de la mobilité [Karuthedath et al., 2015]. Cette diminution abaisse le champ interne dans la structure et donne alors lieu à la création d'une zone de charge d'espace et à une augmentation du nombre de charges dans la couche active.

La réversibilité des dégradations des cellules illuminées et exposées à l'air a aussi pu être étudiée par recuit en atmosphère inerte (figure 2.13 a. et c.). Après 3h d'illumination à l'air ambiant, 20% de la dégradation du courant de court circuit est récupérée et la densité de charges retrouve une valeur proche de la densité de charges initiale. D'après Street *et al.* les dégradations réversibles sont associées au dopage de type p de la couche active par l'oxygène, qui augmente la densité de trous disponibles dans la structure. Le côté irréversible est quant à lui attribué à la photo-oxydation du polymère, dont les produits d'oxydation résultant agissent en tant que pièges profonds pour électrons [Street et al., 2012].

En conclusion, plusieurs études sur des cellules solaires à base de P3HT mentionnent une dégradation sous illumination et à l'air du courant de court circuit ainsi que de la tension de circuit ouvert pour une génération optique de charges identique après vieillissement. Une augmentation de la densité de trous et une courbure des bandes de conduction de charges sont aussi remarquées. Ces études proposent lors des vieillissements, un mécanisme de dopage de type p proche de celui observé dans le noir couplé à une composante non réversible. De plus l'étude de cellules encapsulées à base de P3HT et de PCDTBT mettent en évidence l'apparition de pièges profonds dans la couche active, dont il est possible que cette densité soit limitée dans le volume et centrée près des électrodes.

Le vieillissement de cellules solaires à base de PBDTTT-C et de PTB7 sous illumination et à l'air, a été peu étudié et une diminution des performances électriques couplées à une dégradation de la génération optique est mesurée. Il s'avère important de pouvoir déterminer si les mécanismes sont identiques pour les dispositifs encapsulés et non encapsulés, et si les mécanismes de dégradation sont identiques entre le P3HT et le PBDTTT-C.

La dégradation des performances des dispositifs semble être liée à la photo-oxydation de la couche active, cependant la cinétique s'avère différente entre les deux. En effet une dégradation chimique de la couche active peut induire une dégradation des caractéristiques électriques mais celles-ci sont aussi susceptibles d'être dégradées sans qu'aucune dégradation mesurable des matériaux n'apparaisse.

## 2.3 Facteurs cinétiques du vieillissement

### 2.3.1 Puissance lumineuse

La dégradation des polymères organiques par photo-oxydation semble être dépendante de la puissance du flux lumineux incident. Dans l'étude de Hintz *et al.* la dégradation de couche minces de P3HT est étudiée selon la puissance lumineuse de la source sous 8bar d'oxygène [Hintz *et al.*, 2011]. Dans ce cas la vitesse de décroissance de l'absorption optique est linéaire par rapport à la dose lumineuse reçue par la couche (pour une variation de  $0.08 \text{ W.cm}^{-2}$  à  $0.12 \text{ W.cm}^{-2}$ ). La pression en oxygène est très importante et la variation de flux lumineuse limité néanmoins cette corrélation a aussi pu être établie pour des couches minces de P3HT et MDMO-PPV vieilles à l'air ambiant et pour une variation de puissance lumineuse plus étendue, de 1 à 200 soleil AM1.5 (figure 2.15) [Tromholt *et al.*, 2011; Visoly-Fisher *et al.*, 2015]. Le facteur d'accélération est défini ici comme étant le rapport entre la vitesse de décroissance du pic d'absorption optique sous un soleil et la vitesse sous une puissance plus importante. L'échauffement des cellules en fonction de la puissance lumineuse est ici prise en compte dans l'analyse des dégradations.

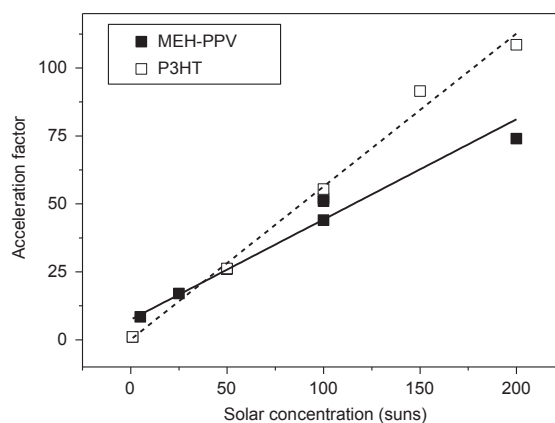


FIGURE 2.15 – Cinétique de dégradation du pic d'absorption du polymère en fonction de la puissance lumineuse [Tromholt *et al.*, 2011]

Peu d'études mentionnent une dégradation accélérée des performances électriques des photodiodes en fonction de la puissance lumineuse. Un vieillissement de cellules solaires à base de petites molécules (Zincphthalocyanine) et de  $C_{60}$  indique que plus le flux lumineux est important plus la dégradation du courant de court-circuit ainsi que de la tension de circuit-ouvert est rapide et importante [Hermenau *et al.*, 2011].

Une hypothèse qui peut expliquer ces dégradations, est la dépendance en puissance lumineuse de l'augmentation de la densité de pièges profonds [Street, 2013]. Une mesure d'EQE pour des énergies plus faibles que la bande interdite au cours du temps indique une augmentation de la densité de pièges dans des cellules encapsulées à base de PCDTBT et soumises à un flux lumineux de 5 soleils AM1.5. Une augmentation de la puissance lumineuse induit une création plus rapide de ces pièges. La dépendance est surtout liée à l'énergie lumineuse absorbée. L'augmentation de la densité de pièges en fonction de l'énergie lumineuse décrit une loi exponentielle (figure 2.16). L'utilisation de sources

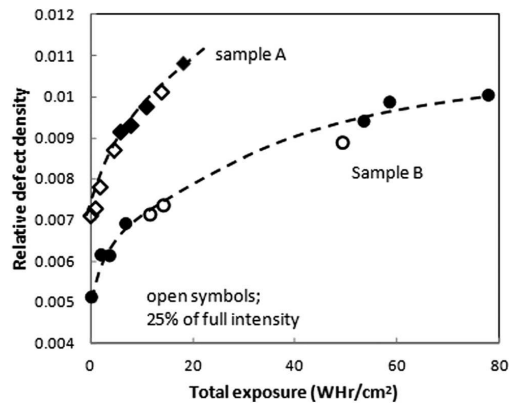


FIGURE 2.16 – Cinétique d’apparition des pièges en fonction de la dose lumineuse absorbée pour deux cellules solaires à base de PCDTBT d’épaisseurs différentes (200nm pour l’échantillon A et 100nm pour l’échantillon B) et encapsulées pour deux puissances lumineuses: environ 5000 W/m<sup>2</sup> et 1250 W/m<sup>2</sup>, (symboles pleins et vides respectivement) [Street, 2013]

lumineuses de puissances différentes montre bien cette dépendance en énergie. Les deux courbes représentées sur la figure 2.16 correspondent à deux cellules solaires d’épaisseurs différentes. Les cinétiques d’augmentation des pièges sont alors différentes: plus la couche active est épaisse plus la cinétique est importante (l’épaisseur de la couche A est de 200nm contre 100nm pour la couche B). Cette observation provient du fait que la densité globale est ici mesurée: une couche active d’épaisseur plus importante est susceptible d’occasionner plus de défauts dans tout le volume. Une comparaison en défaut par unité de volume aurait été nécessaire pour comparer l’impact de l’épaisseur de la couche active dans la création de pièges.

Il semble donc que la puissance lumineuse soit un facteur cinétique de la dégradation optique et que la variation de la vitesse de diminution du pic principal d’absorption décrive une loi linéaire avec la puissance d’illumination. De plus cette puissance lumineuse est à l’origine d’une accélération de la dégradation du courant d’illumination, qui semble notamment être corrélée à une augmentation de la densité de pièges dans la couche active.

Comme pour les études qui ont permis de mettre en évidence une augmentation de la densité de pièges dans la couche active sous illumination à l’air (page 56), les cellules solaires étudiées dans ces publications sont aussi encapsulées. Les cellules étant étudiées à fort flux lumineux et comme celui ci semble facteur d’accélération des dégradations, des cellules solaires non encapsulées se dégraderaient peut être trop vite. La question de l’impact de l’encapsulation sur les phénomènes de dégradation se pose alors ici.

### 2.3.2 Structure de la couche active

Les différences de stabilité entre des couches minces de polymères donneurs seuls et des couches de mélange donneur:accepteur sont reportées dans plusieurs études. Selon le polymère donneur utilisé, l’ajout d’un accepteur peut ainsi améliorer ou dégrader la

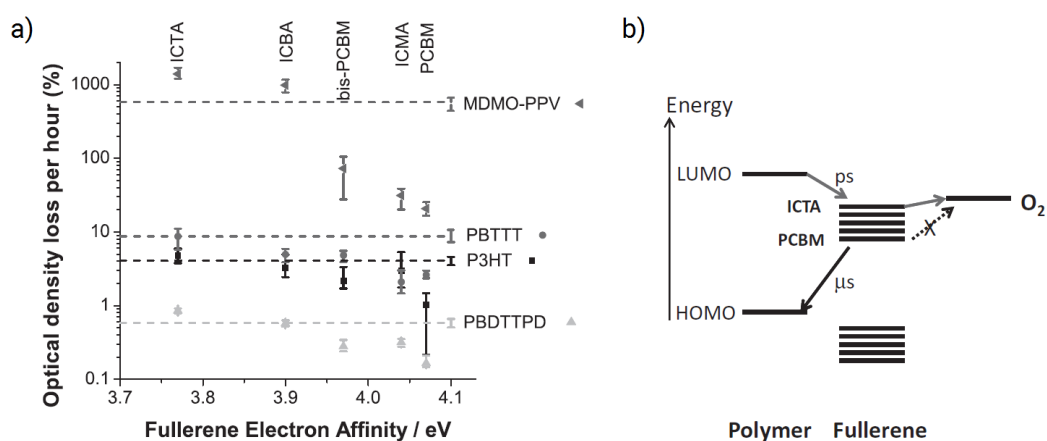


FIGURE 2.17 – a) Vitesse de dégradation du mélange donneur/accepteur en fonction de l'affinité électronique du fullerène. Les pointillés indiquent la vitesse de dégradation du polymère pur. b) Mécanisme de transfert de charge proposé entre la LUMO de l'accepteur et l'oxygène [Hoke et al., 2012]

stabilité du mélange. En présence de PC<sub>70</sub>BM, une amélioration de la stabilité pour du P3HT ou des dérivés de poly-phénylènevinylène [Sarkas et al., 1996; Rivaton et al., 2010] et une dégradation pour du PCPDTBT [Distler et al., 2012] ou du PTB7 [Razzell-Hollis et al., 2014] sont observées.

Dans le cas du mélange P3HT:PC<sub>60</sub>BM [Rivaton et al., 2010], l'ajout de PCBM améliore la dissociation et la collection de l'exciton créé par photo-excitation du matériau. En effet cet ajout permet de réduire le temps de vie de l'électron et ainsi la probabilité de création de liaisons avec d'autres espèces. Ce processus entre ainsi en compétition avec la formation de singulets d'oxygène, et réduit ainsi la vitesse de photo-oxydation. L'étude de [Hoke et al., 2012] propose une explication similaire pour la diminution de la vitesse de dégradation avec l'ajout de fullerènes au polymère. Selon l'affinité électronique de l'accepteur, la vitesse de dégradation est plus ou moins rapide (figure 2.17 a)): plus l'affinité électronique est petite, plus le mélange a tendance à se dégrader rapidement. Cet effet indique que la photo-génération d'excitons et leurs séparations est impliquée dans le mécanisme de dégradation. Un électron photo-généré peut facilement se transférer vers un état qui forme l'anion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> entrant en jeu dans le mécanisme de photo-oxydation expliquée dans la partie précédente. Plus l'affinité électronique est petite, plus le nombre d'électrons transféré vers l'état de l'oxygène sera grand, formant plus de radicaux et ainsi accélérant la réaction de photo-oxydation (FIGURE 2.17 b.). Dans le cas de fullerènes à affinité électronique plus petite comme l'ICBA (présenté en figure 1.9, page 7), un électron photo-généré aura plus de chances d'être transféré du fullerène vers l'oxygène (figure 2.17 b.), et donc créer un anion O<sub>2</sub><sup>-</sup> intervenant dans la réaction de photo-oxydation. L'étude de Hoke *et al.* implique dans l'analyse, un niveau d'oxygène mesuré à partir du potentiel de réduction du dioxygène dissout dans du chlorobenzène comme discuté précédemment (partie 2.2.1, page 49).

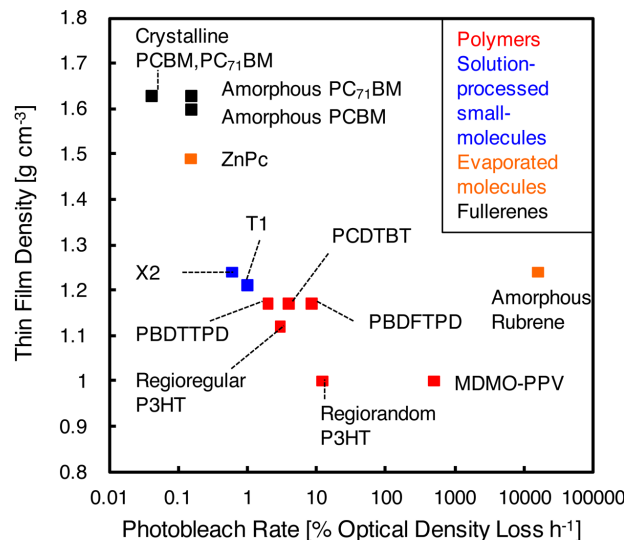


FIGURE 2.18 – Densité de couches minces de polymères tracé en fonction de la vitesse de dégradation de l'absorption optique des matériaux utilisés. Plus la densité est élevée, plus la dégradation est lente [Mateker et al., 2015a]

La cinétique de dégradation peut aussi varier selon le type de groupement présent dans le polymère et de faibles différences chimiques peuvent engendrer des différences considérables en vieillissement. Un classement de la stabilité selon le type de groupements riches en électron (donneur) ou pauvre en électron (accepteur) du polymère a pu être élaboré [Manceau et al., 2011]. Le groupement accepteur thienothiophène utilisé dans le PBDTTT-C apparaît alors être le moins stable de son étude. Le groupement donneur benzodithiophène (BDT) est cependant classé parmi les groupements les plus stables devant 6 autres groupes de donneurs. La comparaison du PBDTTT-C n'est toutefois pas effectuée par rapport à d'autres polymères.

Enfin, la densité de la couche active peut être un facteur déterminant dans la stabilité de la couche active soumise à la lumière et à l'oxygène. La densité du film, fortement liée à sa cristallinité, influence la perméabilité aux gaz, comme l'oxygène et la vapeur d'eau, et peut alors limiter la vitesse de photo-oxydation. Les degrés de liberté de rotation des chaînes de polymères augmentent quand la cristallinité diminue. Ainsi plus le désordre est important, plus l'entropie de la couche est importante, ce qui favorise entre autres la probabilité de réactions de photo-oxydation. Inversement, pour une densité importante, les forces d'interaction intermoléculaires sont importantes. Ainsi plus la densité du film est importante et plus la vitesse de dégradation de l'absorption optique est faible (figure 2.18) [Mateker et al., 2015a]. Cependant pour deux polymères différents mais de densités comparables, la cinétique de dégradation peut varier de manière importante, comme pour le PCDTBT (figure 1.7, page 6). Comme précisé dans le paragraphe précédent, cette différence provient du fait qu'ils ne possèdent pas les mêmes structures (PCDTBT) ou les mêmes groupements des chaînes latérales (PBDTTPD et PBDFTPD). En revanche, la masse molaire moyenne d'un polymère ne semble pas influencer notablement la vitesse de dégradation des polymères [Dupuis et al., 2012].



Selon le type de polymère donneur et d'accepteur utilisé la dégradation de la couche active sous illumination et à l'air ambiant peut être plus ou moins rapide. Le PC<sub>60</sub>BM semble être un candidat idéal pour obtenir une bonne stabilité par rapport à la dégradation de l'absorption optique. Plusieurs questions sont à élucider vis-à-vis du PBDTTT-C: son groupement BDT et sa densité supposée proche du PBDTTPD peut lui conférer une stabilité importante cependant son groupement thienothiophène peut être la cause d'une importante instabilité.

### 2.3.3 Température

La température est une source possible de dégradation de la couche active, par thermo-oxydation au même titre que la photo-oxydation [Manceau et al., 2009]. De plus comme l'hétérojonction n'est pas stable thermodynamiquement, la température tend à modifier l'arrangement interne entre le polymère et le fullerène, comme lors d'un recuit. Par exemple, le PCBM peut être amené à diffuser hors de la matrice de polymère, dans le cas du MDMO-PPV [Yang et al., 2004; Bertho et al., 2008] ou bien du PBDTTT-C [Ning et al., 2014], et former des cristaux allant jusqu'à plusieurs micro-mètres de diamètre [Chintala et al., 2016]. Cet effet semble cependant n'apparaître que lorsque la température excède la température de transition vitreuse [Bertho et al., 2007; Sachs-Quintana et al., 2014]. Dans le cas du PBDTTT-C cette température est de 400°C environ [Hou et al., 2009], ce qui est bien supérieur à la température d'utilisation. Cependant une température eutectique de 65°C est mesurée pour le mélange de PBDTTT-C:PCBM correspondant à l'abaissement de la température de fusion des deux matériaux [Ning et al., 2014]. Ainsi une décroissance du photo-courant est observée au cours du temps lorsque des cellules de PBDTTT-C:PCBM sont vieilles à des températures dépassant cette température de 65°C.

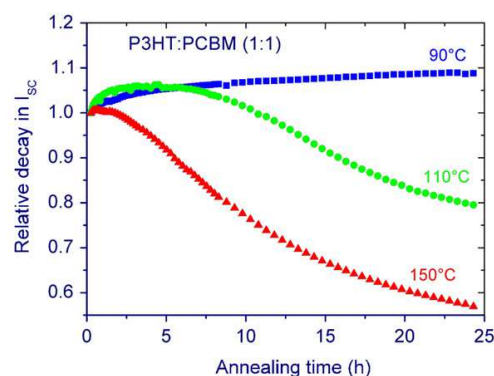


FIGURE 2.19 – Dégradation du courant de court-circuit de cellules solaires à base de P3HT placées à différentes températures [Bertho et al., 2008]

Avec la température, les domaines de polymères et de fullerènes se réorganisent et peuvent conduire à une augmentation du désordre interne [Gregg, 2009]. D'un point de vue électrique, l'augmentation de la taille des domaines de PCBM diminue la probabilité de dissociation de l'exciton car les interfaces donneur/accepteur sont moins nombreuses,

---

et augmente les probabilités de recombinaisons bimoléculaires de type Langevin [Street et al., 2012]. Le changement de morphologie est donc à l'origine de la création d'états à différentes énergies dans le gap, et modifie la distribution de densité d'états caractéristique de la couche active. Par exemple, dans le cas de cellules solaires à base de PBDTTT-C, un vieillissement à 70°C au cours du temps dégrade alors le nombre de porteurs de charge mobiles dans la structure [Ning et al., 2014], ce qui est cohérent avec une augmentation de la densité de pièges. La figure 2.19 montre la variation du courant de court-circuit au cours du temps pour des cellules solaires à base de P3HT:PCBM à différentes températures [Bertho et al., 2008]. La variation du courant est ici directement corrélée à la morphologie mesurée périodiquement par microscopie électronique à transmission. La dégradation à partir de 4h de vieillissement est alors liée à l'apparition d'agrégats de PCBM dans la couche.

La température a donc un effet principalement sur la morphologie de l'hétérojonction. Au delà de la température de transition vitreuse, une réorganisation morphologique de la couche active apparaît donnant lieu à une augmentation du désordre énergétique. Ce désordre conduit alors à un élargissement des queues de bandes et à l'apparition de pièges profonds diminuant le photo-courant.

### 2.3.4 Eau

L'eau peut diffuser dans la couche active d'une manière équivalente au dioxygène [Norman et al., 2010]. L'humidité est de plus un facteur cinétique dans la photo-dégradation du P3HT notamment en présence d'oxygène dans l'atmosphère. Hintz *et. al* observe une accélération de la photo-oxydation d'un facteur 3 après ajout de vapeur d'eau dans une enceinte contenant seulement de l'oxygène (figure 2.20). Aussi, plus la concentration en eau est importante, plus la dégradation est rapide, comme le montre la figure 2.20 b). En comparaison l'ajout d'humidité à une atmosphère inerte n'engendre pas de modifications de l'absorption optique. Les formes hydratées de l'oxygène (comme H<sub>2</sub>O) sont plus facilement réduites que le dioxygène seul, donc des radicaux oxydants supplémentaires peuvent être créés de manière plus rapide en présence d'eau [Zhuo et al., 2009].

Électriquement l'eau peut avoir plusieurs effets sur le vieillissement. Comme l'eau a une permittivité importante (de 80), la diffusion d'eau peut augmenter la constante diélectrique de la couche active [Nikiforov et al., 2013]. De plus, les complexes d'oxygène hydratés H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> et (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, peuvent être à l'origine de pièges profonds, situés entre 3 et 3.75 eV selon [Nicolai et al., 2012]. Une représentation des différents niveaux de pièges potentiellement créés par les différentes espèces oxygénées et hydratées est montrée sur la figure 2.21, d'après [Zhuo et al., 2009]. Il a été mis en évidence que l'eau sans oxygène affectait principalement les électrodes [Adams et al., 2015] (la dégradation des électrodes est développée dans la partie 2.4, page 66).

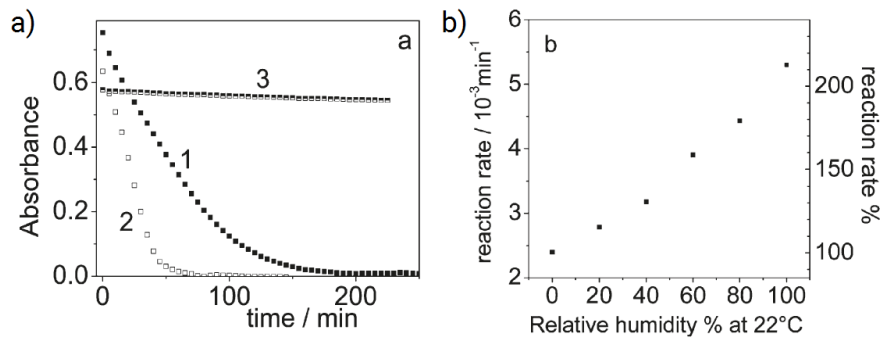


FIGURE 2.20 – Effet de l’humidité sur la vitesse de photo-oxydation de couches de P3HT a) Suivi du maximum d’absorption sous différentes atmosphères: 1. oxygène, 2. oxygène + eau, 3. Azote + eau. b) Vitesse de dégradation de l’absorption optique dans une atmosphère contenant seulement de l’oxygène en fonction de l’humidité relative [Hintz et al., 2011]

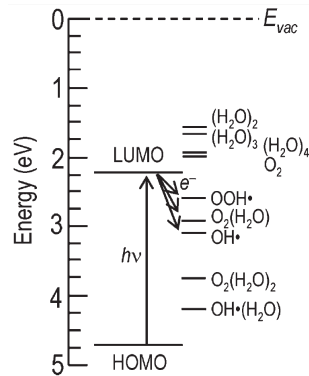


FIGURE 2.21 – Représentation des différents niveaux d’énergie potentiellement créés par différentes espèces oxygénées et hydratées [Zhuo et al., 2009]

L’eau est source d’accélération du processus de dégradation de la couche active par photo-oxydation. L’eau, par formation de complexes avec l’oxygène peut être source de pièges recombinants dans la couche active et d’une augmentation de sa constante diélectrique. Sans oxygène l’eau semble affecter principalement les électrodes, ce qui sera développé plus en détail dans la partie 2.4.

### 2.3.5 Tension et courant

Dans les conditions standards d’utilisation, une cellule solaire et un photo-détecteur sont constamment soumis à une tension différente de la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), un courant traverse donc constamment le dispositif. Des cellules à base de P3HT et PCDTBT, placées sous illumination à l’air ambiant, montrent une dégradation différente en fonction du point de fonctionnement: placées à 0V le courant de court circuit diminue moins rapidement que lorsque les cellules sont soumises à une tension correspondant au  $V_{oc}$  [Heumueller et al., 2016]. La dégradation ne serait donc pas liée au courant traversant la diode (nul au  $V_{oc}$ ) mais à la tension appliquée. Une mesure complémentaire permet de

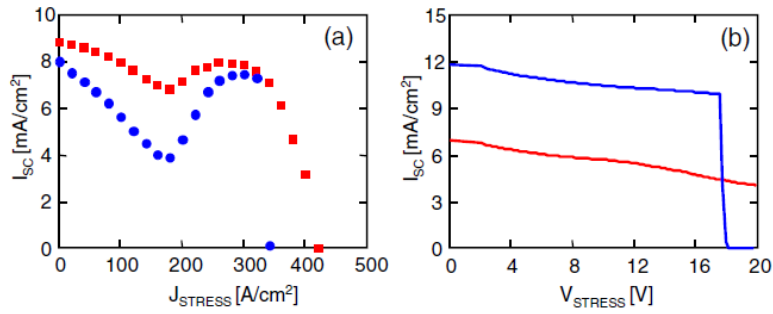


FIGURE 2.22 – Courant de court-circuit en fonction du courant a) ou de la tension appliqués b) pendant le vieillissement. Deux cellules sont présentées pour chaque vieillissement [Cester et al., 2015]

mettre en évidence une augmentation de la densité de dimères de PC<sub>60</sub>BM dans la couche active lorsque la cellule est vieillie au  $V_{oc}$ , qui induit une diminution du photo-courant [Distler et al., 2014].

A notre connaissance, le vieillissement des photodiodes organiques soumises à un stress électrique n'a pas été étudié dans la littérature. Une seule publication a pu être référencée sur la stabilité des cellules solaires vis à vis de la tension ou du courant appliqué [Cester et al., 2015]. Dans cette étude, des créneaux de tension et de courant sont appliqués toutes les 15 minutes sur des cellules en P3HT:PCBM dans le noir jusqu'à la dégradation complète des caractéristiques électriques du dispositif. La mesure est représentée sur la figure 2.22 et les deux cellules mesurées sont tracés en bleu et en rouge. De manière générale, le courant de court-circuit diminue avec l'augmentation de la tension ou du courant appliqué. A partir de 300 mA/cm<sup>2</sup> (figure 2.22 a) et 18V (figure 2.22 a), la tension de claquage des cellules est atteinte. Il ne semble pas y avoir de différence dans cette étude entre l'impact du courant et celui de la tension. La hausse de la température globale de la cellule mesurée au court du vieillissement est imputée à la formation de fuites dans le dispositif. Ces micro-fuites induisent une augmentation locale de courant, qui dissipe beaucoup d'énergie et conduit à l'échauffement de la cellule. L'élévation locale de la température au voisinage du chemin de fuite crée des zones riches en défauts et tend ainsi à augmenter la résistance série totale de la cellule. L'augmentation du courant à partir de 200 A/cm<sup>2</sup> (figure 2.22 a) est alors attribuée à cette augmentation de température.

Le manque d'études mentionnant un stress en tension et en courant pour les photodiodes ou les cellules solaires nous amène à analyser des références portant sur des transistors et diodes électroluminescentes organiques. Des études sur des transistors à base de poly-thiophènes et pentacène ont mis en évidence l'apparition de défauts temporaires suite à un stress électrique [Lang et al., 2004; Salleo et al., 2005]. Ces défauts constituent des pièges pour les trous, dont la densité augmente avec la tension appliquée. L'énergie d'activation de ces pièges se trouve à 0,38eV au dessus de la bande de valence. Une augmentation de la densité de pièges est en accord avec une diminution du photo-courant observé au cours du vieillissement dans [Cester et al., 2015].

L'étude du temps de vie de diodes électroluminescentes organiques (OLED) soumises à un stress électrique positif (régime de fonctionnement des OLEDs) met en évidence une diminution de l'injection au cours du temps, une élévation de la température interne à la diode et une détérioration de la couche active qui s'explique par une diminution des centres de recombinaisons radiatifs [Wang et al., 2015b]. Il a été montré que la durée de vie des OLED dépendait de la densité de charges circulant dans la diode et de la température. Ces deux paramètres dégradent les liaisons C-H du polymère [Parker et al., 1999] et créent des pièges dans la couche active [Kondakov et al., 2003]. Une dégradation avec le courant serait donc ici l'hypothèse principale.

Le stress électrique peut ainsi être une cause de la dégradation des performances opto-électroniques des photodiodes. Certaines études mentionnent la tension comme étant vecteur principal de dégradation et à l'origine d'une dimérisation du PCBM dans la couche active. Cependant d'autres études évoquent une dégradation due au courant traversant la structure. Dans ce cas, la densité de charge, qui circule dans la photo-diode, est la source d'une augmentation de température interne de la diode, induisant des pièges pour les porteurs de charges. Cependant, très peu d'études ont été menées à ce sujet et la compréhension fine des pertes de la dégradation des performances reste à élucider.

## 2.4 Dégradation des électrodes et interfaces

### L'anode: PEDOT:PSS

De manière intrinsèque, la dégradation peut être induite par les contacts aux interfaces avec le polymère ou avec l'éventuelle électrode métallique. Une dégradation en atmosphère inerte et sous illumination du courant d'illumination de photodiodes en structure directe a été reporté [Ramuz et al., 2008]: celui-ci se dégrade de manière 10 fois plus rapide lorsque la structure comporte une électrode de PEDOT:PSS, que sans cette couche. La dégradation s'accompagne d'une augmentation du courant d'obscurité et d'une diminution de la sensibilité au cours du temps. L'électrode d'ITO est dans ce cas détériorée par l'acidité de l'électrode de PEDOT:PSS [de Jong et al., 2000].

Lorsque les cellules sont placées en atmosphère chargée en vapeur d'eau, une réorganisation morphologique du PEDOT:PSS apparaît [Norrman et al., 2010]. Par adsorption de la vapeur d'eau de l'air ambiant, le travail de sortie diminue [Koch et al., 2007] tandis que la conductivité a tendance à augmenter [Peckham et al., 2008]. Ceci engendre ainsi une diminution de l'injection en régime direct et de l'extraction des charges photo-générées en régime inverse. Dans une atmosphère comme l'air ambiant, la seule propriété hygroscopique du PSS suffit à couvrir un film de PEDOT:PSS d'eau à sa surface. Cette couche d'eau peut ensuite servir d'intermédiaire dans la dégradation du PSS par des espèces autres comme des résidus atmosphériques d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ).

Cette propriété hygroscopique du PEDOT:PSS peut aussi être la source de dégradation de l'électrode métallique de faible travail de sortie (de type calcium ou aluminium) pour des structure directes dans le noir, à l'air ambiant [Voroshazi et al., 2011] mais aussi en atmosphère inerte [Greenbank et al., 2015]. La diffusion d'eau à travers la matrice de

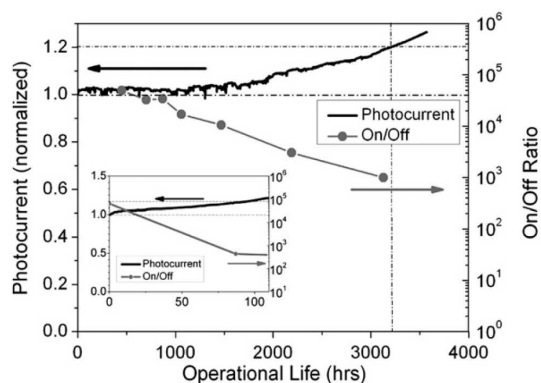


FIGURE 2.23 – Variation du courant d'illumination à -1V de photodiodes à base de P3HT-PCBM, en atmosphère inerte et illumination de  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  à  $\lambda = 468\text{nm}$  sans PEDOT:PSS. Dans l'encart est présenté la stabilité d'une structure équivalent comprenant une couche de PEDOT:PSS [Ramuz et al., 2008]

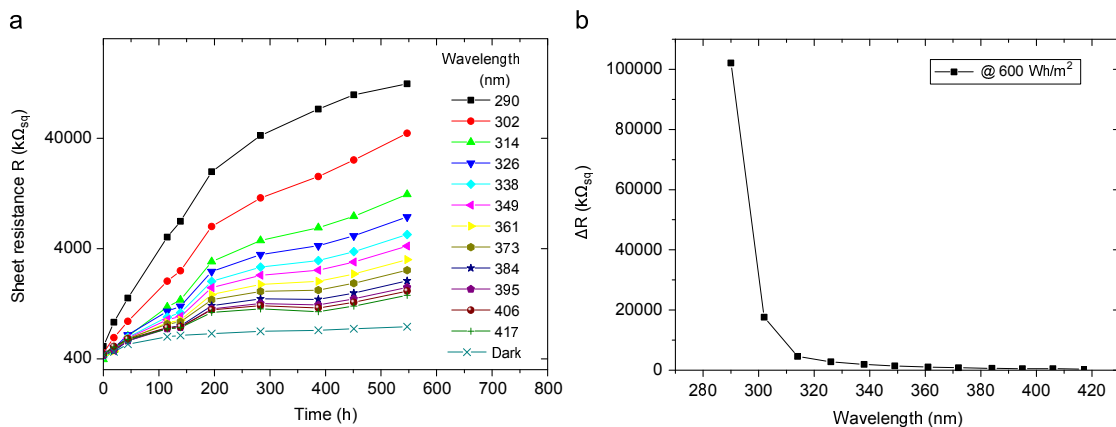


FIGURE 2.24 – Augmentation de la résistivité d'une couche mince de PEDOT:PSS illuminé en fonction du temps (a) et de la longueur d'onde (b) [Elschner, 2011]

PSS hygroscopique peut oxyder l'électrode métallique [Norrman et al., 2009]. La formation d'oxyde métallique isolante (CaO ou AlO) augmente la résistance de l'électrode et diminue l'extraction des charges.

Le PEDOT:PSS est aussi sensible à la photo-oxydation lorsqu'il est soumis à un flux lumineux en présence d'oxygène. Dans ces conditions, il a notamment été observé une apparition de groupements carbonyles et carboxyles ainsi qu'une oxydation des atomes de soufre des cycles thiophènes pour former des sulfones [Marciniak et al., 2004; Crispin et al., 2003]. Cette oxydation contribue à diminuer la longueur de conjugaison  $\pi\text{-}\pi^*$  du polymère et sa conductivité. Peu sensible aux longueurs d'ondes du visible, par contre les rayons ultra-violets dégradent particulièrement sa structure [Elschner, 2011]. Une augmentation de la résistivité est particulièrement prononcée pour des longueurs d'ondes inférieures à  $300\text{nm}$  comme indiqué sur la figure 2.24.

Le PEDOT:PSS est aussi influencé par la température. Au cours de vieillissements thermiques, les liaisons ioniques entre le PEDOT et le PSS sont rompues et des grains se forment dans la couche. Le PEDOT, hydrophobe, se retrouvant à l'intérieur de ces grains et le PSS, hydrophile à l'extérieur [Crispin et al., 2003; Vitoratos et al., 2009].

Le PEDOT:PSS est donc dégradé en fonction des conditions d'utilisation. Placé dans le noir dans des atmosphères contenant de la vapeur d'eau sa conductivité peut augmenter et sa structure hygroscopique et acide peut détériorer les électrodes métalliques et l'ITO en contact. Sous illumination, lorsque de l'oxygène est présent et principalement pour des longueurs d'ondes de l'UV, une photo-oxydation peut apparaître et dégrader sa conductivité et son travail de sortie. L'utilisation d'une structure inverse comme celle utilisée pour notre étude permet d'éviter la formation d'oxyde métallique mais ne prévient pas des modifications de travail de sortie et de conductivité lors des vieillissements.

### La cathode: ZnO

L'oxyde de Zinc utilisé sous forme de nanoparticules, comme barrière de trous et injection d'électron, absorbe des photons de haute énergie. En effet, une bande interdite de 3.3 eV environ, est mesurée pour ces nanoparticules [Monticone and Tufeu, 1998; Srikant and Clarke, 1998]. Aucune dégradation n'apparaît lorsque des couches de ZnO sont illuminées par des longueurs d'ondes non absorbées, supérieures à 420nm environ [Verbakel et al., 2006].

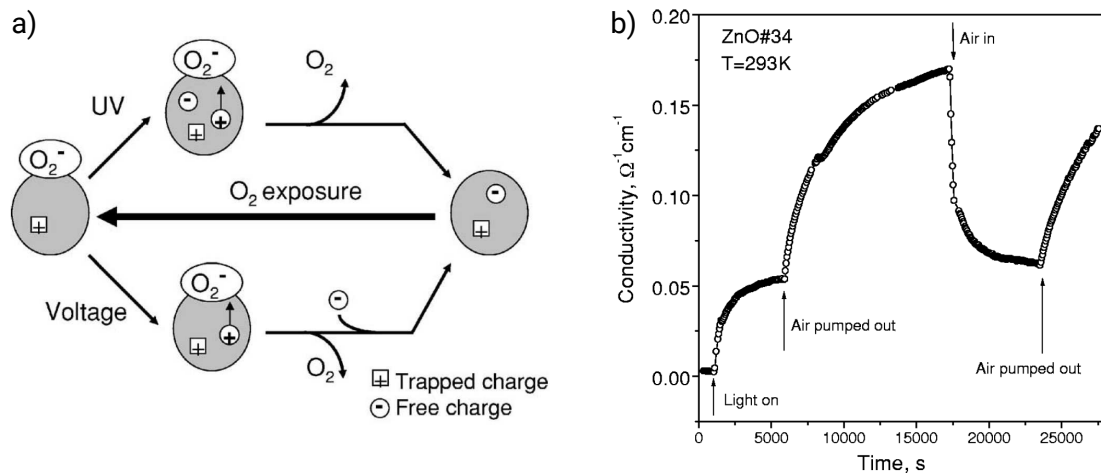


FIGURE 2.25 – a) Représentation schématique des changements induits par les UV et la tension sur les nano particules de ZnO [Verbakel et al., 2006] b) Conductivité du ZnO en fonction de l'oxygène de l'atmosphère [Studenikin et al., 2000]

Une détérioration de cette couche est principalement observée en présence d'oxygène [Manor et al., 2011]. Les molécules d'oxygènes adsorbées par la couche de ZnO agissent en tant que pièges pour les électrons. Une exposition aux UV, un vide secondaire, ou l'application d'une tension positive (lorsque le ZnO est incorporé dans une structure de type diode) permet de désorber l'oxygène piégé et change les propriétés électroniques du

---

ZnO. La figure 2.25 a) montre le mécanisme généralement observé par le ZnO en présence d'oxygène. Lorsqu'un trou est injecté dans la couche de ZnO, l'oxygène peut être désorbé de la surface des nanoparticules. La perte de cet oxygène induit un électron libre dans la bande de conduction du ZnO et augmente la conductivité de la couche (figure 2.25 b)). Ce procédé est réversible: un oxygène peut ensuite être de nouveau adsorbé par les nanoparticules en captant un électron et ce qui conduit à baisse de la conductivité.

Sous illumination supérieure à un soleil et pour des doses importantes d'UV, le ZnO peut perdre sa sélectivité de charges et être à l'origine de fuites dans les cellules solaires. Un dopage en électron très important rapproche le niveau de Fermi du ZnO vers sa bande de conduction d'électrons ce qui peut faciliter un transport de trous depuis le polymère en régime inverse [Manor et al., 2011]. Cependant ce phénomène n'apparait que à forte dose d'UV ce qui n'est pas le cas dans l'application des photodiodes.

Une dégradation de la couche de ZnO ne semble apparaitre que en présence d'oxygène dans l'atmosphère. L'exposition à des UV, à un vide secondaire ou à une tension lorsque la couche est incluse dans une cellule solaire ou photodiode change les caractéristiques électriques et peut être à l'origine de variations d'injection ou d'extraction de charges lors du vieillissement

## 2.5 Conclusion

Les mécanismes de vieillissement des photodiodes sont nombreux, complexes et dépendent fortement des matériaux utilisés, de la structure et des conditions de fonctionnement. Les dégradations chimiques des matériaux sont le plus souvent à l'origine d'une baisse de performance des composants: perte d'absorption optique et donc de génération de charge; photo-oxydation de la couche active induisant des pièges recombinants à l'origine d'une baisse du  $J_{sc}$ ; adsorption d'eau du PEDOT:PSS qui engendre une diminution de sa conductivité et du travail de sortie...

Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes sur le vieillissement des photodiodes notamment et principalement sur l'évolution du courant d'obscurité avec le vieillissement, l'impact d'une fabrication à l'air sur le vieillissement intrinsèque, ou encore du stress électrique dans le temps sur les caractéristiques électro-optiques.

De plus beaucoup d'études sont basées sur le P3HT dont la structure moléculaire diffère fortement du PBDTTT-C. Sa sensibilité aux différents paramètres énoncés dans cette partie peut ainsi varier par rapport au P3HT, étant donné que les dégradations intrinsèques et les mécanismes mis en jeu sont propres à chaque polymère. On peut citer l'impact de l'oxygène sans lumière, de la morphologie, du désordre ou des électrodes, de même que la sensibilité à la photo-oxydation par exemple. Chaque polymère et matériaux intégré dans une structure possède une sensibilité propre face au vieillissement, ainsi l'impact sur les performances électro-optiques de chaque structure doit être étudiée afin d'identifier les principales signatures et de mettre en évidence les mécanismes de dégradation.



Il nous paraît important ici de développer une méthodologie d'étude afin de comprendre les mécanismes de vieillissement, et finalement cibler les actions nécessaires pour pouvoir utiliser un composant stable dans une application donnée. L'identification puis la quantification des mécanismes de dégradations matériaux semble être la première étape dans la compréhension du vieillissement des photodiodes. Ensuite la deuxième étape est la mesure de l'impact de ces dégradations sur les performances électro-optiques. Enfin, l'analyse électronique des dégradations est nécessaire afin de mettre en évidence l'impact global du vieillissement sur les composants. Cette mise en évidence permet de cibler les dégradations majeures et leur signature, pour permettre le choix d'une encapsulation, ou d'un matériau à changer dans la structure afin d'optimiser pour une application précise.

## Chapitre 3

# Étude générale de la stabilité des photodiodes en vieillissement

Dans la littérature, la stabilité de cellules solaires ou photodiodes à base de PBDTTT-C et PCBM a été étudiée dans différentes conditions. De manière intrinsèque une très forte instabilité sous un soleil AM1.5 est mesurée, induisant une chute du  $J_{sc}$  [Ning et al., 2015], contrairement aux études sur le PCDTBT ou le P3HT qui montrent une bonne stabilité dans ces conditions. En atmosphère ambiante et dans le noir les photodiodes stockées sont très stables [Saracco et al., 2013], en opposition avec les résultats sur le P3HT pour lesquelles les cellules sont dégradées. Enfin en atmosphère ambiante et sous illumination d'un soleil AM1.5 une forte dégradation est observée couplée à une forte dégradation du spectre optique de la couche active [Ning et al., 2015], ce qui est légèrement différent des résultats observés pour le P3HT ou le PCDTBT pour lesquels aucune dégradation optique n'est mesurée.

Le tableau 3.1 récapitule les différents vieillissements effectués et les conditions associées pour le PBDTTT-C.

Les incohérences entre les différentes études, le nombre restreint de références, la manque d'études dans certaines conditions de vieillissement, ainsi qu'une couche active légèrement différente (utilisation PC<sub>70</sub>BM et de DIO) nous amène à étudier la stabilité des photodiodes à base de PBDTTT-C et PC<sub>60</sub>BM.

Études matériaux				Études électriques			
Azote		Air		Azote		Air	
Noir	Lumière	Noir	Lumière	Noir	Lumière	Noir	Lumière
X		X	[Du et al., 2012]	X	[Ning et al., 2015]	[Saracco et al., 2013]	[Du et al., 2012]

TABLE 3.1 – Récapitulatif des tests de vieillissement matériaux référencés dans la littérature sur des photodiodes ou cellules solaires à base de PBDTTT-C et PCBM

Ce chapitre propose une étude générale sur la stabilité du PBDTTT-C qui permet de vérifier et de compléter les résultats publiés dans la littérature sur ce polymère. Tout d'abord une étude matériau est présentée, dont les résultats sont partiellement tirés du stage de fin d'études effectué par Astrid Masurel au sein du laboratoire. Cette partie

a pour but de valider les mécanismes de dégradations des matériaux comme la photo-oxydation en présence d'oxygène et de lumière par exemple. Une analyse à fort flux lumineux ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ ) est tout d'abord effectuée afin de pouvoir comparer avec les études de la littérature. Une étude à plus faible flux lumineux, correspondant au régime de fonctionnement des photodiodes utilisées, est ensuite présentée.

Dans une deuxième partie, une étude visant à choisir les paramètres de vieillissement liés à la dégradation des performances des photodiodes est présentée. Cette partie propose différents vieillissements de photodiodes dans différentes conditions, ce qui permet de cibler les mécanismes principaux entrant en jeu dans le vieillissement.

Ces deux premières parties nous ont permis d'aboutir à un plan d'expérience plus précis, présenté en troisième partie. Afin de pouvoir mettre en œuvre ce plan d'expérience, un banc de vieillissement a été conçu et réalisé. Ses principales caractéristiques sont décrites dans la dernière section.

### 3.1 Études matériaux de la couche active en vieillissement

Une analyse du vieillissement à l'air et en atmosphère inerte, sous lumière et dans le noir des matériaux de la couche active est effectuée dans cette partie. Ces résultats seront confrontés à ceux de la littérature sur la dégradation du PBDTTT-C et d'autres dérivés de benzo-dithiophènes tienothiophènes (BDTTT). Les variations optiques de l'absorption visible et infra-rouge du mélange donneur-accepteur sont présentées à cette occasion ainsi qu'une analyse XPS couplée à un profilage progressif par bombardement de clusters d'argons. L'étude se penche tout d'abord sur les dégradations apportées par un soleil AM 1.5 puis par une source de lumière d'intensité 100 fois plus faible dans différentes atmosphères. Une analyse des cinétiques de dégradations subies par la couche active fabriquée à l'air et vieillie sous lumière en atmosphère inerte est également présentée.

#### 3.1.1 Analyse sous un soleil AM 1.5

Dans le chapitre 2, nous avons constaté que les polymères organiques sont dégradés par photo-oxydation en présence d'oxygène et de lumière. Des études matériaux portant sur la photo-oxydation du P3HT ont été menées de nombreuses fois mais à notre connaissance, seul Du *et al.* mentionne une possible photo-oxydation du PBDTTT-C [Du *et al.*, 2012]. Dans cette étude, une couche de PBDTTT-C:PC<sub>70</sub>BM est illuminée avec un spectre solaire AM 1.5 à l'air. À l'aide de mesures de spectroscopie d'absorption UV-Visible, ils mettent en évidence une dégradation de l'absorption correspondant à la longueur de conjugaison pi-pi\* en 5 minutes seulement. Cependant aucune étude plus approfondie n'est effectuée.

Afin de confronter leurs résultats aux matériaux utilisés dans ce manuscrit, le mélange PBDTTT-C:PC<sub>60</sub>BM a été placé à l'air ambiant dans le noir ou sous un simulateur solaire d'une puissance de  $1000\text{ W}/\text{m}^2$  et l'absorbance a été mesurée périodiquement (figure 3.1). Le spectre de la couche de référence placée dans le noir ne subit aucune dégradation pendant 258 h (10 jours) (figure 3.1 (a)). À l'air ambiant, la dégradation est donc bien liée à la lumière du spectre solaire (figure 3.1 (b)).

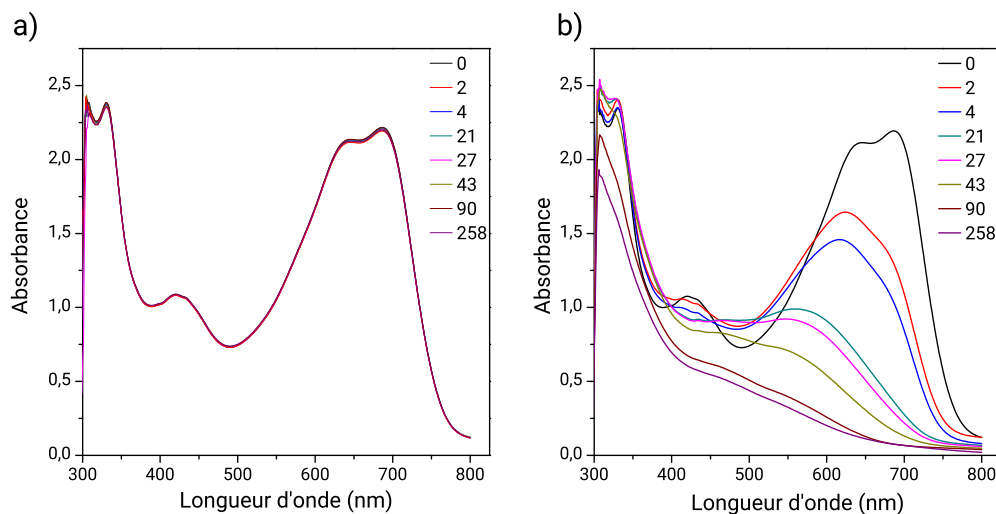


FIGURE 3.1 – Spectre d’absorbance du mélange PBDTTT-C:PCBM pour différents temps de vieillissement en heure à l’air: dans le noir (a) et exposé à un spectre d’un soleil AM1.5 (b)

L’absorption de la couche placée sous lumière se dégrade dès la première heure et la bande correspondant à la chaîne pi-pi\*, [500-800] nm, diminue progressivement jusqu’à disparaître complètement au bout de 43h (figure 3.1 (b)), on parle dans ce cas de photo-blanchiment. La disparition des pics distincts à 420,640 et 690 nm correspond à la perte d’une structure vibronique du polymère, signe d’un désordre morphologique intra-chaîne qui augmente. La diminution de la bande entre [500-800] nm est relative à une diminution de la longueur de conjugaison de la chaîne principale du polymère. Ces diminutions peuvent être dues à la photo-oxydation et à une ouverture des cycles thiophènes du PBDTTT-C par l’oxygène par exemple. Une diminution est aussi observable au niveau des longueurs d’ondes [300-350] nm, qui correspond à l’absorption du PCBM et indique aussi une dégradation de ce dernier lors du vieillissement.

De manière similaire, Du *et al.* mentionnent une dégradation du même type mais qui apparait au bout de 5 minutes seulement de vieillissement dans les mêmes conditions. La différence majeure entre les deux études provient de l’utilisation du DIO qui a été mentionné à plusieurs reprises comme facteur aggravant de la stabilité [Kim *et al.*, 2015a]. L’utilisation du PC<sub>60</sub>BM comparé au PC<sub>70</sub>BM peut engendrer une différence d’efficacité [Zhang *et al.*, 2012] et de stabilité [Tromholt *et al.*, 2012]. Cependant ces différences sont minimales en comparaison de la différence d’échelle de temps de la dégradation totale: de quelques minutes pour Du *et al.* à quelques jours dans notre étude. La question est soulevée quand à la reproductibilité des mesures présentées dans [Du *et al.*, 2012].

Des mesures sur des couches de PBDTTT-C et PCBM pures placées sous un soleil ont été pratiquées afin d’observer la possible accélération ou diminution de la dégradation en présence du fullerène comme mentionné dans le chapitre 2, partie 2.3.2 (page 59). La différence de cinétique de diminution est présenté en figure 3.2 pour le pic d’absorption du PCBM en a) et du PBDTTT-C en b). On peut constater que l’ajout de PCBM dans la

couche ne ralentit pas la dégradation du polymère comme il pourrait le faire pour d'autres polymères accepteurs [Reese et al., 2010; Rivaton et al., 2010] mais ne l'accélère pas non plus [Distler et al., 2012]. Cependant, le fullerène semble se dégrader plus rapidement en présence du polymère que lorsqu'il est seul. Ce comportement peut s'expliquer par un transfert d'électrons du polymère vers le PCBM, ce qui crée des espèces radicalaires pouvant permettre sa propre dégradation [Krusic et al., 1991].

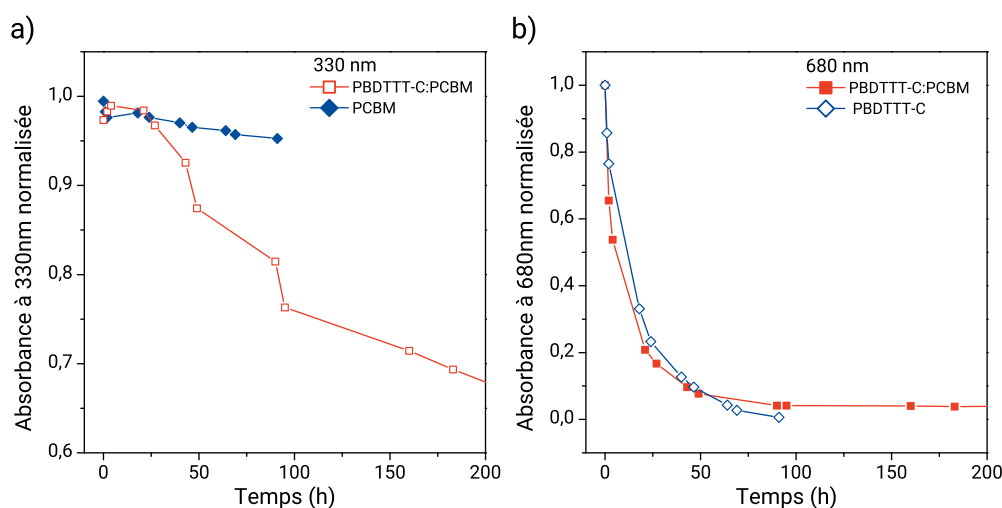


FIGURE 3.2 – Absorbance en fonction du temps de vieillissement sous 1 soleil AM 1.5 à l'air ambiant, à 330 nm pour une couche de PCBM et PBDTTT-C:PCBM (a) et à 680 nm pour une couche de PBDTTT-C et PBDTTT-C:PCBM (b)

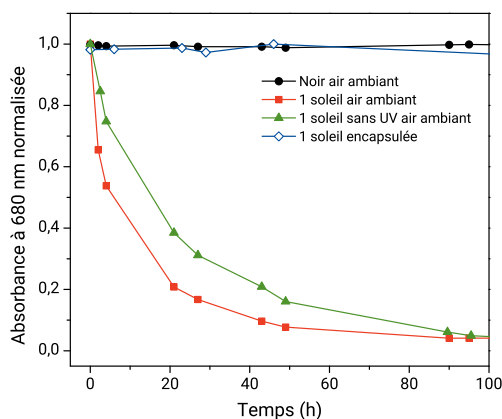


FIGURE 3.3 – Absorbance normalisée du pic à 680 nm de couches de PBDTTT-C:PCBM sous différentes conditions de vieillissement

Afin de dissocier l'effet de l'oxygène et de celui des UV du spectre solaire dans la dégradation, le même vieillissement a été effectué pour une couche illuminée avec un filtre bloquant les rayons UV du spectre solaire et une autre encapsulée en atmosphère inerte afin de bloquer la diffusion d'oxygène dans la couche. Ce filtre transmet environ 95% du flux incident à 400 nm et moins de 0.05% pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm.

La figure 3.3 représente l'évolution du pic d'absorption à 680 nm des couches vieilles pour ces différentes conditions. Il apparaît clairement que la combinaison air ambiant et lumière est nécessaire pour dégrader l'absorption de la couche. Les UV semblent accélérer le processus. Il est intéressant de noter que la présence d'oxygène dans la couche due à la fabrication à l'air ne semble pas affecter l'absorption optique lors des 100 premières heures de vieillissement. En effet, la couche active encapsulée vieillie sous un soleil garde 100% de son absorbance, ce qui est en accord avec les vieillissements intrinsèques en atmosphère inerte mentionnés sur le PTB7 [Razzell-Hollis et al., 2014] pour des temps plus court ou le P3HT [Rivaton et al., 2010; Reese et al., 2010] pour des temps équivalents.

### 3.1.2 Analyse à faible intensité lumineuse

#### En présence d'oxygène

Une étude à plus faible intensité lumineuse de  $5\text{W}/\text{m}^2$ , en lumière blanche (voir le spectre d'émission de cette source en figure 3.29, page 98) a été réalisée afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des photodiodes et de s'affranchir de l'effet des UV qui accélèrent le processus de dégradation. Une série d'échantillons de PBDTTT-C:PCBM a été réalisée à l'air et vieillie sous différentes atmosphères. Des mesures de spectroscopie UV-Visible ont été conduites pour vérifier qu'à plus faible flux les phénomènes étaient équivalents à ceux observés sous un soleil (figure 3.4). Enfin des analyses systématiques par spectroscopie infrarouge ont également été réalisées afin d'obtenir la signature vibrationnelle des effets de la dégradation de la couche active (figure 3.5).

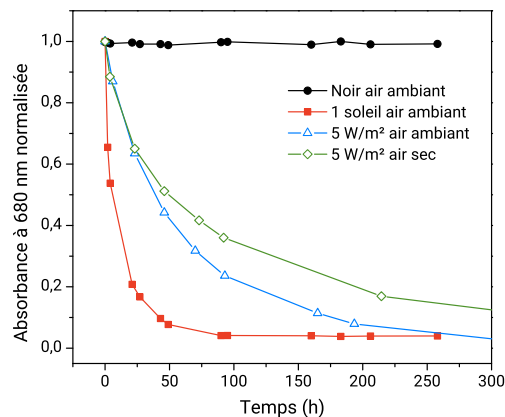


FIGURE 3.4 – Absorbance normalisée du pic à 680 nm de couches de PBDTTT-C:PCBM stockées dans le noir, illuminées par un soleil ou une source LED blanche de  $5\text{W}/\text{m}^2$ , à l'air ambiant (en bleu) ou sans eau (en vert)

La dégradation des spectres d'absorption pendant les vieillissements à faible flux lumineux est analogue à celle observée sous un soleil, mais avec une cinétique plus faible. La différence de vitesse de dégradation est particulièrement visible pour le pic d'absorption à 680 nm (figure 3.4). Le pic d'absorption correspondant au PCBM est aussi dégradé avec une vitesse plus faible que sous un soleil. Ces résultats sont en accord avec les analyses du chapitre 2 ((section 2.3.1, page 58). La couche active placée sous air ambiant se dégrade aussi plus rapidement que celle placée en atmosphère sans eau. La présence d'eau

semble donc accélérer le processus qui diminue la longueur de conjugaison du polymère en accord avec les résultats du chapitre 2 (section 2.3.4, page 63).

Les mesures de spectroscopie infrarouge permettent d'identifier les liaisons chimiques les plus affectées lors de la dégradation. La figure 3.5 représente le spectre de la couche active avant vieillissement ainsi que celui obtenu après 335 heures d'illumination à l'air ambiant. L'attribution des pics du PCBM et du polymère a été effectuée à l'aide de données de la littérature [Bellamy, 1975; Vassallo et al., 1991; Hong et al., 2013; Razzell-Hollis et al., 2014; Dettinger et al., 2015]. Deux tableaux en annexe 4.6 donnent l'attribution détaillée de ces pics pour le polymère et fullerène non vieillis.

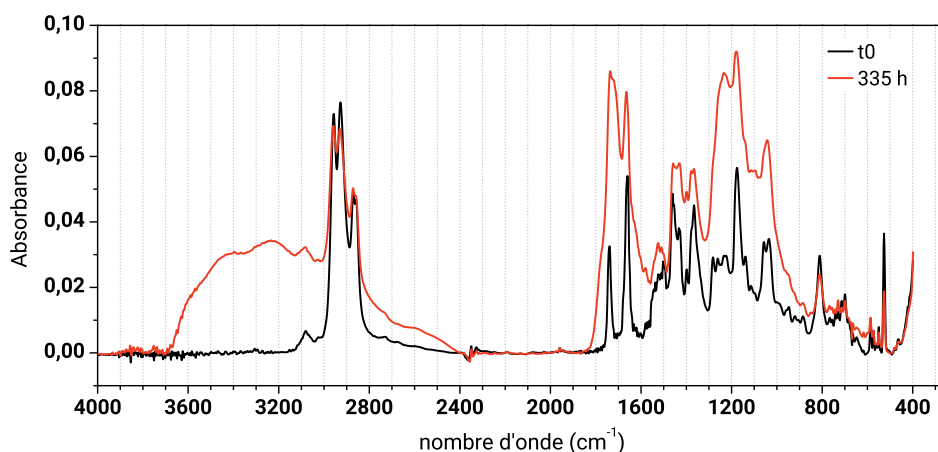


FIGURE 3.5 – Spectre d'absorption infrarouge d'un mélange PBDTTT-C:PCBM avant et après illumination par une source LED blanche de  $5 \text{ W/m}^2$  pendant 335h

L'apparition ou la disparition de certaines fréquences propres de vibration peut être observée en première analyse, en soustrayant le spectre après vieillissement à celui de référence à  $t_0$ . Ainsi l'apparition d'une fréquence se traduit par une ordonnée positive et la disparition par une ordonnée négative (FIGURE 3.6).

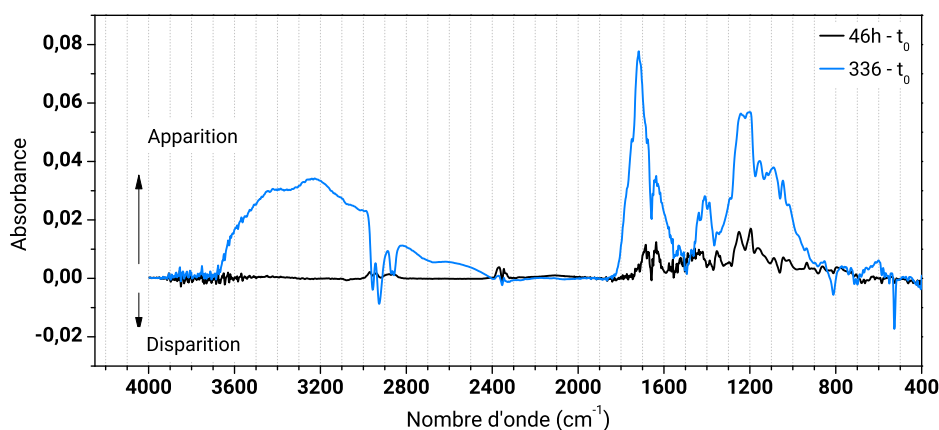


FIGURE 3.6 – Soustraction entre le spectre infrarouge après vieillissement et avant vieillissement à l'air ambiant. Les espèces qui apparaissent figurent sur la partie positive de l'axe des ordonnées et celles qui disparaissent sur la partie négative

La dégradation de la couche active à l'air ambiant, aux premières heures de vieillissement, est marquée par l'apparition importante de produits d'oxydation comme les groupements carbonyles, carboxyliques et cétones ( $1900-1700\text{ cm}^{-1}$ ), sulfones ( $1150, 1350\text{ cm}^{-1}$ ) et sulfoxydes ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ) (figure 3.6 courbe noire à 46h). Ces derniers supposent une dégradation des cycles thiophène de la chaîne principale et donc une perte d'absorption du polymère. Ensuite, après plusieurs jours de vieillissement, parallèlement à l'augmentation de ces premiers pics, la formation d'autres produits d'oxydation apparait comme les hydroxyles ( $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ ) (figure 3.6 courbe bleue à 336h). Cette oxydation n'est probablement pas localisée et peut apparaitre aussi bien sur le polymère que sur le PCBM. Ces signatures confirment bien l'hypothèse de la photo-oxydation de la couche active lors du vieillissement.

L'apparition des fonctions sulfones, sulfoxydes et d'éthers aromatiques ( $1170-1300\text{ cm}^{-1}$ ) permet de confirmer le résultat observé en spectroscopie UV-Visible de dégradation de la chaîne principale, qui conduit à une diminution de la longueur de conjugaison du polymère.

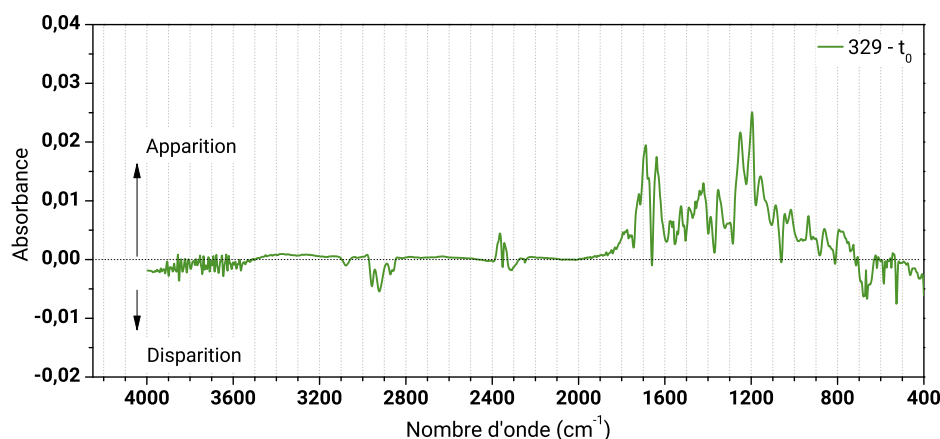


FIGURE 3.7 – Soustraction entre le spectre infrarouge avant vieillissement et après vieillissement à l'air sans eau. Les espèces qui apparaissent figurent sur la partie positive de l'axe des ordonnées et celles qui disparaissent sur la partie négative

La dégradation de la couche active sous air sec est plus lente et les mécanismes diffèrent légèrement de ceux observés sous air ambiant. En effet, sous air sec et donc en l'absence d'eau, la signature des groupements hydroxyles ( $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ ) n'apparait pas du tout. De plus, il est intéressant de noter que les groupements carbonyles, carboxyliques et cétones ( $1900-1700\text{ cm}^{-1}$ ), sulfones ( $1150, 1350\text{ cm}^{-1}$ ) et sulfoxydes ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ) (figure 3.7) apparaissent au bout de plusieurs jours d'exposition sous lumière. De manière analogue, le pic de la vibration de la cage du PC<sub>60</sub>BM et celui des alcanes diminuent avec une vitesse plus lente. La différence de cinétique de dégradation en présence ou absence d'eau a été décrite dans plusieurs études et mentionnée dans le chapitre 2. Elle s'explique par le fait que les formes hydratées de l'oxygène sont plus facilement réduites que le dioxygène seul, ce qui conduit donc à une formation plus rapide de radicaux oxydants [Hintz et al., 2011; Zhuo et al., 2009].



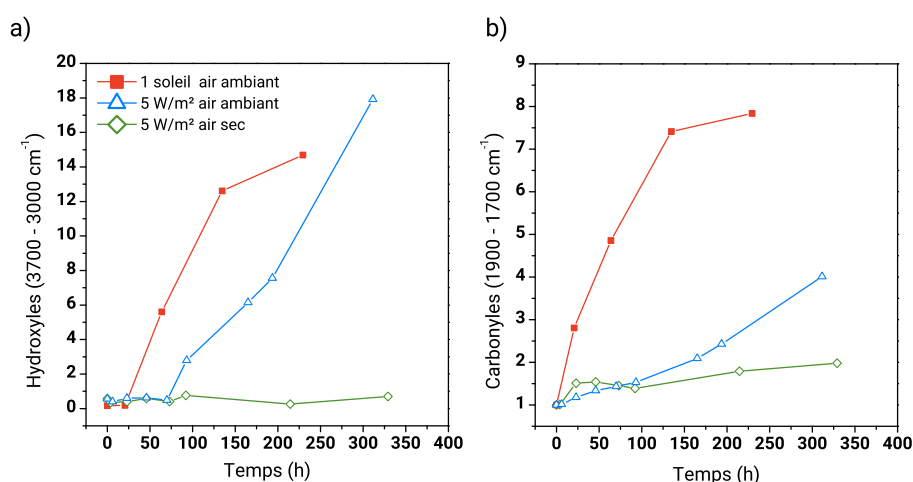


FIGURE 3.8 – Cinétique d'apparition des hydroxyles (a) et des carbonyles (b) identifiées sur le spectre infrarouge au cours de 3 vieillissements: sous un soleil à l'air ambiant, sous une illumination de 5 W/m<sup>2</sup> à l'air ambiant et en air sec ( $H_2O < 0,5\%$ )

Les cinétiques de dégradation selon les différentes conditions de vieillissement pour les hydroxyles et carbonyles sont représentées en figure 3.8. Sous air sec (atmosphère sans eau), on peut observer l'absence de signature des hydroxyles, de même qu'une augmentation plus lente du pic des carbonyles. L'accélération des processus d'apparition des hydroxyles et carbonyles est particulièrement visible avec l'illumination sous un soleil. L'apparition de ces produits d'oxydation est visible dès les premières heures d'exposition au spectre solaire simulé.

Il est important de noter que la signature de certaines espèces chimiques apparaît sur le spectre infra-rouge lorsque l'absorption optique est déjà très dégradée et le photoblanchiment bien avancé. Les produits d'oxydation qui sont visibles dès 2h sous 1 soleil et dès 6h de vieillissement à faible illumination concernent les groupements carboxyliques et cétones par exemple et concernent une absorption optique dégradée de 25%. Les signatures des sulfones et sulfoxydes sont aussi visibles et permettent de relier cette première diminution avec une diminution de la longueur de conjugaison de la chaîne  $\pi$ - $\pi^*$  du polymère. Cependant il est fortement possible que d'autres espèces soient déjà présentes dans la couche sans apparaître sur le spectre infra-rouge.

En présence d'oxygène et de lumière, les mesures de spectroscopie infrarouge confirment que la couche active est majoritairement dégradée par un processus d'oxydation. Ce phénomène touche surtout les chaînes principales et latérales du PBDTTT-C et peut être la cage du PC<sub>60</sub>BM. Les mesures de spectroscopie UV-Visibles mettent en évidence une diminution de la longueur de conjugaison de la chaîne  $\pi$ - $\pi^*$  du polymère qui n'apparaît qu'en présence combinée d'oxygène et de lumière. A ce stade il est ainsi possible d'énoncer que la dégradation de la longueur de conjugaison est causée par une photo-oxydation de la couche active qui donne lieu à des ouvertures de la chaîne principale du polymère au niveau des atomes de carbone et de soufre des cycles thiophène notamment. Ce phénomène de photo-oxydation peut être alors accéléré par la puissance lumineuse, les UVs et l'eau présente dans l'atmosphère.

---

## En l'absence d'oxygène: vieillissement intrinsèque de la couche active

L'analyse optique de la couche active en vieillissement permet donc de conclure sur une photo-oxydation de la couche active en présence d'oxygène et de lumière. De plus, la mesure présentée sur le graphique 3.3 indique que l'absorption optique ne change pas lorsque la couche est encapsulée en atmosphère inerte puis placée sous un soleil AM 1.5. Ce résultat est en accord avec l'étude du PTB7 soumis à un laser de 1mW pendant 1h [Razzell-Hollis et al., 2014] mais diffère cependant de l'hypothèse avancée dans l'étude de [Ning et al., 2015] qui suppose une photo-dégradation du PBDTTT-C en atmosphère inerte. Ainsi des mesures d'XPS couplées à un profilage par clusters d'argon ont alors été conduites en collaboration avec l'AGH University of Science and Technology de Cracovie par Jakub Haberko et Mateusz M. Marzec, de l'équipe d'Andrzej Bernasik afin d'étudier la dégradation intrinsèque de la couche active induite par la lumière. Il a été alors possible d'étudier l'impact de l'oxygène présent dans la couche lors de la fabrication à l'air sur le vieillissement. Les mesures d'XPS sont très sensibles: de très faibles variations de composition chimique sont mesurables et une étude fine de la couche active est envisageable. De plus le profilage progressif et contrôlé par l'action de clusters d'argon permet d'avoir une information en profondeur de la composition de la couche. Les résultats présentés ici ont été publiés dans la référence suivante: [Haberko et al., 2016].

Plusieurs échantillons de mélange de PBDTTT-C:PC<sub>60</sub>BM de 350 nm d'épaisseur, déposés sur des substrats de verre-ITO, ont été réalisés à l'air selon le protocole défini dans le chapitre 1. En atmosphère inerte, deux échantillons de référence sont placés dans le noir et deux autres sont illuminés à 5 W/m<sup>2</sup> pendant une semaine. Le spectre UV-Visible pour des échantillons placés dans des conditions identiques a été mesuré et demeure inchangé (dans la limite de résolution du spectromètre de 0,5%). Les échantillons ont ensuite été transportés dans une boîte opaque scellée sous vide primaire. Les mesures d'XPS ont été réalisées à l'aide d'une source de rayons X d'aluminium à 1486.6 eV de 25 W, d'un diamètre de 100 μm et dont l'aire irradiée correspondante est de 400x300 μm<sup>2</sup>. L'abrasion de la couche est effectuée en rotation *Zalar* par des *clusters* d'argon, d'une taille de 2500 atomes/*cluster* (8 eV/atomes), d'une énergie de 20 kV portant sur une aire de 2x2 mm<sup>2</sup>. La profondeur du cratère formé par chaque cycle d'abrasion, dont la durée est de 1 minute, est estimée à 15 nm environ.

Les résultats du profil de la couche active de référence placée dans le noir est tracée sur la figure 3.9 a), pour les différents atomes composant la couche active: C1s, O1s, S2p et In3d. La couche est abrasée du haut de la couche active (0 minutes, 0 nm) jusqu'à l'ITO (23 minutes, 350 nm), dont la concentration en indium et en oxygène est visible de même que l'absence de carbone. Pour les deux couches une légère variation de composition se manifeste, mais avec une amplitude plus importante pour celle illuminée pendant le vieillissement (figure 3.9 b)). Avant et après la première abrasion, la signature de l'oxygène et du carbone respectivement diminuent et augmentent d'environ 10% sur

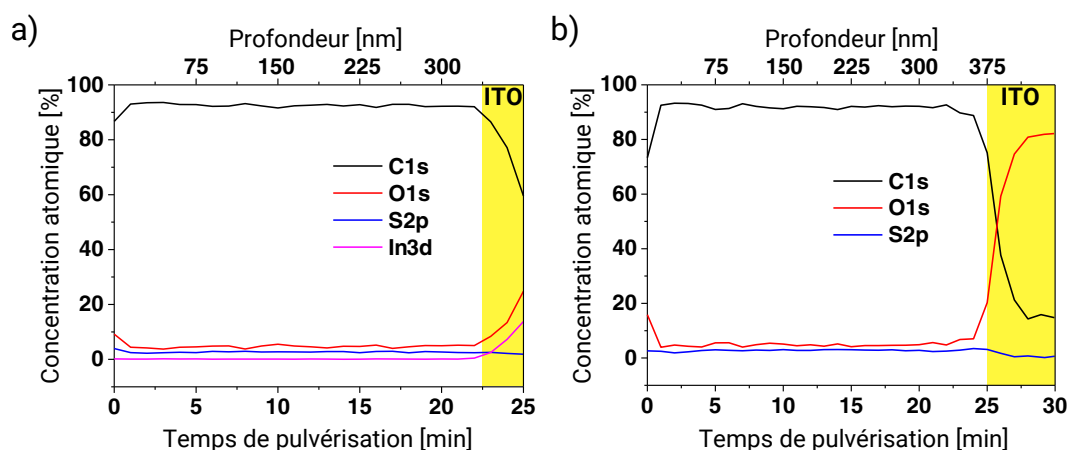


FIGURE 3.9 – Profils XPS de la couche active de référence en atmosphère inerte (a) et vieillie sous lumière en atmosphère inerte (b), pour l’intégralité de la couche (énergie des clusters: 20keV)

les 15 premiers nanomètres. L’effet du vieillissement serait donc limité à une fine couche portant sur les 15 premiers nanomètres. Passé cette interface, et sur toute l’épaisseur de la couche, le mélange reste remarquablement stable en composition atomique et concorde avec les concentrations atomiques théoriques attendues (table 3.2).

Élément	Concentration atomique	
	Attendue (%)	Moyenne mesurée (%)
C	93.7	91.9
O	3.8	4.8
S	2.5	2.8

TABLE 3.2 – Concentrations atomiques moyennes théoriques attendues et mesurées entre 70 et 300 nm de la couche active vieillie mesurée en figure 3.9

Afin d’étudier plus précisément la surface de la couche active, une énergie plus faible de 10keV par *cluster* est ensuite utilisée, permettant une abrasion plus lente de la surface de la couche active. Une profondeur d’abrasion de 0,5 nm/min est alors obtenue. Le résultat, ainsi qu’une comparaison avec l’échantillon de référence, sont représentés sur la figure 3.10 pour les atomes d’oxygène et de carbone. L’augmentation et la diminution du pic du carbone et de l’oxygène sont clairement visibles sur cette nouvelle mesure. Ce résultat confirme donc que les variations observées sur la première abrasion ne sont pas des artefacts de mesure. De plus, ce résultat est conforté par une mesure sur un deuxième échantillon vieilli dans les mêmes conditions et montrant la même différence de composition à la surface de la couche. Il apparaît ici que la concentration en oxygène est plus importante de 5% après vieillissement sur les 5 premiers nanomètres et la concentration en carbone plus faible de 10%. Une analyse fine de la partie du spectre correspondant à la signature du carbone permet d’avancer l’hypothèse d’une rupture des double-liaisons C=O du polymère après irradiation au profit des liaisons simples C-O. L’augmentation de la signature de l’oxygène O1s à la surface de l’échantillon ne serait donc pas induite par

l'oxygène de l'atmosphère (absent lors du vieillissement) mais par une photo-dégradation des liaisons C=O du polymère à la surface de celui-ci et correspondrait au vieillissement intrinsèque de la couche active [Chambon et al., 2008; Kettle et al., 2016a]. Il serait intéressant d'effectuer d'autres analyses à des temps de vieillissement plus longs pour confirmer cette hypothèse.

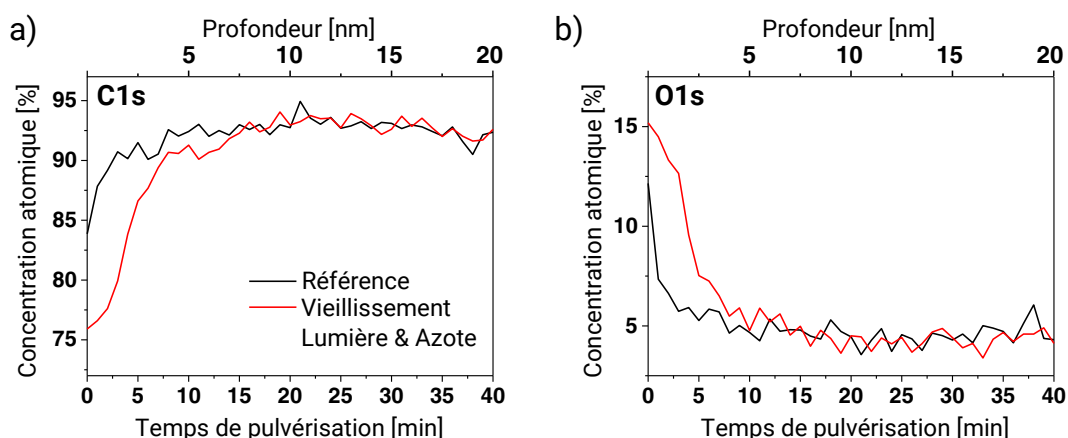


FIGURE 3.10 – Profil XPS des 20 premiers nanomètres de la couche active de référence et vieillie (énergie des clusters: 10keV) pour les liaisons C1s (a) et O1s (b)

En conclusion, le vieillissement intrinsèque en atmosphère inerte et sous illumination, ne semble dégrader que la surface de la couche active sur les premiers 5 nm. Les variations observées sont faibles mais reproductibles sur plusieurs échantillons. Cependant il n'a pas été possible de mesurer à l'aide de cette technique l'interface PEDOT:PSS/couche active à cause la trop forte épaisseur du PEDOT:PSS. La question peut alors se poser de la dégradation de l'interface entre les deux. Des tests de vieillissement dans ces mêmes conditions sont à réaliser pour des photodiodes complètes afin d'observer si les variations observées ont un impact sur les caractéristiques électriques des dispositifs.

Une étude approfondie des dégradations des photodiodes et de leurs cinétiques doit alors être menée. La dégradation de la couche active et la cinétique associée est fortement dépendante de l'encapsulation, de la puissance lumineuse et de l'environnement (avec ou sans eau par exemple). De plus, une statistique sur plusieurs diodes est nécessaire afin d'appréhender au mieux le comportement des photodiodes face au vieillissement. Les paramètres sont à choisir en adéquation avec des cinétiques de vieillissement raisonnables: pas trop rapide pour pouvoir mesurer des variations et pas trop lents pour pouvoir avoir des résultats réguliers.

## 3.2 Étude de la cinétique de dégradation des performances des photodiodes

### 3.2.1 Impact de l'encapsulation

Dans cette partie, les cinétiques de vieillissement des photodiodes selon l'encapsulation et la puissance lumineuse sont étudiées dans des conditions standard de fonctionnement. Le banc de vieillissement utilisé dans cette partie est un équipement développé au sein du laboratoire qui permet de faire vieillir à l'air ambiant et de mesurer simultanément jusqu'à 20 diodes sur une même carte électronique. L'illuminateur, composé d'une matrice de LED rouges vertes et bleues dont le spectre est présenté en figure 3.11, est réglé à une puissance de  $5 \text{ W/m}^2$ . Pour ce vieillissement, 18 diodes sont mesurées en même temps: 9 diodes encapsulées et 9 diodes non encapsulées provenant toutes du même lot de fabrication (c'est à dire dont la solution de mélange polymère/PCBM par exemple est strictement identique). L'encapsulation est réalisée en atmosphère inerte par lamination d'un film barrière de la société 3M des deux côtés de l'empilement. Lors du vieillissement, les photodiodes sont illuminées, une tension de  $-2\text{V}$  est appliquée en continu et une mesure du courant à  $+2\text{V}$ ,  $-2\text{V}$  et  $-5\text{V}$  pour chaque diode est effectuée toutes les 30 minutes. L'atmosphère est non contrôlée (air ambiant) mais l'humidité est mesurée de même que la température de la pièce, qui est réglée à  $20^\circ\text{C}$ .

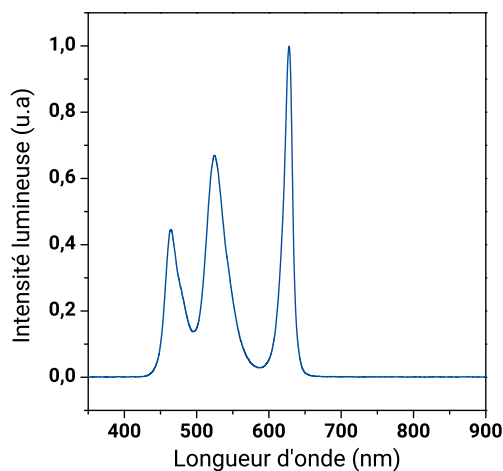


FIGURE 3.11 – Spectre d'émission de l'illuminateur utilisé, réglé à une puissance de  $5\text{W/m}^2$ . Les 3 raies des LED rouges, vertes et bleues sont visibles

La différence de cinétique de dégradation des courants d'illumination et d'obscurité mesurés à  $-2\text{V}$  est visible sur la figure 3.12, pour les photodiodes encapsulées et non encapsulées. Les deux courbes représentent la moyenne entre les 9 diodes mesurées. L'écart type, symbolisé par la zone grisée, indique que les photodiodes se comportent de manière quasi identiques pour un même lot dans chaque condition de vieillissement. En effet, la dispersion de courant est faible: les variations sont au maximum de  $1 \text{ nA}$  pour le courant d'obscurité et de  $25 \text{ nA}$  pour le courant d'illumination.

Il est évident ici que l'encapsulation joue un rôle majeur dans la cinétique de dégradation des photodiodes. Le courant d'illumination à  $-2\text{V}$  de la population encapsulée

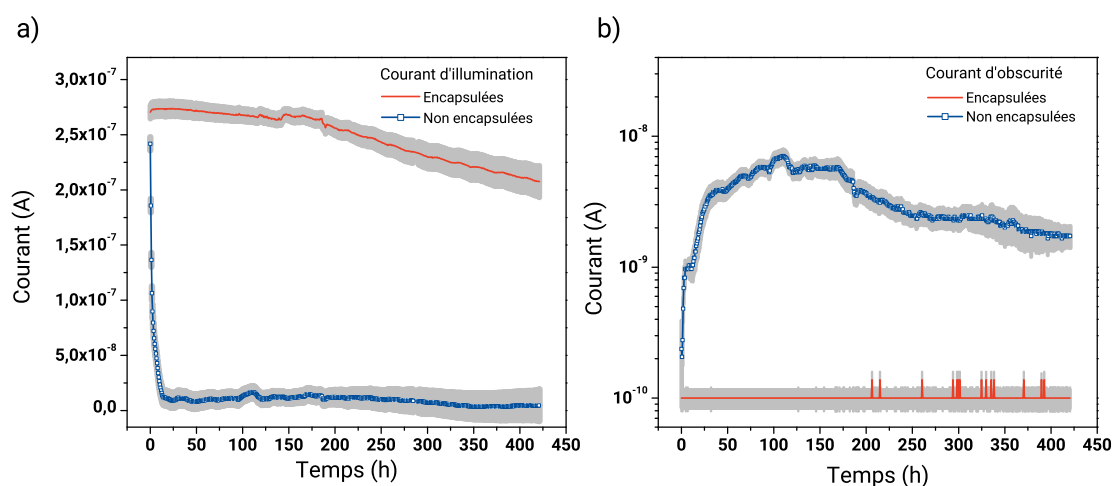


FIGURE 3.12 – Courant à  $-2V$  pour des diodes encapsulées et non encapsulées, d’illumination (a) et d’obscurité (b) au cours du temps de vieillissement à l’air et sous une illumination de  $5W/m^2$

suit une décroissance quasi linéaire pendant 150h de très faible pente (figure 3.12 a.). L’augmentation du courant pendant la période [150-200]h correspond à une élévation de la température de la pièce de quasiment 5 degrés suite à une panne de climatisation. Ensuite une décroissance linéaire de plus forte pente jusqu’à 400h est observée. La question de la qualité de l’encapsulation peut se poser ici: est-ce que la dégradation observée est de type intrinsèque ou est-ce que de l’oxygène par exemple diffuse à travers l’encapsulation.

En comparaison, le courant d’illumination à  $-2V$  des photodiodes non encapsulées subit une très forte dégradation pendant les 15 premières heures, puis se stabilise et oscille autour de  $10^{-8}$  A. La cinétique de diminution du courant d’illumination à  $-2V$  est d’environ  $0,16$  nA/h pour la population encapsulée (en considérant une décroissance linéaire pendant 400h) et de  $14$  nA/h pour la population non encapsulée sur les 20 premières heures de dégradation. Il y a donc approximativement un facteur 100 entre la vitesse de dégradation du courant d’illumination à  $-2V$  des photodiodes encapsulées et non encapsulées.

La décroissance du courant d’illumination peut être due à une diminution de l’absorption optique, à une augmentation des pièges dans la couche active, ou encore à une dégradation des contacts. La seule observation du courant d’illumination à  $-2V$  ne permet pas de valider ces hypothèses. Cependant, il est possible d’incriminer ici l’air ambiant qui est en contact direct avec les matériaux des photodiodes pour la population non encapsulée. En revanche, pour la population encapsulée, il est fortement possible que cet air diffuse vers la couche active et les électrodes, à un taux défini par la barrière encapsulante et les défauts de celle-ci.

Le courant d’obscurité, quant-à lui, reste en dessous de la limite de mesure du banc de vieillissement pour les photodiodes encapsulées (figure 3.12 b.). Pour celles non encapsulées, une augmentation rapide sur les 20 premières heures est observée, puis comme pour

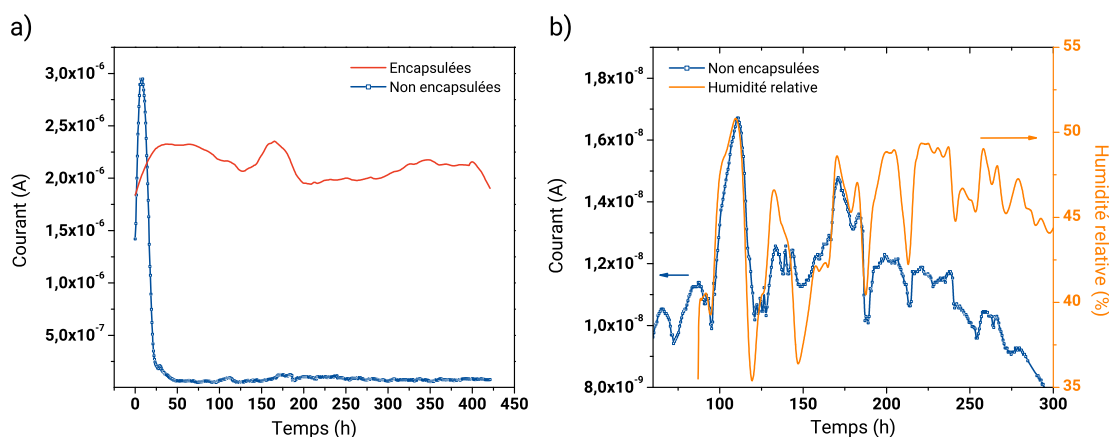


FIGURE 3.13 – Courant à +2V pour des diodes encapsulées et non encapsulées a) et courant d’obscurité à -2V des diodes non encapsulées et humidité relative de l’enceinte b)

le courant d’illumination, une stabilisation s’effectue à 50h autour de 50 nA. La différence de dégradation s’observe donc aussi bien sur le courant d’obscurité que sur le courant d’illumination en régime inverse. La cinétique n’est cependant pas comparable pour les courants d’obscurité, car l’appareil de mesure de ce banc ne permet pas de caractériser avec assez de précision des courants en dessous de 0,5 nA.

L’augmentation du courant d’obscurité pour les photodiodes non encapsulées peut provenir d’une augmentation des pièges recombinants, de fuites plus importantes ou d’un changement de travail de sortie des électrodes. Les légères variations observées sur le courant d’obscurité (-2V et +2V) de la population non encapsulée après dégradation est imputée à la variation d’humidité relative dans l’atmosphère, comme le montre la figure 3.13 b), par la correspondance exacte des variations d’humidité et de courant.

Une hypothèse possible expliquant l’augmentation du courant avec l’humidité serait une hausse du courant ionique dans le PEDOT:PSS [Peckham et al., 2008] lorsque le courant est dépendant des fuites après dégradation. En effet, l’eau qui pénètre dans la structure du PEDOT:PSS augmente les chemins de percolations cationiques dans la matrice de PSS, très hydrophile, et augmente le courant d’ions dans la couche [Stavrinidou et al., 2013]. De plus, l’augmentation de l’humidité relative peut conduire à une diminution de la viscosité du PEDOT:PSS, ce qui contribue d’autant plus à augmenter la mobilité des ions. L’augmentation de la taille des domaines de PSS peut aussi faire varier la conductivité des trous dans la matrice [Rivnay et al., 2016] et ainsi induire une compétition entre le courant ionique et électronique [Wang et al., 2015a]. Une augmentation constante du courant ionique avec l’humidité relative est mesurée dans l’étude de Wang *et al.* sur des barreaux de PEDOT:PSS, ainsi qu’une augmentation de la conductivité des trous à partir de 40% H.R jusqu’à 80% H.R [Wang et al., 2015b]. Ces résultats peuvent donc expliquer l’augmentation du courant inverse dans le noir avec l’humidité. Des mesures de conductivité du PEDOT:PSS et des photodiodes dégradées, en fonction de l’humidité relative seraient à effectuer pour valider ces hypothèses.

Le courant direct à +2V varie sans tendance définie autour de 2,25 A pour la population encapsulée, tandis que pour celle non encapsulée, une forte augmentation suivie d'une large diminution après 6h de vieillissement puis stabilisation à  $8.10^{-7}$  A est observée (figure 3.13 a)). L'augmentation du courant direct peut être due à un dopage de la couche active ou une variation du travail de sortie des électrodes par exemple.

On peut noter que la dégradation des courants inverse d'illumination semble être liée au champ électrique interne à la photodiode. En effet dans les deux cas, la vitesse de dégradation est plus importante pour le courant mesuré à -2V qu'à -5V (figure 3.14). Pour la population encapsulée, la vitesse de dégradation est 3 fois plus importante à -2V qu'à -5V. Pour la population non encapsulée, le facteur est de 2.

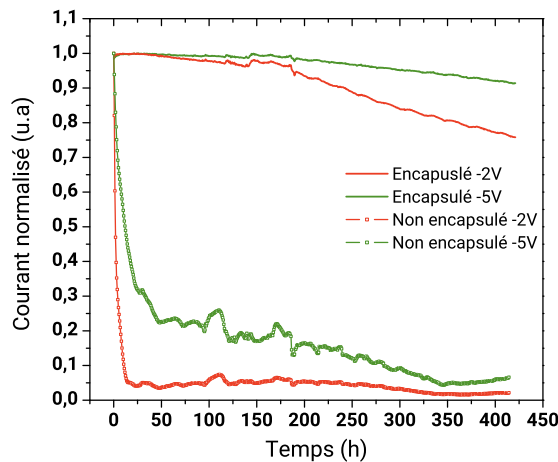


FIGURE 3.14 – Comparaison des courants d'illumination normalisés des mesures du courant à -2V et -5V pour les diodes encapsulées et non encapsulées

Des caractérisations plus fines des photodiodes sont ensuite réalisées pour tenter de préciser les hypothèses concernant les dégradations observées. Deux photodiodes proches de la médiane sont extraites de la population vieillie et sont caractérisées à l'aide de mesures de courant-tension, EQE et de capacité. De plus une mesure d'absorption par spectroscopie UV-Visible est effectuée sur l'empilement complet des deux photodiodes.

### Caractéristique courant-tension

La caractéristique courant-tension pour les deux photodiodes avant et après vieillissement est présentée en figure 3.15. Il est à noter que le banc de mesure utilisé pour les caractérisations avant et après vieillissement a une bien meilleure sensibilité (jusqu'au pico-ampère). Les mesures sont en accord avec les suivis de courant (figures 3.12, 3.13 a) et 3.14). Pour la photodiode encapsulée, on peut observer une diminution du courant d'illumination, une augmentation du courant d'obscurité ajoutées à la dégradation de l'injection. La dégradation des courants en régime inverse est dépendante du champ, comme montré sur la figure 3.14 : à faible tension la dégradation est importante, à forte tension négative, la dégradation est plus faible et la saturation à forte tension est quasiment identique à celle avant vieillissement. Concernant la photodiode non encapsulée, le



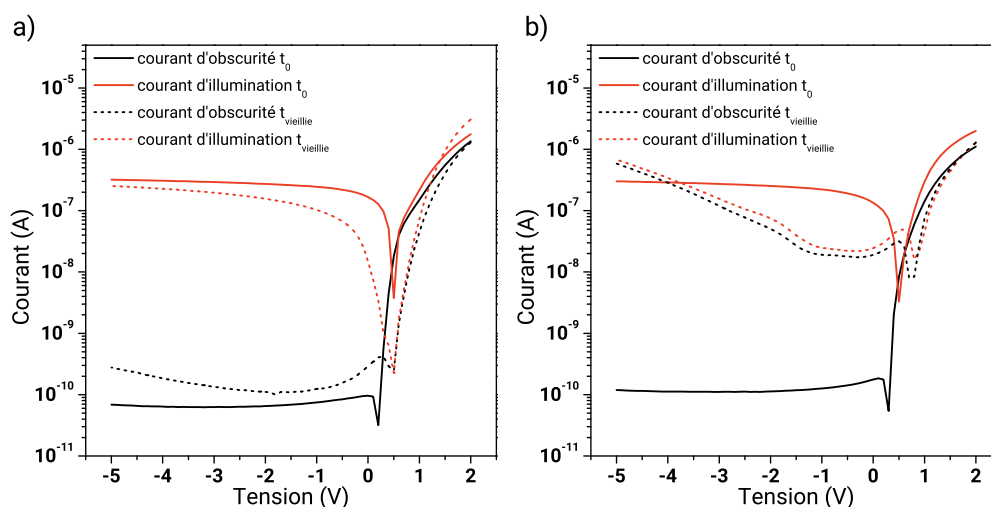


FIGURE 3.15 – Caractéristique courant-tension avant et après vieillissement à l'air pour une photodiode encapsulée a), et non encapsulée b)

photo-courant est quasi inexistant après vieillissement: le courant d'obscurité et le courant d'illumination sont presque égaux. En régime inverse, la photodiode ne possède pas de régime bloqué, le courant croît exponentiellement avec la tension dès -1V. L'effet diode est donc ici complètement dégradé et les fuites dominent le courant en régime inverse.

### Caractéristique EQE

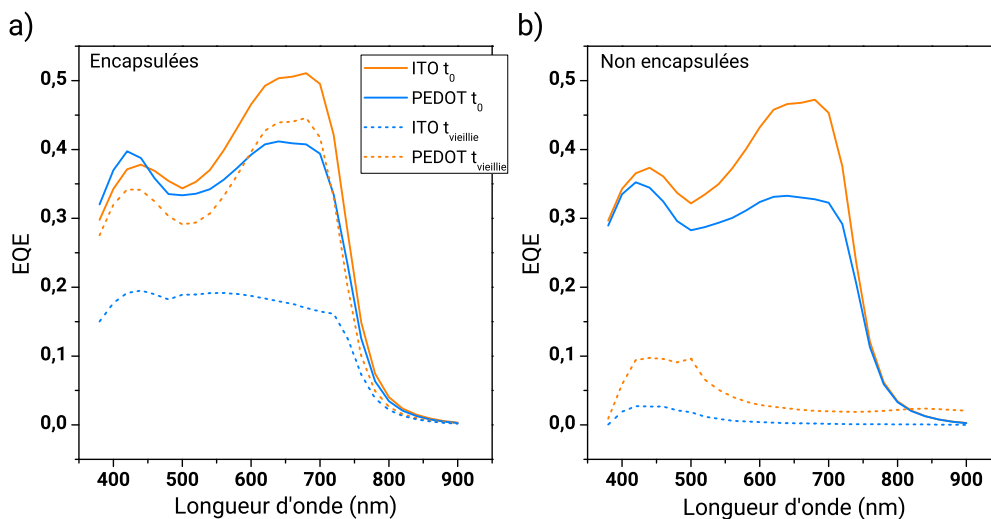


FIGURE 3.16 – Caractéristique EQE à -2V avant et après vieillissement à l'air pour une photodiode encapsulée a), et non encapsulée b)

La caractéristique EQE est effectuée en éclairant la photodiode du côté de l'ITO et du PEDOT:PSS (figure 3.16). De manière cohérente avec les caractéristiques courant-tension, l'EQE à -2V est complètement dégradé pour les photodiodes non encapsulées des deux côtés d'éclairément. Il correspond seulement au courant de fuite très élevé à -2V et

au delà (figure 3.15 b)). Pour les photodiodes encapsulées, l'EQE est légèrement dégradé du côté de l'électrode d'ITO (il passe de 50% à 40% à 680nm) et fortement dégradé du côté de l'électrode de PEDOT:PSS ( de 40% à 15% à 680nm). La collection des charges est donc moins efficace pour un éclairage du côté PEDOT:PSS.

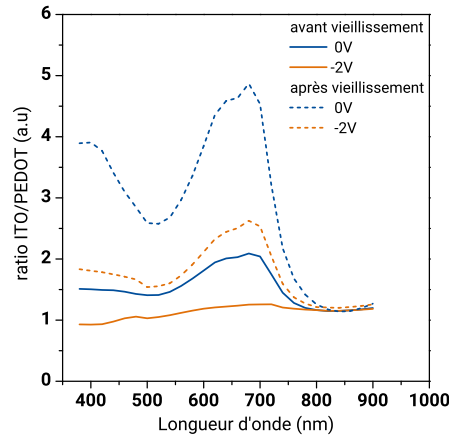


FIGURE 3.17 – Ratio d'EQE entre un éclairage du côté de l'ITO et du côté du PEDOT:PSS pour différentes tensions

L'effet de champ est particulièrement visible si l'on trace le ratio entre l'EQE pour une illumination du côté ITO et PEDOT:PSS à différentes tensions (figure 3.17). Avant vieillissement, une différence de ratio est déjà observable entre la mesure à 0V et -2V. Celui à -2V correspond à la différence d'absorption optique du PEDOT:PSS tandis que celui à 0V présente une valeur plus importante autour de 680nm. Cette différence s'accroît avec le vieillissement et le ratio d'EQE à -2V après vieillissement se rapproche de celui à 0V avant vieillissement. La différence de collection des charges entre l'éclairage côté ITO et PEDOT augmente avec le vieillissement et diminue avec la tension de mesure. Les défauts créés avec le vieillissement induisent donc une forte dépendance en champ électrique des caractéristiques.

### Mesure de capacité en tension

La capacité en fonction de la tension est aussi affectée par le vieillissement. On peut observer une déplétion importante à 0V pour les photodiodes encapsulées après vieillissement (de 0,5nF à 1,5nF). La capacité géométrique est atteinte seulement à -10V. L'effet de champ des défauts créés lors du vieillissement est donc aussi visible sur cette mesure. La caractéristique de la photodiode vieillie non encapsulée est fortement dégradée. L'analyse de cette mesure n'est néanmoins pas poussée plus loin comme les mesures de courant-tension ont montré que l'effet diode était complètement dégradé (figure 3.15 b)).

### Mesure d'absorption de l'empilement

La différence d'absorption optique est nette entre les photodiodes encapsulées et non encapsulées. Le spectre de ces dernières est principalement dégradé au niveau du pic à

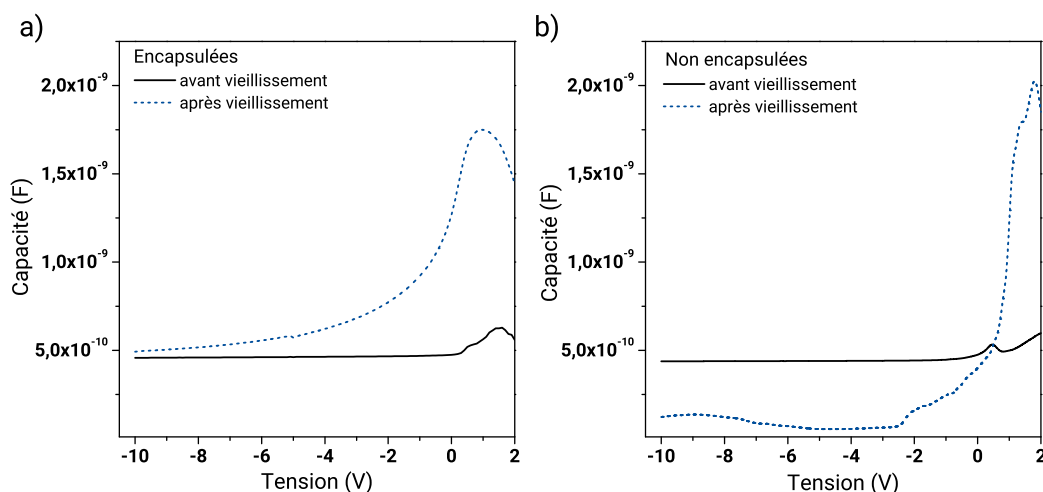


FIGURE 3.18 – Mesure de capacité en fonction de la tension, pour une fréquence d’oscillation de 100Hz dans le noir pour les photodiodes encapsulées a), et non encapsulées b) avant et après vieillissement

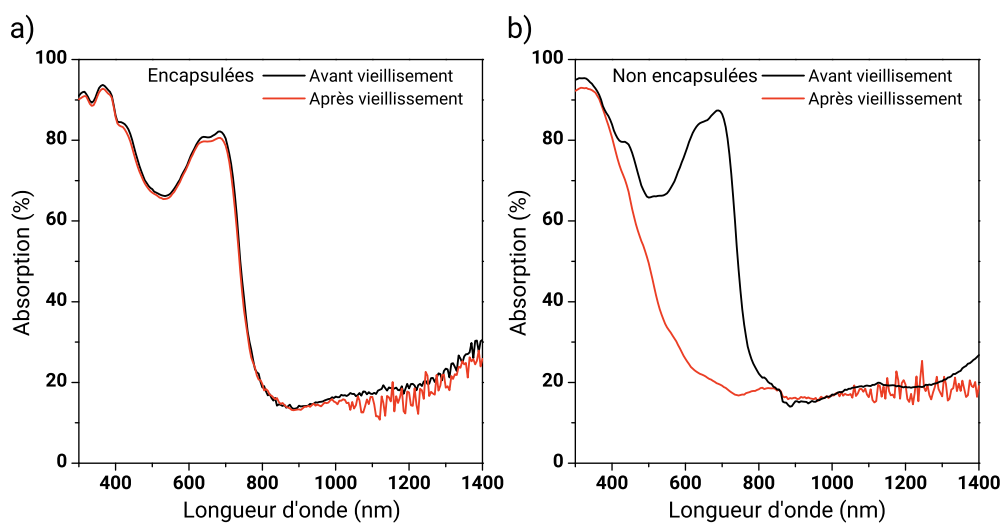


FIGURE 3.19 – Mesure d’absorption de l’empilement focalisé sur la surface active, pour une photodiode encapsulée (a) et non encapsulée (b) avant et après vieillissement

700nm. Ce changement est d’ailleurs visible à l’œil nu sur la couleur des photodiodes qui ont un aspect jauni par rapport à leur couleur bleu-vert foncé d’origine (figure 3.20). L’absorption des photodiodes encapsulées est, quant à elle, difficilement perceptible. En effet la diminution de 1,5% à 680nm est à peine au dessus de l’erreur de mesure de 1%, en considérant la précision de mesure du spectromètre et la variabilité selon la le point de focalisation du spot lumineux. Il est possible d’avancer, d’après les études matériaux de la partie, que la couche active des photodiodes non encapsulées est photo-oxydée.

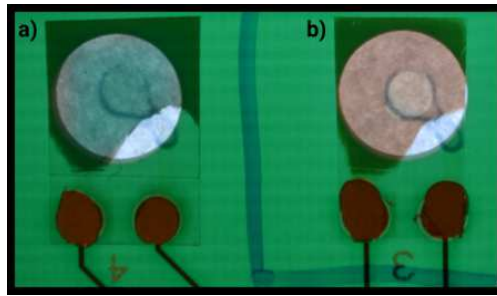


FIGURE 3.20 – Photo de deux photodiodes vieilles: encapsulée a) et non encapsulée b)

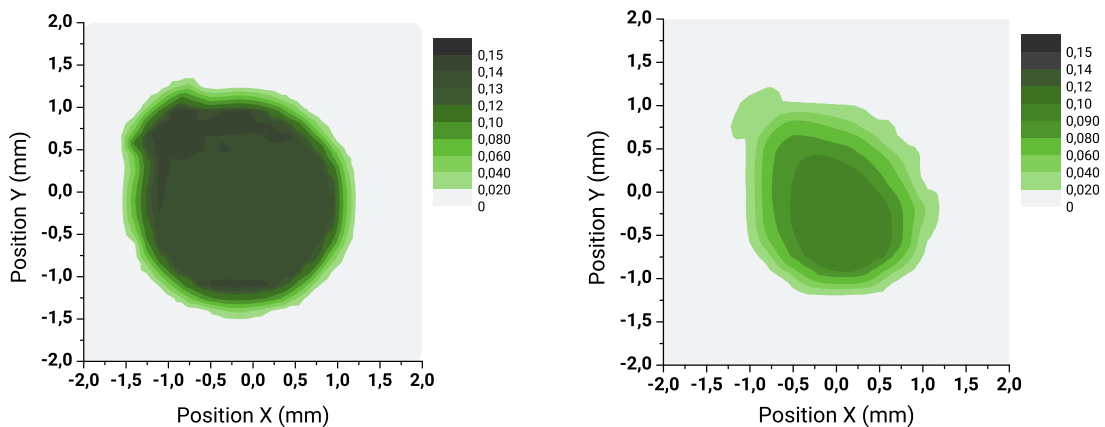


FIGURE 3.21 – Spotscan d’une photodiode encapsulée, avant (a) et après (b) vieillissement à l’air et sous illumination

### Analyse et hypothèses

La population des photodiodes non encapsulées subit une dégradation conséquente de l’absorption optique et notamment du pic correspondant à la liaison  $\pi - \pi^*$  du PBDTTT-C (figure 3.19 b)). L’analyse matériaux précédente de la partie 3.1.2 (page 3.1.2), permet d’avancer que la couche active a été détériorée par photo-oxydation, due à la combinaison de l’oxygène et de l’eau présents dans l’atmosphère et de lumière. Cette perte d’absorption peut être en partie responsable de la dégradation du courant d’illumination et donc de l’EQE. En effet, une diminution de l’absorption optique entraîne une diminution de la génération de paires électron-trous dans la couche active et donc du photo-courant. La dégradation des performances électriques ne peut s’expliquer seulement de manière optique. Tout d’abord la différence mesurée de 1.5% sur l’absorption optique de l’empilement des photodiodes encapsulées (figure 3.19 a)) ne permet pas d’expliquer la dégradation du photo-courant, sa dépendance en champ de même que l’augmentation de la capacité à 0V . Pour les photodiodes non encapsulées lors du vieillissement, une baisse de 95% du photo-courant est mesurée après 15h de vieillissement (figure 3.12 a), page 83). D’après la figure 3.4 (page 75) de l’analyse matériaux précédente, au bout de 15h, l’absorption optique n’a baissé que de 25% ce qui n’est pas suffisant pour faire décroître de 95% le photo-courant . La photo-oxydation entraîne probablement une dégradation des performances électriques et un changement radical de la structure électronique de la

couche active (niveaux énergétiques et densité d'états par exemple). Une différence de cinétique semble donc apparaître entre les dégradations optiques et mesurées à l'aide des techniques matériaux et les mesures électriques.

La détérioration de l'effet diode en régime inverse est associée à l'apparition d'un courant de fuite important dans le noir, qui peut être expliquée par une dégradation de la barrière énergétique d'une des électrodes [Keivanidis et al., 2009], due par exemple à une variation de la structure du PEDOT:PSS (morphologie ou épaisseur) [Friedel et al., 2009] ou à l'adsorption d'oxygène par le ZnO [Manor et al., 2011]. Ces hypothèses sont en accord avec l'augmentation du  $V_{oc}$  qui peut indiquer une diminution du travail de sortie de la cathode. Le  $V_{oc}$  maximum est obtenu d'après la bande interdite électrique entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur [Koster et al., 2005a] mais peut aussi être influencé par la cathode lorsque les contacts ne sont plus ohmiques [Mihaietchi et al., 2003].

L'augmentation du courant de fuite peut aussi provenir de la photo-oxydation de la couche active lors du vieillissement qui entraîne une diminution de son épaisseur [Tournebize et al., 2013] et qui contribue à l'augmentation du courant d'obscurité [Jahnel et al., 2015]. La diminution de l'épaisseur induit une probabilité plus importante de trous de conduction de charges depuis l'ITO vers le PEDOT:PSS par exemple.

Concernant le vieillissement de la population encapsulée, il n'est pas possible d'avancer que la couche active a été photo-oxydée. En effet, les mesures d'absorption optique ainsi que les résultats de la partie précédente ne permettent pas de mettre en évidence une photo-oxydation de la couche active lorsqu'elle est encapsulée puis vieillie à l'air et sous lumière. On observe malgré tout que les caractéristiques électriques se dégradent. La diminution du photo-courant et de l'EQE à -2V trouvent donc leur origine dans un phénomène différent de la seule baisse d'absorption optique. Il a été observé que la cinétique de dégradation était dépendante du champ électrique appliqué lors de la mesure: sous illumination, plus la tension de polarisation est élevée, plus la vitesse de diminution du photo-courant est faible (figure 3.14). L'effet de champ est aussi visible sur le ratio d'EQE entre les côtés d'éclairement des deux électrodes après vieillissement (figure 3.17): à 700nm par exemple, à 0V le ratio atteint une valeur de 5 tandis qu'à -2V sa valeur est de 2,5. Cette augmentation du ratio a été expliquée dans le chapitre 1 (sous section 1.2.5) par une augmentation de la densité de pièges accepteurs dans la couche active. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de Street *et al.* qui mentionnent une diminution du courant de court-circuit de cellules solaires encapsulées placées sous air et lumière [Street et al., 2012] et l'interprètent par une augmentation de la densité de pièges dans la couche active. La nature, la densité ainsi que la position énergétique des ces pièges n'est pas explicitée dans leurs travaux.

Sur cette même population encapsulée, le courant d'obscurité après vieillissement est légèrement dégradé et les fuites suivent aussi une loi exponentielle pour des tensions inférieures à -2V (figure 3.15 a)). L'augmentation globale peut provenir des pièges: un transport de charges de type tunnel assisté par pièges de ces défauts vers les bandes de

---

transport peut expliquer la dépendance exponentielle [Bouthinon et al., 2015]. De plus, ces pièges pourraient contribuer à augmenter la déplétion de la capacité, s'ils sont proches de la HOMO du polymère [Bouthinon, 2014].

Cette partie met donc en évidence l'importance de l'encapsulation dans la cinétique de dégradation des photodiodes sous air et sous lumière, qui permet de ralentir d'un facteur 100 la vitesse d'altération des performances. La dégradation des performances électriques semble être aussi fortement dépendante du champ électrique interne à la photodiode. Il a de plus été montré que la simple variation d'absorption optique ne suffisait pas à expliquer les détériorations du photo-courant pour les deux populations de dispositifs. Le vieillissement induit donc très probablement des pièges dans la structure, mais l'origine, la nature et la densité de ces pièges restent à ce stade indéterminés. Il est possible que ces pièges soient à l'origine d'un changement du transport des charges comme l'apparition d'un transport par effet tunnel. De plus, il est nécessaire de déterminer si ces pièges trouvent leur origine dans l'atmosphère ambiante qui diffuse à travers l'encapsulation, dans l'interface avec les contacts, ou encore dans l'oxygène inclus dans la photodiode pendant la fabrication (à l'air). Il est possible d'affirmer que la population non encapsulée subit une photo-oxydation, mais il n'est pas possible de déterminer si la dégradation subie est due seulement à l'oxygène de l'air, ou aussi à l'eau. Il n'est pas non plus possible d'énoncer à ce stade si la dégradation des photodiodes a lieu seulement au niveau de la couche active ou si les électrodes sont elles aussi détériorées. Enfin, il serait aussi primordial de décorrélérer l'impact du stress électrique et de la lumière dans la dégradation des performances observées.

### 3.2.2 Impact de la puissance lumineuse

#### Spectre restreint

Dans cette partie, plusieurs vieillissements sont effectués en illuminant une photodiode sous tension à l'aide d'un laser Nd-YAG dont on fait varier l'énergie, afin de pouvoir établir que la dégradation des performances est liée à la puissance lumineuse et plus précisément à l'énergie absorbée par la photodiode comme précisé dans le chapitre 2 (section 2.3.1, page 58). Deux vieillissements sont effectués pour deux énergies lumineuses incidentes différentes sur des photodiodes encapsulées à l'air. Ce laser est nano-pulsé, c'est à dire qu'il génère des pulses lumineux à une cadence de 100Hz, pour une durée d'illumination de 1ns par pulse. La longueur d'onde doublée du laser, de 532nm, est bien absorbée par le polymère (d'après le spectre d'absorption du polymère par exemple: figure 3.19, page 88).

Le premier vieillissement a été effectué en intercalant une densité optique de 0.5 entre la sortie du laser et la photodiode, c'est à dire que seulement 30% du flux lumineux émis est finalement transmis en sortie de la densité optique. L'énergie en sortie du laser est mesurée continuellement au cours du temps. Au début de la mesure, il possède une énergie de 66  $\mu\text{J}$  et décroît en puissance jusqu'à 50  $\mu\text{J}$  à la fin du vieillissement. L'énergie transmise, après passage par la densité optique, varie alors de 19,8  $\mu\text{J}$  à 15  $\mu\text{J}$  au cours du

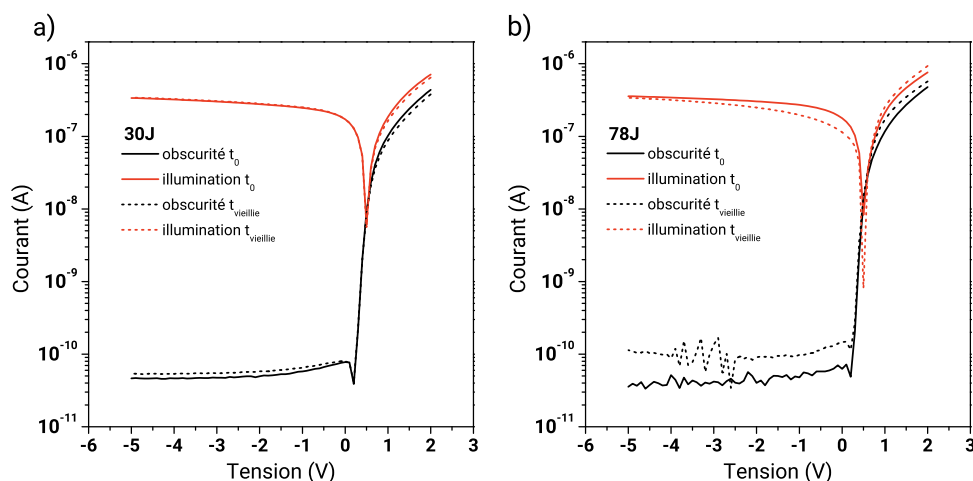


FIGURE 3.22 – Caractéristique courant tension avant et après vieillissement pour les deux énergies de laser

temps. La durée de la mesure est de 8h et les diodes sont caractérisées avant et après par des I(V), des EQE et des mesures de capacité. L'énergie totale reçue par la photodiode au cours du vieillissement est de 30J.

Le deuxième vieillissement a été effectué dans les mêmes conditions, en enlevant la densité optique afin de pouvoir profiter de l'énergie maximale du laser. Au début du vieillissement l'énergie mesurée en sortie du laser est de  $66 \mu\text{J}$  et passe à  $49 \mu$  à la fin de la mesure. La durée du vieillissement est identique et l'énergie totale reçue par la photodiode est de 78J. Dans les deux cas le suivi des courants au cours du vieillissement est effectué mais en raison du caractère nano-pulsé de la source d'illumination, ces mesures ne sont pas exploitables. De plus des courants transitoires perturbent la mesure et semblent indiquer une augmentation du photo-courant au cours du temps, ce qui d'après la figure 3.22 de la caractéristique courant-tension avant et après vieillissement n'est pas le cas.

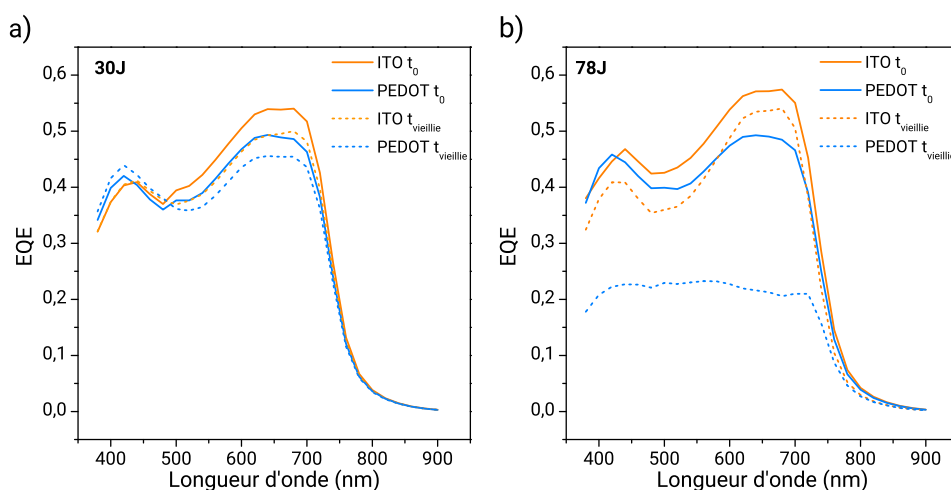


FIGURE 3.23 – Caractéristique EQE à -2V avant et après vieillissement pour les deux énergies de laser

Pour le vieillissement avec une densité optique de 0.5 et correspondant à une énergie totale absorbée par la photodiode de 30J, aucune dégradation n'est à noter pour l'I(V) (figure 3.22), ainsi que pour la capacité (figure 3.24). Seule une légère dégradation de l'EQE à -2V de 7% est observable pour les deux cotés d'éclairement (figure 3.23). En ce qui concerne la mesure correspondant à 78J d'énergie absorbée, une légère augmentation du courant d'obscurité, une forte diminution de l'EQE à -2V pour l'éclairement du côté de l'électrode de PEDOT ainsi qu'une augmentation de la capacité à 0V sont visibles. Aucune dégradation de l'absorption optique n'apparaît cependant au cours de la mesure et ne peut donc pas expliquer la diminution du courant d'illumination et de l'EQE. Ces résultats sont identiques à ceux observés pour le vieillissement précédent pour les photodiodes encapsulées (figures 3.15, 3.16, 3.18, 3.19, page 88).

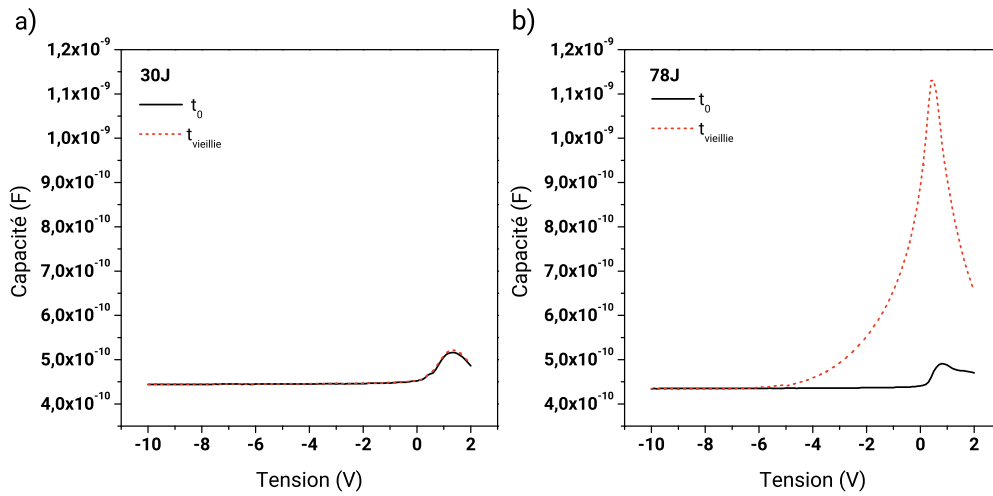


FIGURE 3.24 – Mesure de capacité en fonction de la tension, à 100Hz avant et après vieillissement pour les deux puissances de laser

À temps égaux, les dégradations sont inégales pour les deux puissances lumineuses. Ceci est cohérent avec les études matériaux de la section précédente (figure 3.4, page 75). Cependant ici, comme pour le vieillissement V1 des photodiodes encapsulées et non encapsulées (partie 3.2.1, page 82), aucune dégradation du spectre optique n'est mesurée. Des mécanismes similaires semblent donc être la cause de la dégradation des performances. D'après les deux vieillissements effectués ici pour deux puissances lumineuses incidentes, l'accélération de la dégradation provient de l'énergie reçue par la photodiode, et ce indépendamment du temps de vieillissement. De plus, le faisceau lumineux incident n'a pas forcément besoin d'être étendu à tout le spectre visible, et une longueur d'onde monochromatique, incluse dans le spectre d'absorption de la couche active, suffit à dégrader les performances des photodiodes. Afin d'étudier la dépendance en longueur d'onde de la dégradation des photodiodes, il aurait aussi pu être intéressant de tester le même vieillissement à une longueur d'onde non absorbée par le polymère, comme l'émission initiale du laser à 1064nm. Ces travaux n'ont pas été effectués par faute de temps.



### Spectre étendu

Dans le but de vérifier que l'énergie reçue par la photodiode est bien source d'accélération de la dégradation des performances au cours du temps, un vieillissement sous flux lumineux blanc (spectre d'une lampe Xénon) à deux puissances lumineuses différentes a été effectué. Ce test permet d'obtenir le suivi du courant d'illumination d'une photodiode au cours du temps selon la puissance lumineuse incidente, ce qui n'a pas été possible avec le vieillissement précédent. Le résultat est présenté en figure 3.25 a).

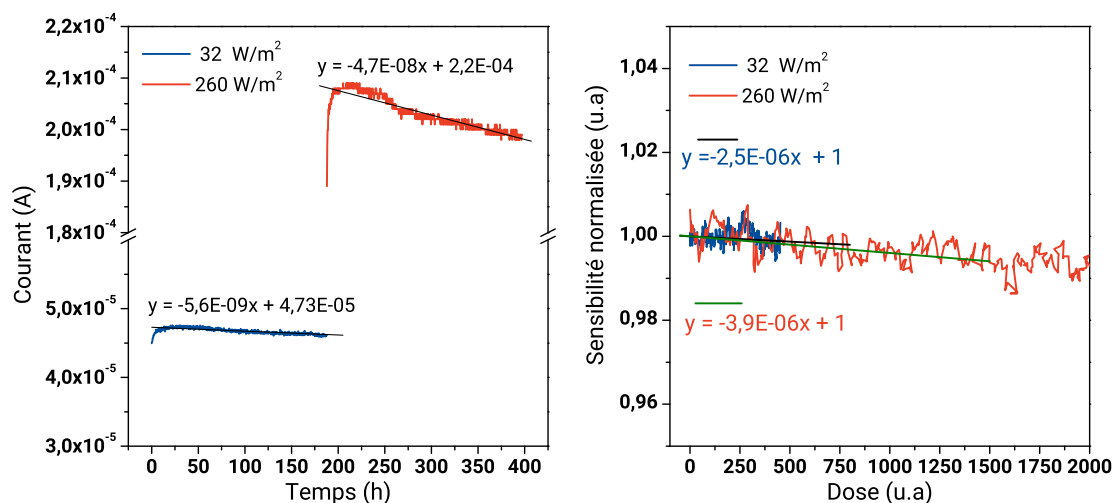


FIGURE 3.25 – a) Suivi du courant à -2V au cours du temps pour une puissance incidente de 33 W/m² et 260 W/m². b) Sensibilité normalisée correspondante. Pour chaque courbe un ajustement linéaire est effectué

La puissance lumineuse incidente est mesurée à l'aide d'une photodiode silicium calibrée. Au début du vieillissement la puissance de la lampe est réglée à 34 W/m² et suit une légère baisse linéaire jusqu'à 33 W/m² au bout de 200h. À cet instant, la lampe est réglée à 260 W/m². Cette puissance décroît au cours du temps et est mesurée à 257 W/m² au bout de 200h supplémentaires de vieillissement.

En accord avec la partie précédente, plus la puissance lumineuse est importante, plus la dégradation du photo-courant l'est aussi. Le résultat majeur de ce vieillissement est la dépendance proportionnelle de la vitesse de dégradation de la sensibilité avec la puissance lumineuse. En effet, il y a un rapport de 8 entre les deux puissances et un rapport égal entre les deux pentes de dégradation du photo-courant. Lorsque la dégradation est tracée non plus en fonction du temps écoulé mais de l'énergie reçue par la photodiode, la vitesse de dégradation est alors équivalente pour les deux vieillissement (figure 3.25 b)). En effet une pente de  $2,5 \mu\text{A}/(\text{W}\cdot\text{J})$  et  $4 \mu\text{A}/(\text{W}\cdot\text{J})$  est obtenue pour le vieillissement à 33 et 256 W/m² respectivement. Dans cette situation la vitesse de dégradation est donc proportionnelle à l'énergie absorbée.

Pour cette étude, les caractéristiques électriques après vieillissement sont similaires à celles observées pour le vieillissement V1 des diodes encapsulées à l'air (partie 3.2.1, page

---

82): une baisse de quelques pourcents de l'EQE à -2V pour l'éclairement du côté ITO, une baisse de 20% de l'EQE pour l'éclairement du côté PEDOT et une augmentation d'une décade de la capacité à 0V. De la même manière que pour les photodiodes encapsulées vieilles à l'air et sous lumière, aucune variation de l'absorption optique n'est visible. L'hypothèse principale concernant l'origine de ces dégradations est une augmentation de la densité de pièges dans la couche active. Nous y reviendrons dans le chapitre 4, afin de valider cette hypothèse.

Il a été possible dans cette partie, de mettre en évidence l'importance du flux lumineux dans la vitesse de dégradation des performances électriques des photodiodes. Plus précisément, il a été montré que l'énergie lumineuse absorbée est directement proportionnelle à la vitesse de dégradation du photo-courant avec le temps. Les études ont cependant été réalisées sur des composants encapsulés. Il n'est donc toujours pas possible de déterminer si les dégradations observées sont de caractères intrinsèques (dues à l'oxygène piégé dans la structure par exemple), ou extrinsèques et dans ce cas il conviendrait de déterminer l'impact de la barrière encapsulante sur la vitesse de dégradation.

### 3.3 Définition du plan d'expérience

Il a été étudié dans le chapitre 2 bibliographique que les facteurs de dégradation des cellules solaires étaient nombreux. Ces facteurs peuvent être d'origine intrinsèque et extrinsèque; provenir des interfaces et électrodes; et qu'il existe plusieurs facteurs d'accélération. Pour les matériaux utilisés dans cette étude et plus précisément pour les photodiodes peu d'études existent. Des vieillissements préliminaires ont alors été effectués dans ce chapitre. Tout d'abord il a été mis en évidence que la couche active est photo-oxydée lorsqu'elle est placée simultanément sous illumination et à l'air ambiant. Des vieillissements de photodiodes complètes ont permis d'observer que ces deux paramètres, lumière et air ambiant, semblent aussi être des facteurs déterminant de dégradation des caractéristiques électriques. Il a été possible d'observer une dégradation chimique de la couche active sensiblement différente lorsque seulement de la vapeur d'eau ou seulement de l'oxygène est présent dans l'atmosphère, de même que lorsque la couche active est placée en atmosphère inerte et sous illumination. Cependant, il n'est pas possible à ce stade de différencier la contribution de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou de la lumière sur les dispositifs de manière électrique.

Plusieurs facteurs d'accélération ont ensuite été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de vieillissement pour pouvoir analyser les dégradations. L'encapsulation est le premier facteur. En accord avec certaines études de la littérature, des photodiodes encapsulées se dégradent environ 100 fois plus lentement que sans encapsulation, et de plus les caractérisations matériaux n'indiquent aucune variation chimique de la couche active lorsqu'elle est encapsulée. Se limiter à des caractérisations matériaux ne permet donc pas d'expliquer et d'analyser finement le vieillissement. Cependant selon la qualité de l'encapsulation, la diffusion d'espèces gazeuses à travers cette barrière sera plus ou moins rapide. L'analyse du vieillissement de photodiodes encapsulées se rapporte ainsi plus à l'examen de la qualité de cette encapsulation plutôt qu'à l'étude réelle des dé-

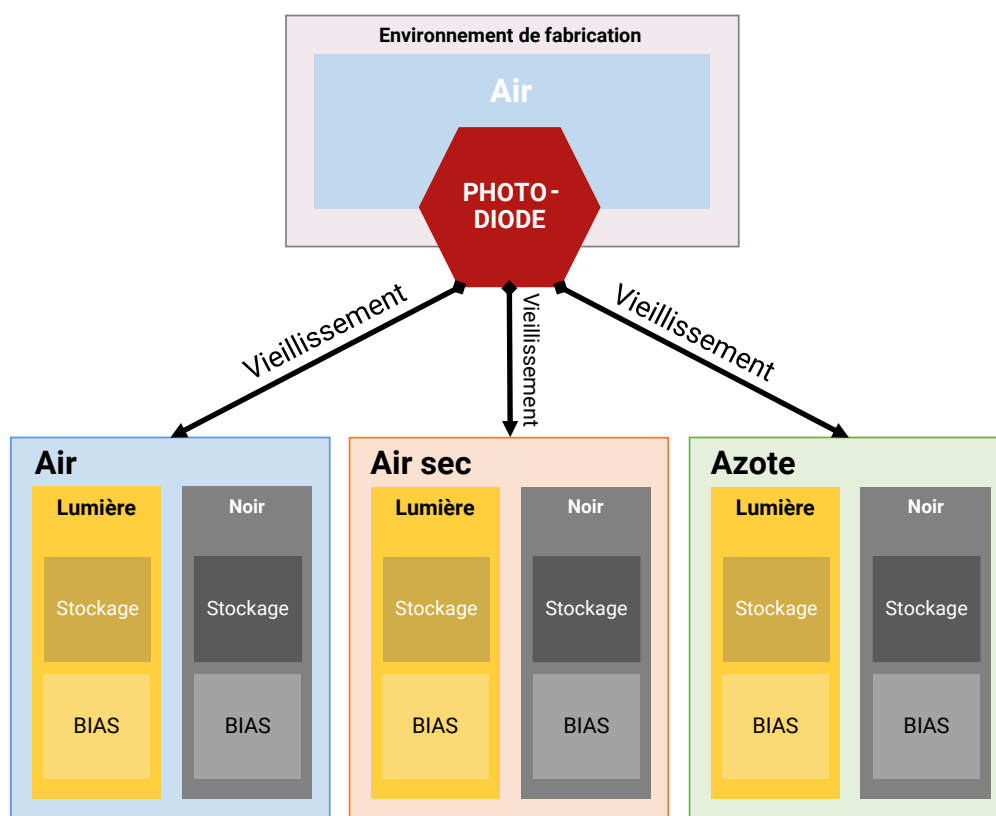


FIGURE 3.26 – Schéma du plan de vieillissement suivi

gradations. Le deuxième facteur cinétique étudié a été le flux lumineux: à forte intensité lumineuse, la dégradation est plus rapide qu'à faible intensité.

Ainsi ces premières études permettent de restreindre le spectre d'analyse à des photodiodes non encapsulées, afin d'obtenir la dégradation directe des matériaux, et sous un flux lumineux blanc de quelques watts pour permettre d'analyser les dégradations dans des temps raisonnables.

Il est de plus nécessaire de pouvoir dissocier l'impact des principaux facteurs environnementaux et des conditions d'utilisation sur la stabilité des photodiodes. Dans ce but, il est indispensable de pouvoir effectuer des mesures faisant intervenir le moins de variables de dégradation possibles. Il est alors proposé pour la suite de ce manuscrit d'étudier l'impact des conditions de fonctionnement des photodiodes organiques sur leur caractéristiques électriques et de mettre en évidence les mécanismes de dégradations associés.

Des études dans différentes situations sont nécessaires à la compréhension des mécanismes de dégradation. Un plan de vieillissement, présenté sur la figure 3.26, a été réalisé. Il permet de dissocier chaque facteur intervenant dans la dégradation. L'étude en atmosphère inerte permet d'étudier les mécanismes de dégradations intrinsèques et d'obtenir une référence pour les vieillissements suivants. En les comparant aux mesures sous atmosphère ambiante sans eau et sous atmosphère ambiante, il est alors possible de dissocier l'impact de l'oxygène et de l'eau combinés ou non sur la stabilité des dispositifs. Pour chaque condition, une mesure dans le noir et une référence non stressée électrique-

ment sont effectuées dans le but de dissocier l'effet de la lumière et de la tension dans la dégradation des photodiodes. Une fabrication sous atmosphère inerte est enfin réalisée afin de déterminer l'impact de la fabrication à l'air sur la stabilité.

Dans le but de pouvoir réaliser ces différents vieillissements, un banc de mesure spécifique a été développé au cours de cette thèse. En effet, le banc de mesure utilisé dans l'étude présentée précédemment, ne permet pas l'utilisation de plusieurs atmosphères. De plus, la mesure des courants d'obscurité in-situ est limitée à quelques dixièmes de nano-ampères et donc peu précise pour mesurer des faibles courants d'obscurité. Enfin la reproductibilité du vieillissement a pu être vérifiée dans l'étude précédente. Il n'est donc pas forcément nécessaire de faire vieillir une vingtaine de photodiodes à la fois pour pouvoir étudier leurs dégradations.

### 3.4 Conception du banc de vieillissement

Nous rappelons que l'objectif est de mettre en évidence les mécanismes de dégradation des photodiodes organiques au cours du temps, en fonction des conditions d'utilisation de celles-ci afin d'améliorer la compréhension des dispositifs. Suivre l'évolution des caractéristiques électriques, et donc des figures de mérite des photodiodes est ainsi un bon moyen pour avoir accès aux mécanismes de vieillissement du composant. L'évolution de la caractéristique courant-tension sous lumière et sous obscurité permet notamment d'avoir accès à la variation du photo-courant, de la sensibilité, de la collection et de l'injection des charges dans la structure ou encore des fuites en régime inverse. Un banc de vieillissement a ainsi été conçu et réalisé afin d'étudier les mécanismes de dégradations des photodiodes en fonctionnement et de dissocier les dégradations extrinsèques des altérations intrinsèques notamment.

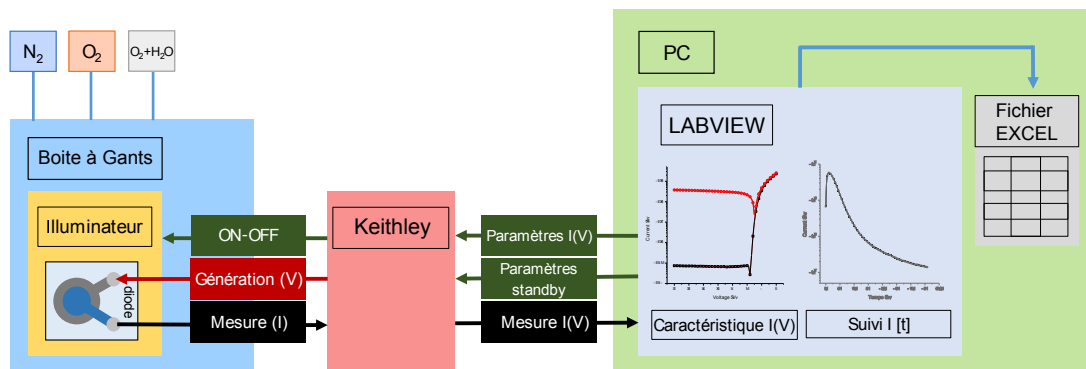


FIGURE 3.27 – Schéma descriptif du banc de vieillissement

Ce banc est composé de quatre parties: la première partie pneumatique permet de réguler l'atmosphère d'utilisation des photodiodes, la deuxième partie assure l'éclairage des dispositifs et l'opacité vis à vis de l'extérieur, une troisième partie constitue la sollicitation électrique des dispositifs, l'acquisition des mesures de courant tension et enfin la quatrième partie est celle de l'interface utilisateur-machine.

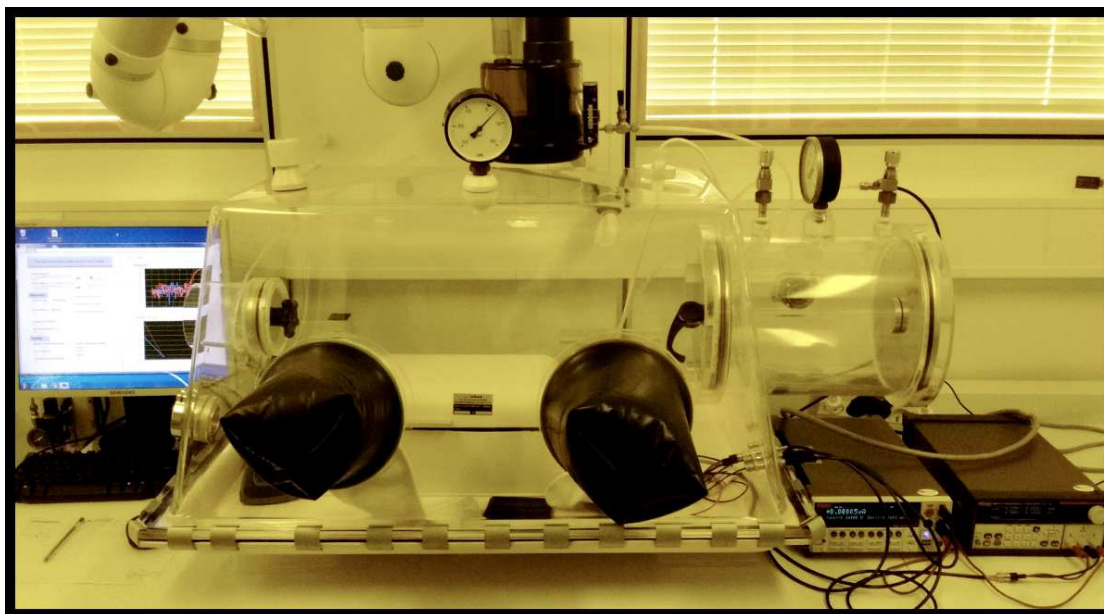


FIGURE 3.28 – Banc de vieillissement conçu avec de gauche à droite: l'ordinateur avec le logiciel développé, la boîte à gant qui inclue la boîte métallique où les diodes sont mesurées, les *keithley* qui pilotent l'illuminateur et les mesures de courant tension

### 3.4.1 Composition et description du banc de vieillissement

La première partie pneumatique est plus précisément composée d'une boîte à gants, qui isole les composants à l'intérieur d'une atmosphère régulée. Cette atmosphère peut être sélectionnée entre plusieurs gaz: azote, air sec comportant moins d'1% d'H<sub>2</sub>O, et air ambiant.

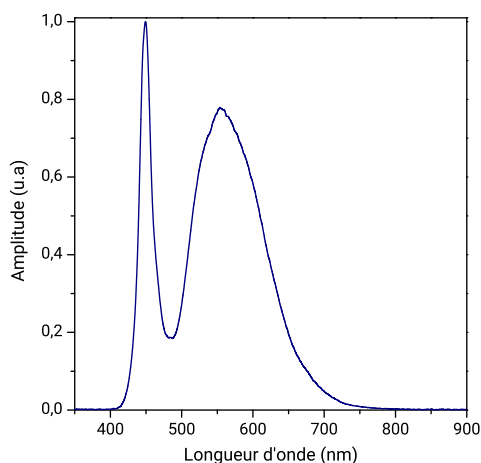


FIGURE 3.29 – Spectre normalisé d'émission de l'illuminateur, pics d'intensités à  $\lambda=450\text{nm}$  &  $550\text{nm}$

La deuxième partie est composée d'un module permettant d'isoler la photodiode en fonctionnement de possible pollution lumineuse extérieure. Lors de la phase d'illumina-

---

tion ou de la phase sous obscurité, la photodiode ne perçoit ainsi aucune lumière parasite. Pour la phase d'éclairement, le système a été équipé d'un illuminateur plan à LEDs. Celui-ci diffuse une lumière blanche d'une puissance pouvant varier de 0.2 à 7.75W/m<sup>2</sup> et en spectre blanc (FIGURE 3.29) qui correspond à celui d'une émission de LED bleue InGaN combinée à celle d'un luminophore YAG:Ce jaune.

La troisième partie est constituée de micro-manipulateurs à pointes en contact avec la photodiode, d'un générateur de tension (KEITHLEY 2200) et d'un source-mètre (KEITHLEY 2401). Ces deux instruments sont pilotés par ordinateur à l'aide du protocole GPIB (General Purpose Interface Bus). La source de tension permet de piloter l'illuminateur et ainsi d'éclairer ou non la photodiode selon différentes séquences. Il est aussi possible de modifier l'intensité lumineuse incidente en modulant la tension délivrée aux bornes de l'illuminateur. Le source-mètre est utilisé pour générer une tension aux bornes de la photodiode, mesurer le courant correspondant qui traverse le composant et retransmettre la valeur obtenue à l'ordinateur. Il est entièrement configurable, comme notamment le temps d'intégration ou la gamme de précision des mesures.

La dernière partie concerne l'interface utilisateur-machine. Elle a été réalisée à l'aide du logiciel de programmation LABVIEW et a ensuite été compilée en un exécutable pour une plus grande portabilité entre machines. La recette de mesure est envoyée par le programme au générateur de tension et au source-mètre à l'aide du protocole GPIB. Cette interface est présentée en FIGURE 3.30. Les deux parties sont: la configuration de la mesure et la configuration de la période entre deux mesures appelée «standby».

Les différents paramètres à renseigner avant de lancer une mesure sont:

Partie «Mesure»:

- le chemin d'écriture des fichiers de sortie de la mesure
- la tension minimum, maximum, le pas en tension et le temps d'attente entre chaque point de mesure
- le temps d'attente avant la mesure sous obscurité et sous lumière
- la puissance d'illumination, comprise entre 0 et 10 (0 pour l'illuminateur éteint et 10 pour la puissance maximale d'illumination)
- Vitesse et gamme de précision de la mesure: Cette vitesse de mesure correspond en fait à un temps d'intégration: «NPLC» pour Number of Power Line Cycles. C'est le temps pour lequel un signal entrant va être intégré pour obtenir une seule mesure. Il est utile d'augmenter ce temps pour réduire le bruit lorsqu'il tend à être périodique, comme par exemple pour une pollution par le signal 50Hz de l'alimentation secteur

Partie «Standby» : correspond au temps qui sépare deux mesures complètes de courant-tension

- temps d'attente entre deux mesures
- tension à délivrer aux bornes de la photodiode
- puissance lumineuse

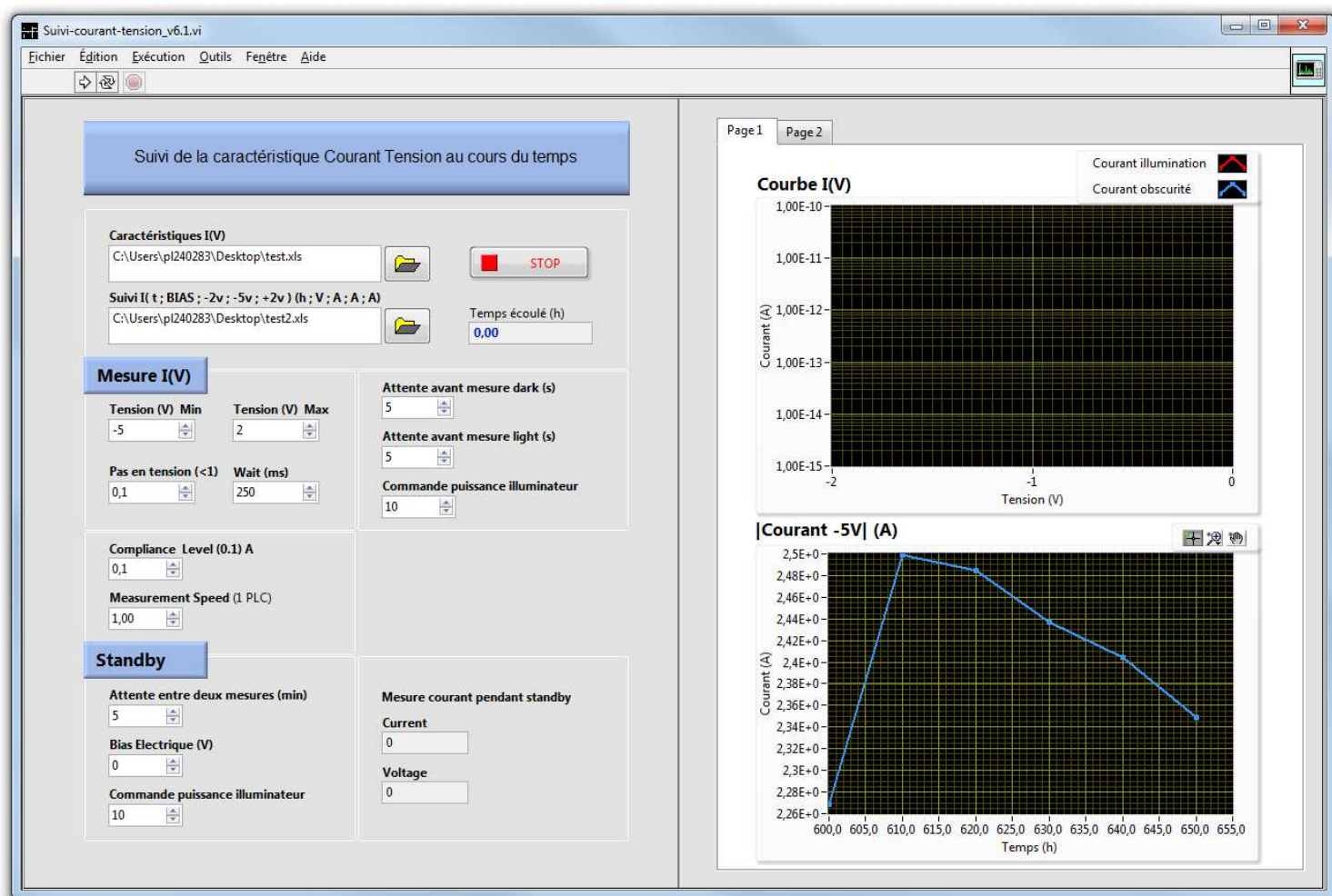


FIGURE 3.30 – Interface utilisateur du programme Labview développé

Sur la droite le premier graphique correspond à la dernière mesure courant-tension effectuée. Le deuxième graphique représente la mesure du courant à  $-5V$  sous obscurité et illumination en fonction du temps. Sur l'onglet «Page 2» sont affichés la mesure du courant à  $-2V$  et  $+2V$  en fonction du temps.

### 3.4.2 Calibration

Le gaz entrant dans la boîte à gants (Azote, Air et Air sec) provient du réseau du bâtiment, il est donc régulé en amont du banc. Les mesures de taux d'oxygène présent en atmosphère inerte indiquent un taux inférieur à  $0.1\%$ , limite de mesure de l'appareil (DRÄGER PAC 5500). Dans cette même atmosphère, le taux d'humidité mesuré est de  $0\%$  (LASCAR EL-USB-2) avec une marge d'erreur de  $0.25\%$ . La température de l'enceinte est quant à elle surveillée à l'aide d'un thermocouple d'une précision de  $0.01^{\circ}C$ .

Enfin la calibration de l'illuminateur a été effectuée à l'aide d'un spectromètre (STELLAR-NET BLUE WAVE) pour connaître le spectre d'émission et une diode silicium de référence

---

pour connaître la puissance délivrée. Le spectre est représenté en FIGURE 3.29 et la puissance délivrée varie de 0,2 à 7,75 W/m<sup>2</sup>. La FIGURE 3.31 présente la puissance d'émission en fonction de la consigne en volt.

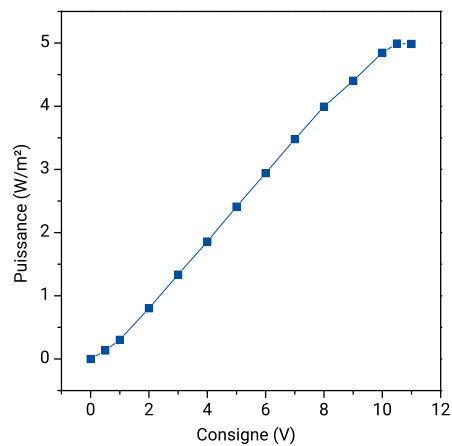


FIGURE 3.31 – Puissance d'émission de l'illuminateur en fonction de la consigne en volt

En conclusion, nous avons développé un banc de vieillissement permettant de suivre l'évolution de la caractéristique courant-tension des photodiodes au cours du temps. Précisément, ce banc de mesures permet d'effectuer des vieillissements de photodiodes sous différentes conditions atmosphériques, électriques et lumineuses, conformément aux besoins définis par l'étude.





## Chapitre 4

# Mise en évidence des mécanismes de dégradation

Le chapitre 3 a permis de dégager les principales échelles de temps de dégradations qui, pour des photodiodes non encapsulées, sont inférieures à 50h pour une puissance lumineuse de  $5\text{W}/\text{m}^2$  à l'air ambiant. Sur ce laps de temps, les photodiodes sont complètement dégradées et une dégradation équivalente pour les photodiodes encapsulées se ferait sur plus de 5000h (soit plus de 6 mois), en supposant une dégradation linéaire et une vitesse de diffusion constante des espèces gazeuses ce qui n'est pas envisageable dans le cadre de ce projet. L'étude de ces 50 premières heures de vieillissement est donc cruciale pour comprendre l'origine des phénomènes de dégradations. Un plan d'étude du vieillissement a été défini afin de permettre de mettre en évidence les mécanismes de dégradations des photodiodes en dissociant les différents stress (figure 3.26): la lumière, l'oxygène, l'eau et le stress électrique. Dans ce chapitre, ce plan est rigoureusement suivi. Dans un premier temps, la stabilité intrinsèque est étudiée (vieillessement V4) et une comparaison avec des photodiodes encapsulées et vieilleses à l'air (vieillessement V1, section 3.2.1, page 82) est effectuée afin de déterminer la robustesse de l'encapsulation. Dans un deuxième temps, l'impact de l'oxygène est examiné, tout d'abord dans le noir afin d'obtenir la signature de l'oxygène (vieillessement V5), puis sous illumination pour mettre en évidence l'impact sur les photodiodes de la lumière combiné à l'oxygène (vieillessement V6). Dans les deux cas une comparaison avec et sans stress électrique est réalisée (vieillessement V7). Enfin, nous nous intéressons au vieillissement de photodiodes à l'air ambiant, permettant d'ajouter la composante humidité de l'environnement (vieillessement V8). Cette dernière partie porte tout d'abord sur la mise en évidence de l'impact de l'eau combinée à l'oxygène dans le noir puis sous illumination. Ainsi, ce chapitre permet de décorrélérer l'effet de chaque facteur environnemental sur le fonctionnement des photodiodes pour in fine mettre en évidence les mécanismes de dégradation.

Dans ce chapitre, toutes les photodiodes proviennent d'un même lot de fabrication (d'après le protocole défini en Annexe 4.6). Le substrat, les électrodes, la morphologie de la couche active, les interfaces sont identiques pour toutes les photodiodes. Ceci permet de comparer avec exactitude les données de vieillissement. Le vieillissement statistique V1 (page 82) a entre autres permis de vérifier la reproductibilité des vieillissements. Sauf

mention explicite, tous les vieillissements sont réalisés dans des conditions de fonctionnement dites standard: les mesures de courants sont effectuées toutes les 15 minutes, une tension de -2V est appliquée entre chaque mesure et une puissance de  $5\text{W}/\text{m}^2$  est délivrée par l'illuminateur blanc dont le spectre est précisé en figure 3.29 (page 3.29). Pour toutes les mesures de courant, lorsque le côté d'illumination n'est pas explicitement signalé, la photodiode est illuminée du côté de l'électrode d'ITO.

## 4.1 Préambule sur la stabilité intrinsèque

La différence de cinétique entre les vieillissements des photodiodes encapsulées et non encapsulées à l'air a permis de mettre en évidence l'impact de l'atmosphère sur la dégradation des caractéristiques électriques des dispositifs. Cependant, il n'a pas été possible de discerner si les photodiodes encapsulées observaient un vieillissement intrinsèque ou plutôt extrinsèque. En d'autres termes, la question est de savoir si la dégradation observée est due à l'environnement et à une perméation de gaz à travers l'encapsulation ou si l'encapsulation est bien étanche et joue son rôle de barrière. Afin d'élucider cette question, un vieillissement intrinsèque sous azote et sous lumière est proposé dans cette partie. Des mesures avant et après vieillissement indiquent des taux d'oxygène en volume inférieurs à la limite de mesure de l'appareil pour le dioxygène et la vapeur d'eau (0,5% d' $\text{O}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ ). De plus, un flux constant d'azote circule dans la chambre et une surpression de quelques millibars assure une très bonne étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère extérieure. Ce vieillissement des photodiodes non encapsulées en atmosphère inerte (vieillessement V4) est comparé au vieillissement des photodiodes encapsulées à l'air (vieillessement V1) à une puissance lumineuse de  $5\text{W}/\text{m}^2$  (section 3.2.1, page 82).

La caractérisation des diodes, effectuée à l'air avant et après vieillissement, ne semble pas impliquer de dégradations supplémentaires. En effet, le temps de mesure est négligeable par rapport au temps de fabrication à l'air. De plus, afin de pouvoir le vérifier, deux batteries de mesures successives ont été effectuées sur une même photodiode ne montrant aucune différences dans les caractérisations.

### 4.1.1 Caractérisations des photodiodes avant et après vieillissement

La mesure en atmosphère inerte présente une très légère baisse du courant d'illumination ainsi qu'une légère hausse du courant d'obscurité en régime inverse et une diminution du courant d'injection (figure 4.1 a)). La mesure de la photodiode encapsulée à l'air révèle une forte diminution du courant d'illumination pour des faibles tensions, une augmentation d'une décade du courant inverse d'obscurité, couplés à une augmentation du courant direct. Une dégradation du facteur de forme de la photodiode vieillie à l'air apparaît aussi.

La mesure d'EQE à -2V révèle aussi des différences de comportement entre la photodiode vieillie en atmosphère inerte ou encapsulée à l'air ambiant (figure 4.2). La diode placée en atmosphère inerte subit de légères dégradations: 4% pour l'EQE côté ITO et 5% pour l'EQE du côté de l'électrode de PEDOT:PSS à 700nm (figure 4.2 a)). En revanche, la photodiode encapsulée placée à l'air voit son EQE à -2V chuter de 8% du côté ITO et de 25% du côté PEDOT (figure 4.2 b)). Cette différence implique une forte augmentation

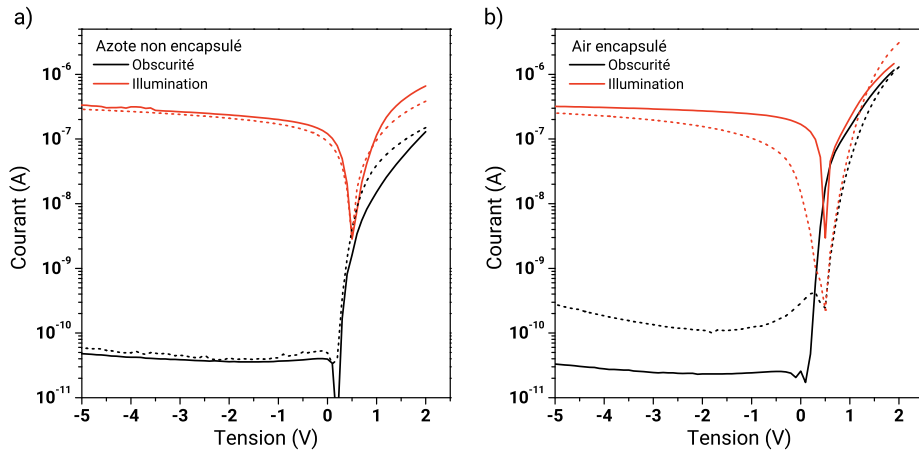


FIGURE 4.1 – Mesure de courant-tension avant (traits pleins) et après vieillissement (pointillés) pour la photodiode non encapsulée vieillie en atmosphère inerte (a) et encapsulée vieillie à l'air (b).

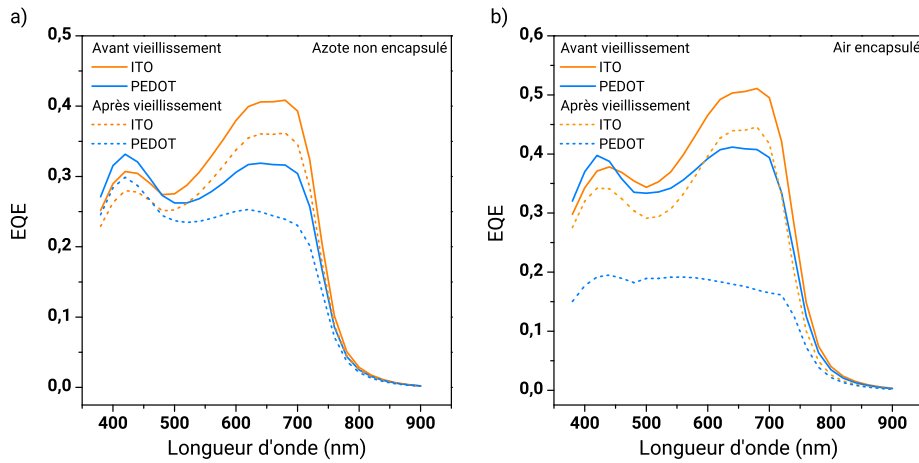


FIGURE 4.2 – Mesure d'efficacité quantique à -2V pour la photodiode non encapsulée vieillie en atmosphère inerte (V4) (a) et encapsulée vieillie à l'air (V1) (b)

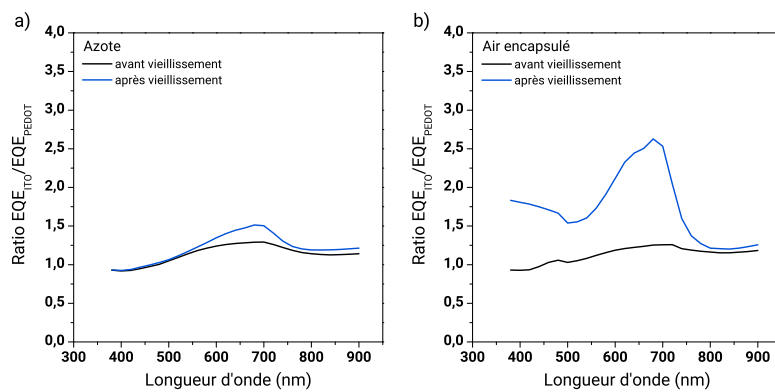


FIGURE 4.3 – Ratio entre l'EQE à -2V des deux cotés d'éclairage pour la photodiode non encapsulée vieillie en atmosphère inerte (V4) (a) et encapsulée vieillie à l'air (V1) (b)

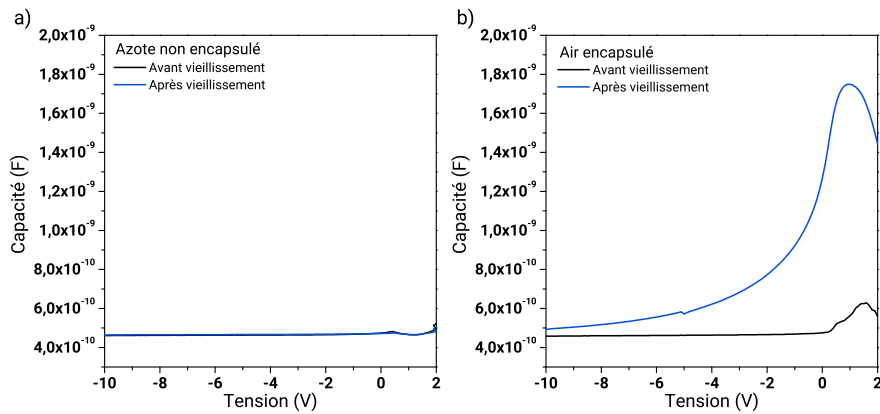


FIGURE 4.4 – Mesure de la capacité en tension pour la photodiode non encapsulée vieillie en atmosphère inerte (a) et encapsulée vieillie à l'air (b)

du ratio entre les EQE des deux cotés d'éclairage pour cette photodiode (figure 4.3 b)) tandis que le ratio reste égal au ratio optique pour celle placée en atmosphère inerte (figure 4.3 a)).

La mesure de capacité en tension indique aussi une forte différence entre les deux vieillissements (figure 4.4). Aucun changement de la capacité n'apparaît en atmosphère inerte entre la mesure avant et après vieillissement, tandis que celle placée à l'air présente une forte déplétion en tension jusqu'à -10V et atteignant 1,8nF après vieillissement.

#### 4.1.2 Discussion

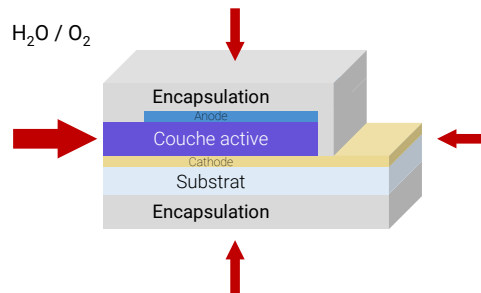


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de l'empilement de la photodiode encapsulée, avec les flèches indiquant les chemins de perméation préférentiels des espèces gazeuses

La différence entre les deux vieillissements permet d'énoncer que l'encapsulation n'est pas optimale et que la dégradation de ces photodiodes est extrinsèque et due à l'air de l'environnement (à priori de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau). Des espèces présentes dans l'atmosphère diffusent alors au travers de l'encapsulation ou des jointures latérales comme représenté schématiquement sur la figure 4.5. La photographie de cette photodiode encapsulée (3.20, page 89) montre en effet après vieillissement un changement de couleur, similaire à du blanchiment, sur les cotés de la photodiode. On peut alors supposer une perméation latérale, souvent incriminée dans la littérature ([Zuefle et al., 2015;

---

Kempe et al., 2010; Adams et al., 2015]). Cette hypothèse est confortée par la cartographie de la photodiode après vieillissement, qui met en évidence une dégradation non homogène sur la zone active (figure 3.21, page 89). Cette surface active diminue d'une aire de  $1\text{mm}^2$  au cours du vieillissement, soit une perte de 20%. On ne peut donc pas parler de vieillissement intrinsèque pour ces photodiodes. Une encapsulation plus efficace avec en particulier une consolidation des jointures latérales est donc requise pour obtenir un comportement plus proche de celui observé sous atmosphère inerte. Cette observation confirme bien le choix d'une étude de photodiodes non encapsulées, qui permet de s'affranchir des problèmes de performance des couches barrières et de se limiter ainsi au vieillissement de la photodiode elle-même.

Le vieillissement des photodiodes placées sous azote permet quant à lui de définir le vieillissement intrinsèque des photodiodes en fonctionnement (illuminées et sous tension) qui correspond à une légère diminution de l'EQE à -2V, équivalente pour les deux côtés d'éclairement et à une légère diminution de l'injection. La différence avec les travaux de Ning *et al.* (cités page 47), peut provenir du fait que dans notre étude la source lumineuse ne contient pas d'UVs, la puissance lumineuse est 100 fois plus faible et la couche active ne contient pas de DIO, facteurs cinétiques reportés dans le chapitre 2 [Ning et al., 2015]. Une hypothèse soulevée dans ce chapitre pour la dégradation du courant d'illumination, serait une dimérisation du PC<sub>60</sub>BM lors du vieillissement en atmosphère inerte et sous un soleil (section 2.1, page 44). De plus il a été montré qu'en atmosphère inerte et sous illumination, l'application d'une tension lors du vieillissement induit une augmentation de la densité de dimères de PCBM dans la couche active [Heumueller et al., 2016; Distler et al., 2014]. Cette dimérisation conduit à une diminution de l'extraction des charges de manière globale dans toute la couche active et donc à une diminution égale de l'EQE des deux cotés d'éclairement. L'étude par XPS de la couche active menée dans la partie 3.1.2 du chapitre 3 (page 79) indique effectivement une légère dégradation de la couche active lorsqu'elle est illuminée en atmosphère inerte. D'après les mesures, une dégradation du PCBM n'est pas exclue mais il reste cependant difficile d'être très affirmatif à ce stade. Des mesures sur des échantillons vieillis pour des temps plus longs auraient permis de mettre en évidence cette dégradation ou dimérisation du PCBM.

Il a été observé dans cette partie que l'encapsulation utilisée n'est pas optimale et une perméation d'espèces gazeuses apparaît lors du vieillissement, induisant une perte des performances électriques. A contrario, les photodiodes fonctionnant en atmosphère inerte sont quasiment stables. Sur cette échelle de temps, la lumière et le stress électrique engendrent une légère dégradation du photo-courant, égale pour les deux cotés d'éclairement. Cette dégradation peut être associée à une dimérisation du PCBM dans la couche active. Il est également possible que les résidus d'oxygène apportés dans la structure lors de la fabrication à l'air accélèrent ce processus. Une fabrication de photodiodes en atmosphère inerte aurait permis de conforter cette hypothèse. Ce test a pu être effectué pour des photodiodes fabriquées avec un polymère commercial et s'oriente bien dans ce sens.

## 4.2 Étude de l'impact de l'oxygène extrinsèque

De manière intrinsèque, il vient d'être montré qu'une exposition prolongée à la lumière engendre une légère diminution du photo-courant. La stabilité des photodiodes placées dans le noir mais dans une atmosphère sèche, contenant de l'oxygène mais pas de vapeur d'eau, est maintenant étudiée. Il est ainsi possible d'évaluer l'impact de l'oxygène sur la stabilité des photodiodes. L'atmosphère utilisée est obtenue à l'aide du réseau d'air comprimé du laboratoire et l'humidité, mesurée au cours des différents vieillissements, reste inférieure à la limite de mesure de l'appareil, soit 0,5% d'humidité relative. Les mesures de courant au cours du temps pour différentes tensions sont réalisées entièrement dans le noir. Les photodiodes ne sont donc éclairées que lors de la fabrication et des caractérisations courant-tension et EQE avant et après vieillissement. L'étude précédente, de la section 4.1 sous azote, permet de supposer que ces mesures n'ont pas ou peu d'impact sur les caractéristiques électriques, c'est-à-dire qu'elles n'engendrent pas de vieillissement supplémentaire. Afin d'obtenir une comparaison précise et conclure sur l'impact de l'oxygène, un vieillissement témoin identique est effectué en atmosphère inerte.

### 4.2.1 Mesures de courant au cours du temps

Les suivis de courant au cours du temps sont tracés sur la figure 4.6. Les courants inverse d'obscurité restent stables, autour d'une valeur de 0.1nA pour les diodes placées dans le noir, en atmosphère inerte et sous air sec (figure 4.6 b)). Les variations légères du courant inverse à -2V sont dues au bruit de mesure pour ces faibles valeurs de courant. On note que le courant d'illumination n'est pas tracé puisque les photodiodes ne sont pas illuminées lors du vieillissement.

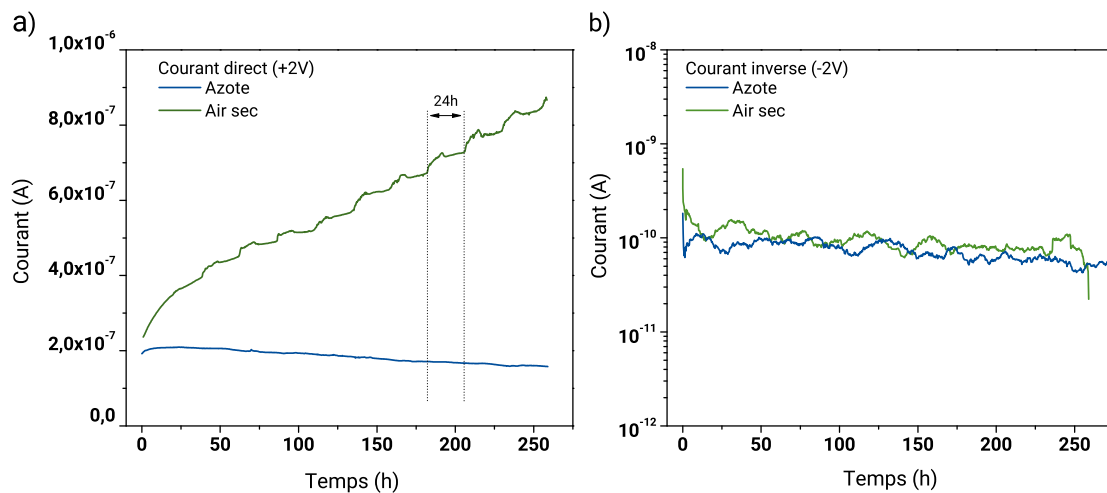


FIGURE 4.6 – Suivi du courant d'obscurité en régime direct à +2V (a) et en inverse à -2V (b)

On observe sur la figure 4.6 a), que le courant direct à +2V subit une augmentation constante pour la photodiode placée sous air sec, tandis que le courant de la photodiode

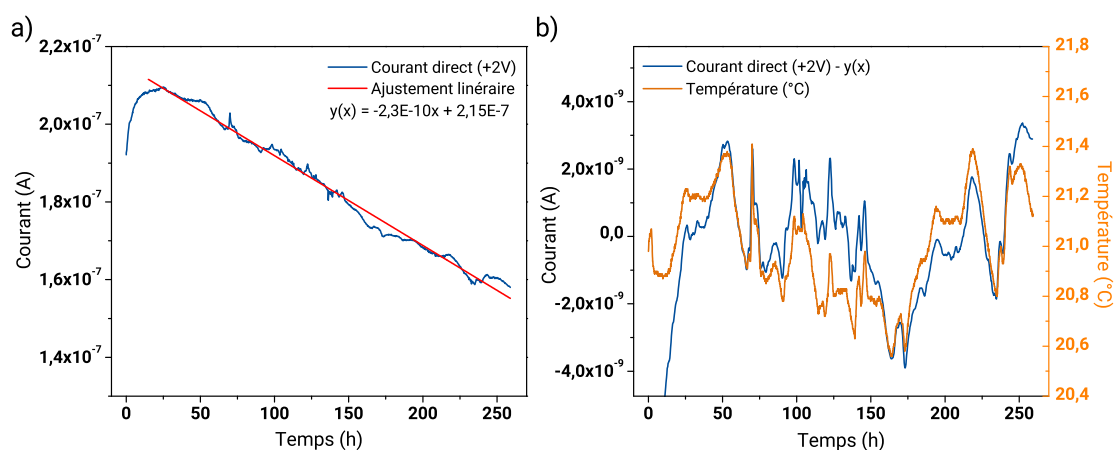


FIGURE 4.7 – Suivi du courant d’obscurité pour le courant direct à +2V sous azote, ajustement linéaire (a). Soustraction à l’ajustement linéaire du courant direct et tracé de la température de l’enceinte au cours du temps (b)

en atmosphère inerte diminue légèrement. Bien que l’injection ne soit pas utile dans l’utilisation des photodiodes, la variation du courant direct apparaît être ici une signature importante dans le vieillissement. On note que les fluctuations périodiques de quelques nanoampères du courant direct sont dues à une variation de la température dans l’enceinte de vieillissement. En effet la période des fluctuations est de 24h, et est corrélée aux oscillations de température de quelques dixièmes de degrés de la pièce. Le vieillissement sous air sec a été réalisé en plein été, et bien que la boîte à gants se trouve en salle blanche, une fluctuation de la température a été observée, ce qui n’est quasiment pas le cas pour le vieillissement sous azote, effectué à l’automne. La sonde utilisée dans le vieillissement sous air sec, d’une sensibilité de  $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ , n’est pas assez précise pour mesurer des variations si faibles de température. Un thermocouple a alors été utilisé pour le vieillissement sous azote. Sur la figure 4.7 a) est représenté le courant direct de la photodiode placée sous azote. La décroissance du courant direct peut être ajusté à l’aide d’une décroissance linéaire de  $2,3 \cdot 10^{-10} \text{ A/h}$  (figure 4.7 a)). La soustraction de cette décroissance linéaire au courant direct donne alors une variation qui semble être seulement dépendante de la température (figure 4.7 b)). Les variations périodiques observées pour le vieillissement à l’air semblent donc bien être causées par des variations de température dans l’enceinte. Des mesures en température reportées plus loin dans ce manuscrit permettront de valider cette hypothèse (figure 4.12, page 113).

## 4.2.2 Caractérisations avant et après vieillissement

Les caractérisations courant-tension avant et après vieillissement montrent, en accord avec le suivi de courant au cours du temps, une augmentation de l’injection à l’air (figure 4.8 a)) et une légère diminution de celui-ci sous azote (figure 4.8 b)). Les courants en régime inverse restent très stables et les petites variations peuvent être incluses dans l’erreur de mesure.



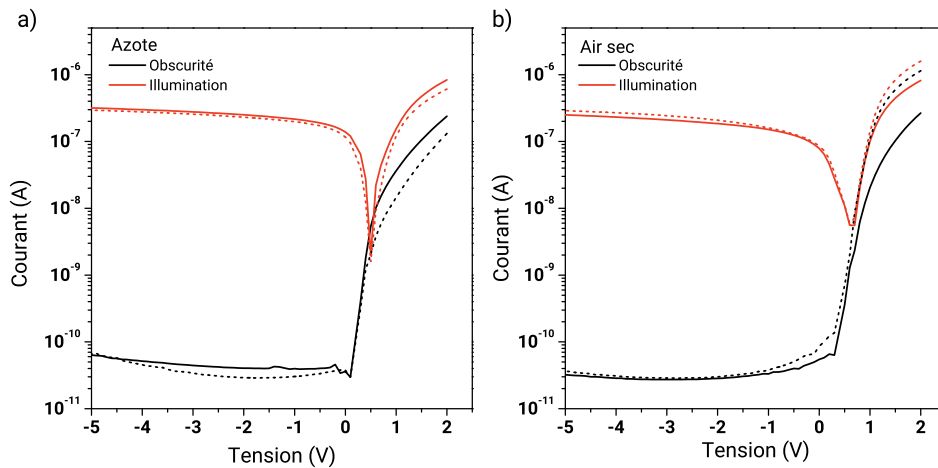


FIGURE 4.8 – Caractérisation courant-tension avant (traits pleins) et après vieillissement (pointillés) dans le noir pour la photodiode de référence placée en atmosphère inerte (a) et sous air sec (b)

En ce qui concerne la mesure d'EQE à -2V (figure 4.9), l'efficacité mesurée pour un éclairage du côté ITO est constante pour les deux vieillissements, ce qui est cohérent avec la caractéristique de courant tension. Cependant, l'EQE du côté PEDOT:PSS, est stable pour la photodiode vieillie sous azote (il augmente même légèrement) tandis qu'il est dégradé de 8% pour la photodiode placée à l'air sec. Le ratio d'EQE à -2V entre les deux cotés d'éclairage augmente donc en conséquence pour la photodiode vieillie à l'air (figure 4.10).

Enfin, la mesure de la capacité en tension des photodiodes, figure 4.11, présente une large augmentation et une forte déplétion de -4V allant jusqu'à 1nF pour le vieillissement à l'air tandis qu'aucune variation n'est à noter pour le vieillissement en atmosphère inerte.

Les résultats présentés ici ont pu être vérifiés plusieurs fois et sont équivalents pour toutes les photodiodes vieillies, que ce soit en atmosphère inerte ou sous air sec. De plus, une photodiode non stressée électriquement a aussi été vieillie dans les mêmes conditions montrant un comportement analogue et des variations des caractéristiques électriques identiques. Une fois cette reproductibilité vérifiée, nous nous concentrons dans la suite sur une seule photodiode: celle dont les caractéristiques viennent d'être présentées.

### 4.2.3 Hypothèses et analyse

Il est important de noter que contrairement au vieillissement effectué en atmosphère inerte sous illumination, l'EQE des deux cotés d'illumination est égal avant et après vieillissement dans le cas du vieillissement dans le noir et sous air sec. La dégradation observée précédemment est donc bien l'effet de la lumière sur les dispositifs.

Le résultat marquant de cette étude dans le noir est une augmentation du courant direct des photodiodes placées à l'air, couplée à une augmentation de la capacité à 0V et une diminution de l'EQE du côté PEDOT. D'après le chapitre 2 (section 2.2.1, page 48),

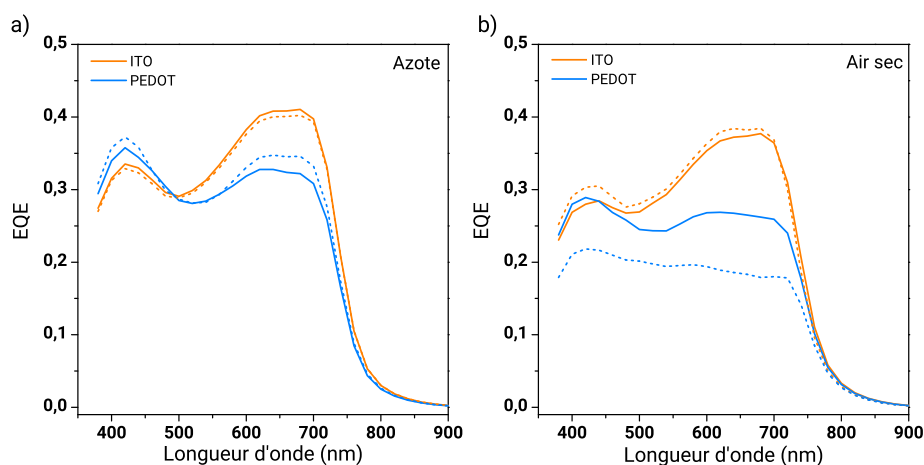


FIGURE 4.9 – Mesure de l'efficacité quantique à -2V avant (traits pleins) et après vieillissement (pointillés) pour la photodiode placée sous azote (a) et sous air sec (b)

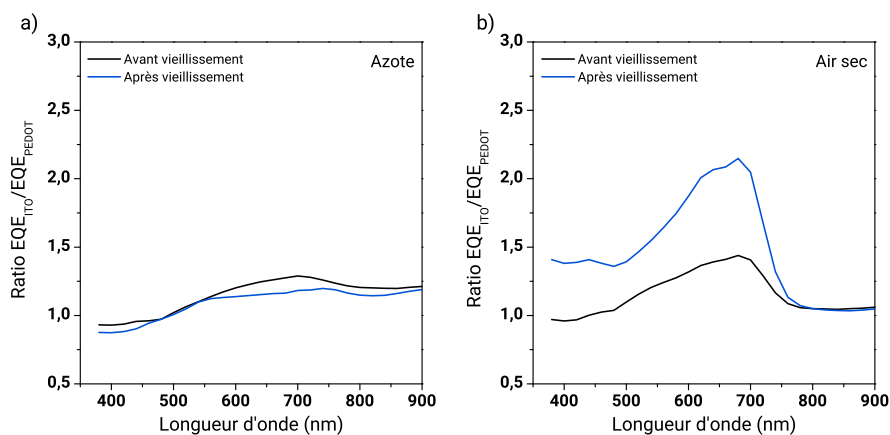


FIGURE 4.10 – Mesure du ratio d'EQE à -2V pour les deux côtés d'éclairément avant (traits pleins) et après vieillissement (pointillés) pour la photodiode placée en atmosphère inerte (a) et sous air sec (b)

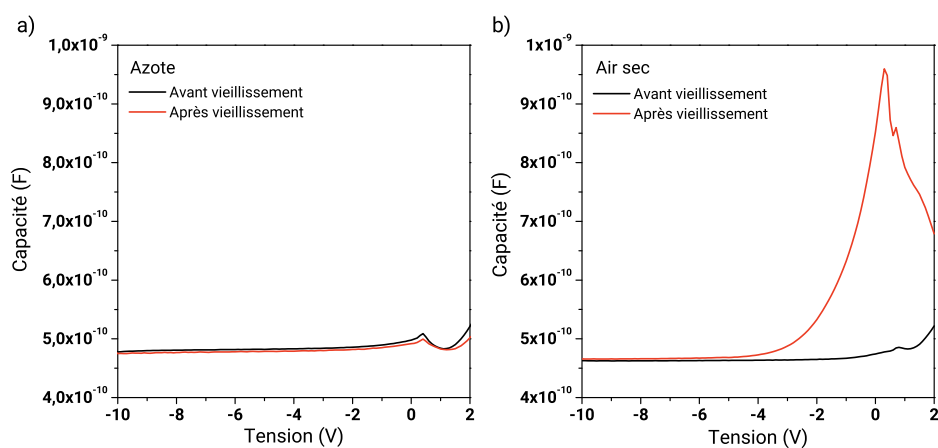


FIGURE 4.11 – Mesure de la capacité en tension des photodiodes pour le vieillissement sous azote (a) et sous air sec (b)

les études de vieillissement de cellules solaires dans le noir impliquent le plus souvent un dopage induit par l'oxygène dans la dégradation du photo-courant. Cependant, aucune augmentation du courant d'injection n'est mentionnée et dans notre cas, uniquement le photo-courant pour une illumination du côté PEDOT:PSS apparaît. De plus, la seule référence mentionnant un vieillissement à l'air et dans le noir, de cellules à base de PBDTTT-C:PC<sub>70</sub>BM n'indique aucune variation du courant d'injection ni du photo-courant [Saracco et al., 2013]. L'étude se limite néanmoins seulement à la caractéristique courant-tension et il est possible que l'effet sur le courant direct de l'augmentation de la densité de pièges soit masqué par la forte injection qui est mesurée pour ces dispositifs. D'autres caractéristiques comme la capacité en tension ou l'EQE auraient permis une comparaison plus fine.

Plusieurs cas de figures sont donc analysés afin de conclure sur ce vieillissement dans le noir et sous air sec. L'analyse des variations du courant d'injection est ici analysée afin de pouvoir expliquer plus facilement la dégradation de l'EQE pour un éclairage du côté PEDOT:PSS. L'augmentation du courant direct peut provenir: d'une variation de température, d'une modification du travail de sortie des électrodes (PEDOT:PSS ou ZnO/ITO) [Huang et al., 2005], d'un changement de mobilité des électrons ou des trous [Schafferhans et al., 2010] ou encore de l'apparition d'états de gap dans la structure [Dai et al., 2014].

### Température

Différentes équations permettent de modéliser le comportement d'une photodiode. Des modélisations de type dérive-diffusion sont généralement utilisées pour une description fine du comportement des photodiodes. Dans ce cas, la température peut provoquer une variation du courant direct. D'après la figure 4.8, il semblerait que les variations de température soient corrélées aux variations de la mesure du courant direct. Dans le but de vérifier cette hypothèse, une mesure du courant direct a été effectuée d'une photodiode placée sur un module Pelletier, permettant de faire varier la température.

La dépendance mesurée peut être expliquée à l'aide du modèle de dérive-diffusion des porteurs au niveau de l'injection (équations 4.2 à 4.4). Ces équations permettent d'expliquer une dépendance exponentielle croissante avec la température, et notamment une concentration plus importante de charges quand la température augmente.

$$\frac{-\vec{J}_n}{q} = -\mu_n n \vec{E} - D_n g \vec{rad}(n) \quad (4.1)$$

$$\frac{\vec{J}_p}{q} = \mu_p p \vec{E} - D_p g \vec{rad}(p) \quad (4.2)$$

et

$$n = n_0 \exp\left(\frac{q\Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-q\Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

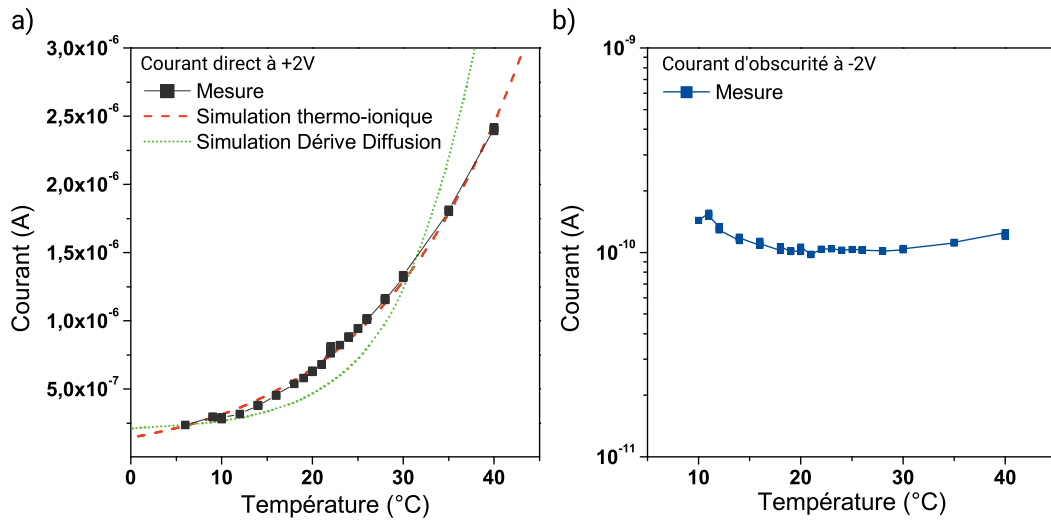


FIGURE 4.12 – Mesure du courant direct (a) et inverse (b) dans le noir en fonction de la température pour une photodiode de référence. Les simulations sont effectuées pour une émission de charges de type thermo-ionique entre un métal et un semi-conducteur et à l'aide du modèle de dérive diffusion

Ce modèle décrit la densité de courant pour les trous par exemple (et respectivement  $n$  pour les électrons): à l'aide de la somme du terme de dérive  $-\mu_p p \vec{E}$  et de diffusion  $-D_p \text{grad}(p)$ , avec  $\mu_p$  la mobilité des trous,  $p$  la concentration en trous,  $\vec{E}$  le champ électrique,  $D_p$  le coefficient de diffusion,  $p_0$  la concentration à l'équilibre de trous,  $\Delta\phi$  la barrière entre le travail de sortie de l'anode et du polymère et  $T$  la température. Ce sont donc les concentrations de porteurs à l'interface semi-conducteur/électrode qui sont dépendant de la température et de la hauteur de la barrière énergétique, influençant les termes de dérives et de diffusion dans un second temps.

Cependant cette description ne permet pas d'ajuster précisément la dépendance observée. Une modélisation de l'émission de charges par effet thermo-ionique se rapproche de manière beaucoup plus exacte du courant observé. C'est celle qui est représentée sur la figure 4.12 a). Lorsqu'une barrière de potentiel existe au contact métal-semi-conducteur, les charges ont plusieurs manières de la franchir (figure 4.13): soit par passage au dessus de la barrière par effet thermo-ionique, soit par effet tunnel (ou effet Fowler-Nordheim) au travers d'une barrière triangulaire, qui est généralement considéré comme étant indépendant de la température et ne sera donc pas traité ici. Lors d'une émission thermo-ionique, l'injection des charges dans le semi-conducteur est modulée par le champ électrique appliqué et une énergie dite de force image. Cette force contribue à diminuer la barrière vue par la charge. Elle est causée par le champ électrostatique créé par la charge s'éloignant du métal et par la charge de signe opposée induite à la surface du métal. D'autre part, cette force image est aussi modulée par la température, qui apporte une énergie thermique aux charges leur facilitant le passage de la barrière énergétique. Un effet Schottky peut alors amplifier l'émission de charges par effet thermo-ionique.

La densité  $J$  de courant résultante de cette émission est calculée à l'aide de l'équation 4.5 [Dissado and Fothergill, 1992]:

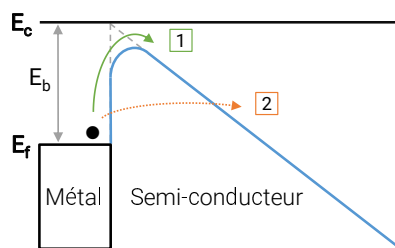


FIGURE 4.13 – Schéma de l'injection de charges d'un métal vers un semi-conducteur par émission thermo-ionique (1) et effet tunnel (2), avec  $E_f$  le niveau de Fermi du métal,  $E_c$  la bande de conduction du semi-conducteur à l'équilibre et  $E_b$  la barrière entre les deux

$$J = A * T^2 \exp\left(a\sqrt{V} - \frac{E_b}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Avec  $E_b$  la barrière entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du porteur majoritaire,  $V$  la tension appliquée,  $T$  la température,  $k$  la constante de Boltzmann et  $a, A$  deux constantes d'ajustement. La valeur de la barrière utilisée pour pouvoir ajuster au mieux le courant à +2V est de 0,35eV (figure 4.12). Cette barrière peut ainsi correspondre à la différence entre le travail de sortie du PEDOT:PSS et la HOMO du polymère, pour une injection de trous. Le courant d'injection est supposé être un courant de trous dans les photodiodes étudiées dans ce manuscrit. En effet, la différence d'énergie de 0.5eV entre la LUMO du PCBM (3.7eV) et le travail de sortie de la cathode (4.2eV) crée une forte barrière d'injection pour les électrons. Pour les trous, la barrière est plus faible (0.3eV) entre la HOMO du polymère (5.1eV) et le travail de sortie du PEDOT:PSS (4.8eV) ce qui implique un courant de trous plus important que celui d'électrons en régime direct. Ce résultat est de plus conforté par des simulations numériques.

Les fluctuations quotidiennes du courant direct mesuré au cours du vieillissement dans le noir (figure 4.6 a)) sont d'environ 30nA. Ces variations de courant correspondent d'après la mesure et l'ajustement de la figure 4.12 à une augmentation de température de 21 à 21,6 °C. Ce résultat est très probable, car la température mesurée varie aux alentours de 21°C lors du vieillissement sur cet ordre de grandeur (figure 4.7 b). La mesure du courant direct en fonction de la température et l'ajustement associé permettent donc de confirmer que les variations observées sur la figure 4.7 et celles observées pour le vieillissement à l'air sont bien dues à des variations de température. Il sera observé dans la suite qu'une émission de charges de type thermo-ionique apparaît aussi dans la structure à forte polarisation inverse.

Bien qu'une augmentation de température de 10°C environ puisse expliquer l'augmentation globale du courant au cours du vieillissement de 0.6μA, les mesures d'IV avant et après vieillissement (effectuées sur un banc de caractérisation 30 minutes plus tard) (figure 4.8) indiquent que le courant d'injection est toujours plus faible avant vieillissement qu'après vieillissement, c'est à dire lorsque la photodiode est de nouveau stabilisée à température ambiante. La température ne semble donc pas à l'origine de l'augmentation du courant direct lors de l'ensemble du vieillissement sous air sec dans le noir.

---

D'après la figure 4.12 b), la température n'a pas d'impact sur le courant inverse d'obscurité. Ce résultat est cohérent avec les mesures du courant inverse effectuées au cours du vieillissement (figure 4.6 b)) qui ne varient pas quotidiennement contrairement au courant direct.

Les fluctuations quotidiennes de température permettent donc bien d'expliquer les légères variations du courant direct. Ces fluctuations de température induisent une variation de l'injection des charges des électrodes dans le semi-conducteur et font varier le courant direct. Cependant, il apparaît sur les mesures d'IV après vieillissement, que le courant direct est toujours plus important après vieillissement, même après stabilisation à température ambiante. L'augmentation de la température n'est donc pas le mécanisme à l'origine des dégradations des différentes caractéristiques.

### Travail de sortie de la cathode

Une modification de la barrière entre les électrodes et le semi-conducteur peut être à l'origine de cette augmentation globale du courant direct, au delà des légères fluctuations dues à la température [Huang et al., 2005]. Cette hypothèse peut être confortée par les équations du courant de dérive (équations 4.2 et 4.4) et d'injection de charges par effet thermo-ionique (équation 4.5). Dans les deux cas une diminution de la barrière induit bien une augmentation du courant direct. Bien que le courant majoritaire soit à priori un courant de trous comme précisé dans le paragraphe précédent, une vérification est utile.

Le travail de sortie des deux électrodes est susceptible de varier au cours du vieillissement. Dans les oxydes comme le ZnO et l'ITO, la conduction électrique s'effectue par lacunes d'oxygène. Une exposition prolongée à l'air peut notamment être à l'origine d'une augmentation du travail de sortie de l'ITO [Zhou et al., 2012]. L'oxygène présent dans l'atmosphère peut venir combler ces lacunes et augmenter le travail de sortie à la surface de l'électrode. Une exposition sous UV ou l'application d'une tension positive permet dans ce cas de retrouver le travail de sortie avant exposition par désorption de l'oxygène. De plus, la conductivité du ZnO est à même de diminuer lors d'une exposition dans une atmosphère chargée en dioxygène comme expliqué dans le chapitre 2 (section 2.4, page 68) [Yen, 1975; Studenikin et al., 2000; Verbakel et al., 2006]. Cependant, dans le cas des photodétecteurs étudiés, une diminution de la conductivité se traduit par à une baisse du courant direct, ce qui va à l'encontre de l'effet attendu. Une variation de la conductivité du ZnO ne semble donc pas être à l'origine des variations.

Une mesure à l'aide d'une sonde Kelvin a été effectuée dans le but de vérifier si le travail de sortie de l'électrode d'ITO couplée à une couche de ZnO était modifié lors d'une exposition à l'air (4.14 a)). Une série de 6 échantillons a été préparée, puis mesurée après dépôt. La moitié est placée à l'air ambiant dans le noir et l'autre moitié sur l'illuminateur du banc de vieillissement dont le spectre est présenté en figure 3.29 (page 98) pour une puissance de  $5\text{W}/\text{m}^2$ . Le vieillissement est d'une durée de 5 jours et une mesure est effectuée périodiquement tous les jours.

La figure 4.14 a) indique, en accord avec la littérature, une augmentation du travail de sortie du couple ZnO/ITO au cours du temps d'exposition à l'air. Avant vieillissement

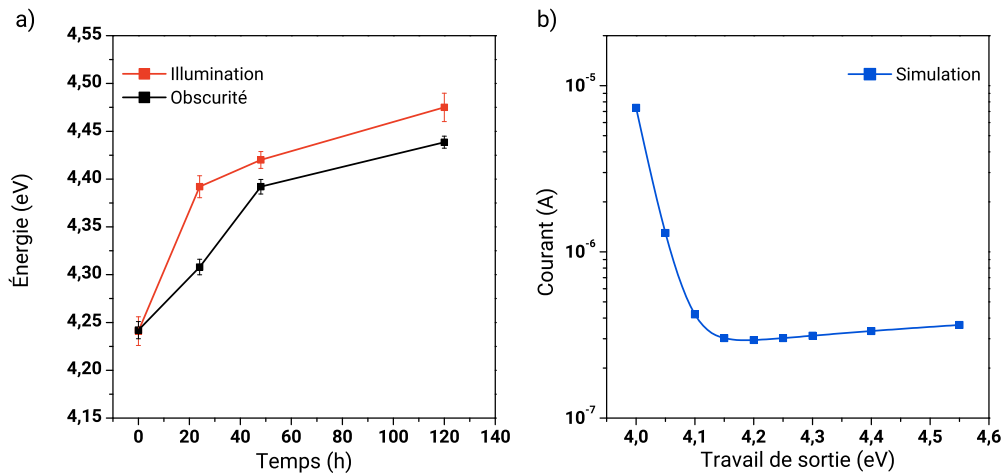


FIGURE 4.14 – Mesure du travail de sortie de l'électrode de ZnO déposée sur un couche d'ITO et placée à l'air ambiant pendant 5 jours dans le noir ou sous illumination (a). Simulation du courant direct sous obscurité d'une photodiode standard en fonction du travail de sortie de l'électrode de ZnO (b)

un travail de sortie de 4,25 eV est mesuré et croit ensuite jusqu'à 4,42 eV pour les échantillons placés dans le noir et jusqu'à 4,48 eV sous illumination. L'échantillon placé sous lumière porte moins d'intérêt pour l'étude présentée dans cette partie, cependant il est intéressant de noter que la différence est ténue entre l'augmentation du travail de sortie sous illumination et sous obscurité. Cette mesure ne permet cependant pas d'établir que le travail de sortie de la cathode varie avec autant d'amplitude quand elle est intégrée au sein de la photodiode. L'électrode n'est en effet pas en contact direct avec l'air, étant recouverte par la couche active.

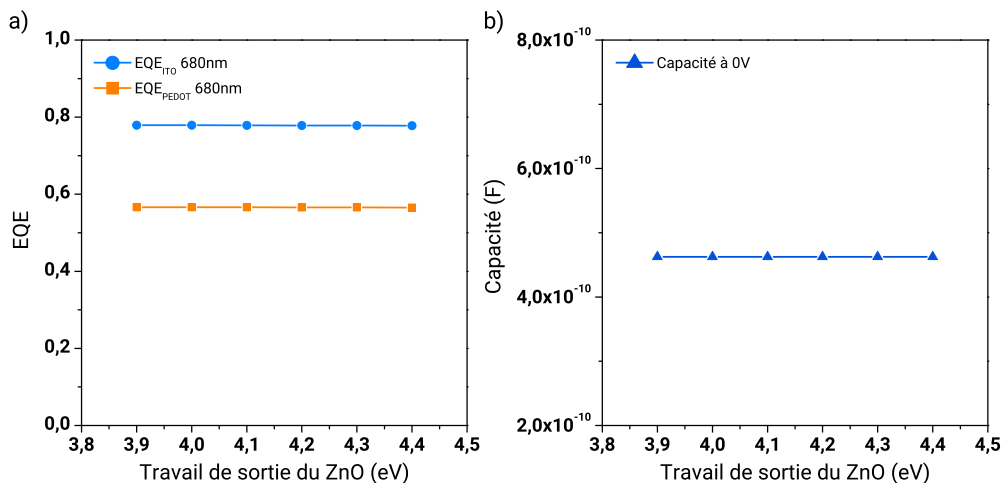


FIGURE 4.15 – Simulations, en fonction du travail de sortie du ZnO, de l'EQE à -2V et à 680nm pour les deux cotés d'éclairément (a), et de la capacité à 0V (b) pour une structure idéale sans pièges

Une simulation numérique du courant direct à +2V a été effectuée en fonction du travail de sortie de l'électrode de ZnO/ITO (figure 4.14 b)). Une augmentation du travail de sortie de la cathode de 4,0 eV à 4,15 eV conduit à une diminution du courant direct puis une stabilisation est observée jusqu'à 4,5eV. Une augmentation du travail de sortie de l'électrode de ZnO/ITO ne semble donc pas être la cause de l'augmentation du courant direct dans la photodiode. De plus, les simulations indiquent que l'EQE pour les deux cotés d'éclairage ainsi que la capacité ne varient pas avec le travail de sortie de la cathode (figures 4.15). Il est alors possible d'écarter l'hypothèse d'une variation du travail de sortie de la cathode dans les dégradations des caractéristiques de la photodiode au cours du vieillissement à l'air et dans le noir.

### Travail de sortie de l'anode

D'après le chapitre 2, la conductivité et le travail de sortie du PEDOT:PSS sont sujets à des variations au cours de vieillissements en atmosphère comportant de la vapeur d'eau [Koch et al., 2007; Peckham et al., 2008]. Un recuit des couches de PEDOT:PSS en atmosphère inerte permet d'augmenter le travail de sortie par désorption d'eau dans le polymère [Koch et al., 2007]. Une modification du travail de sortie du PEDOT:PSS lors du vieillissement sous air sec est donc possible.

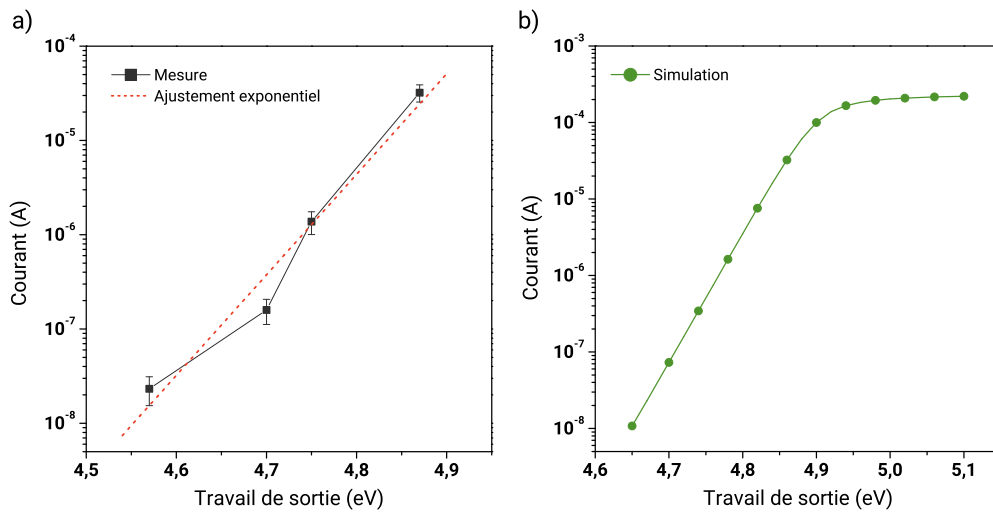


FIGURE 4.16 – a) Mesure du courant direct à +2V pour des photodiodes fabriquées avec différents PEDOT:PSS dont les travaux de sortie sont différents. b) Simulation du courant direct à +2V en fonction du travail de sortie du PEDOT:PSS

Le travail de sortie de l'anode peut potentiellement aussi être source d'une augmentation du courant direct. Une réduction de la barrière d'injection des trous augmente alors le courant direct dans la structure. Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentalement par B. Bouthinon dans sa thèse (figure 4.16 a) d'après [Bouthinon, 2014]). Les photodiodes utilisées pour ces mesures sont des structures inverses très proches de celles utilisées dans ce manuscrit mais utilisant un polymère commercial du fournisseur *Merck*. Les courants d'injection sont alors légèrement différents de ceux obtenus dans cette étude. Pour cette mesure, des photodiodes sont fabriquées en utilisant quatre formulations de



PEDOT:PSS différentes dont les travaux de sortie, mesurés à l'aide d'un KPFM (pour *Kelvin Probe Force Microscope*), vont de 4,57 à 4,87 eV. Le courant direct dans le noir des photodiodes est ensuite mesuré. Plus le travail de sortie du PEDOT augmente et se rapproche de la valeur de la HOMO du polymère donneur (mesuré à 5,1 eV pour le polymère utilisé) plus la barrière d'injection est réduite et plus le courant traversant la structure augmente. Ces résultats ont été vérifiés pour la structure utilisée dans cette étude à l'aide d'une simulation numérique (figure 4.16 b)). Pour des travaux de sortie inférieurs à 4,86 eV, l'augmentation du courant est exponentielle puis atteint un palier après 5 eV. Dans le régime exponentiel, une augmentation de seulement 0,06 eV est à l'origine d'une augmentation d'une décade du courant direct. Le courant d'injection est donc très sensible aux variations de travail de sortie de l'anode.

Une mesure des variations du travail de sortie du PEDOT:PSS en vieillissement dans le noir et sous air a été réalisée. Des couches du PEDOT:PSS utilisé dans les photodiodes de référence sont déposées sur des substrats d'ITO et mesurées avant et après une semaine de stockage à l'air dans le noir. Ce premier test mesuré à l'aide d'une sonde Kelvin n'a pas pu dégager de résultats convaincants, l'erreur de mesure étant trop importante.

Il est cependant possible de citer les mesures conduites par B. Bouthinon à l'aide d'un KPFM (pour *Kelvin Probe Force Microscope*). Des photodiodes en structure inverse sont réalisées, puis le travail de sortie de l'anode est mesuré à l'interface PEDOT/Air. Ces photodiodes sont ensuite stockées 3 semaines dans le noir à l'air et le travail de sortie est à nouveau mesuré. Avant et après vieillissement le travail de sortie est mesuré à 4,79eV avec une erreur de 0,01eV. Cette mesure semble donc indiquer qu'aucune variation du travail de sortie du PEDOT:PSS, à l'interface avec l'air, n'apparaît en 3 semaines (500h) de stockage dans le noir à l'air ambiant. Il n'a par contre pas été possible de mesurer le travail de sortie effectivement vu par les charges à l'interface polymère/PEDOT:PSS. Pour ce faire, il aurait été nécessaire de délaminer l'anode de la couche active, sans la détériorer, puis de mesurer le travail de sortie.

Dans l'hypothèse d'une faible variation de travail de sortie de l'anode qui apparaîtrait au contact polymère/PEDOT:PSS, des simulations sont réalisées afin d'observer l'impact sur les autres caractéristiques. En effet, au cours du vieillissement, le courant direct augmente mais cette augmentation est couplée à une diminution de l'EQE à -2V pour un éclairage côté PEDOT:PSS en fonction du côté d'éclairage (figure 4.9, page 111) et une augmentation de la capacité à 0V (figure 4.11, page 111).

Les simulations de l'EQE à -2V pour les deux cotés d'éclairage ainsi que de la capacité à 0V indiquent que le travail de sortie de l'anode n'a pas d'influence sur ces paramètres (figure 4.17). En simulation le travail de sortie de l'anode n'a d'effet que sur l'injection des charges et donc le courant direct. Les mesures et simulations permettent alors d'écarter l'hypothèse d'une variation de travail de sortie de l'anode lors du vieillissement.

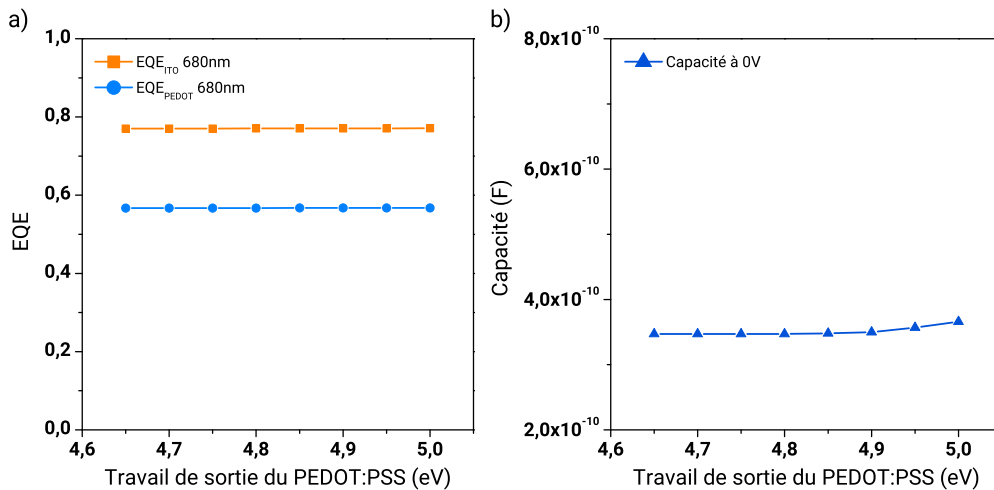


FIGURE 4.17 – Simulations, en fonction du travail de sortie du PEDOT:PSS, de l’EQE à -2V et 680nm pour les deux cotés d’éclairement (a), et de la capacité à 0V (b) pour une structure idéale sans pièges

Il semble donc qu’une variation du travail de sortie des électrodes ne soit pas la cause principale des dégradations observées lors du vieillissement sous air sec et dans le noir. Une augmentation du travail de sortie de l’anode peut uniquement expliquer la hausse du courant direct mais les variations des autres caractéristiques (EQE et de la capacité) trouvent donc leur origine dans un phénomène différent.

### Pièges et recombinaisons

Une augmentation d’états de gap liés au vieillissement à l’air et dans le noir est observée dans plusieurs études comme précisé dans le chapitre 2 (section 2.2.1, page 48). L’oxygène est souvent considéré comme étant à l’origine d’un dopage de type p. L’apparition de ce dopage a été mentionnée dans le P3HT comme possible source d’une diminution du photo-courant et de l’injection ainsi que de l’augmentation de la déplétion de la capacité [Schafferhans et al., 2010; Khelifi et al., 2011]. Des mesures ont aussi permis de mettre en évidence l’apparition d’états de gap à un niveau d’énergie voisin de celui de la HOMO du polymère pour le P3HT [Guerrero et al., 2012] mais aussi pour le pentacène [Völkel et al., 2002; Knipp and Northrup, 2009]. L’oxygène est aussi fréquemment considéré comme étant à l’origine d’un dopage de type p assisté par lumière [Seemann et al., 2011; Zhuo et al., 2009]. Le niveau d’énergie associé à l’oxygène semble donc être source de désaccord dans la communauté. Dans la plupart des logiciels de simulation, dont celui utilisé dans cette étude, le dopage est considéré pour des états entièrement ionisés dont le niveau d’énergie n’est pas modifiable. L’introduction de pièges, permettant un ajustement plus fin des niveaux introduits dans la bande interdite, sera donc réalisée dans la suite pour les simulations.

L’impact des pièges sur les caractéristiques électriques des photodiodes a été analysé d’une manière générale dans la section 1.2.5 du chapitre 1 (page 32) pour des pièges

recombinants placés au milieu du gap. Cette position assure une efficacité de recombinaison maximale en régime inverse (figure 4.18). Dans ce même chapitre il a été vu que ces pièges pouvaient être à l'origine de modifications du champ électrique interne à la structure et d'une dissymétrie de la collection des charges. Cette dissymétrie se traduit par une diminution du photo-courant de manière différente selon le côté d'éclairement de la photodiode. Cette différence induit alors une modification du ratio d'EQE des deux cotés d'éclairement et peut augmenter pour des pièges accepteurs ou diminuer pour des pièges donneurs (figure 1.32, page 36).

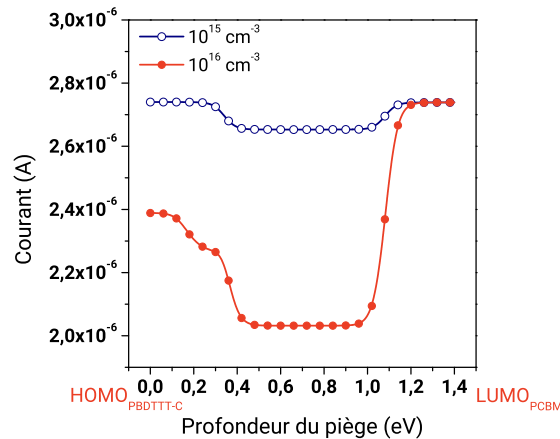


FIGURE 4.18 – Simulations du courant inverse d'illumination à -2V du côté de l'électrode d'ITO, en fonction de la profondeur du piège dans la bande interdite, pour deux densités de pièges accepteurs:  $10^{15}$  et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Au cours de ce vieillissement (V5), le ratio d'EQE augmente avec le temps de vieillissement. Il est alors possible d'écarter les pièges donneurs comme source de cette augmentation, qui induisent une diminution du ratio d'EQE d'après la figure 1.32 (page 36). Les recombinaisons bande à bande de type Langevin n'affectent pas non plus le ratio d'EQE comme précisé dans le chapitre 1 (page 32). De plus il a été montré que dans des cellules solaires fabriquées à partir de PBDTTT-C et PC<sub>70</sub>BM, les recombinaisons dominantes limitant les performances électriques ne sont ni gémées, ni de type Langevin [Hawks et al., 2013]. La suite de l'étude porte alors sur les pièges accepteurs et plus précisément sur leur profondeur et densité. La figure 4.18 illustre la dépendance du courant d'illumination à -2V selon la profondeur du piège accepteur dans la bande interdite. Cette profondeur joue en effet sur l'efficacité des recombinaisons, et les pièges placés au milieu de la bande interdite sont les plus efficaces en régime inverse.

L'efficacité des recombinaisons, en fonction de la profondeur du piège accepteur, tend aussi à faire varier l'EQE à -2V pour un éclairement du côté PEDOT:PSS et de la même manière le ratio d'EQE (figure 4.19). En faisant varier la profondeur des pièges accepteurs, on montre que tous les pièges induisent une diminution du photo-courant et une augmentation du ratio à -2V pour des énergies inférieures à 1,2 eV. L'effet des pièges accepteurs sur la capacité à 0V et le courant d'injection à +2V dans le noir est simulé sur les figures 4.20 a) et b). Pour ces deux caractéristiques, la tendance est différente

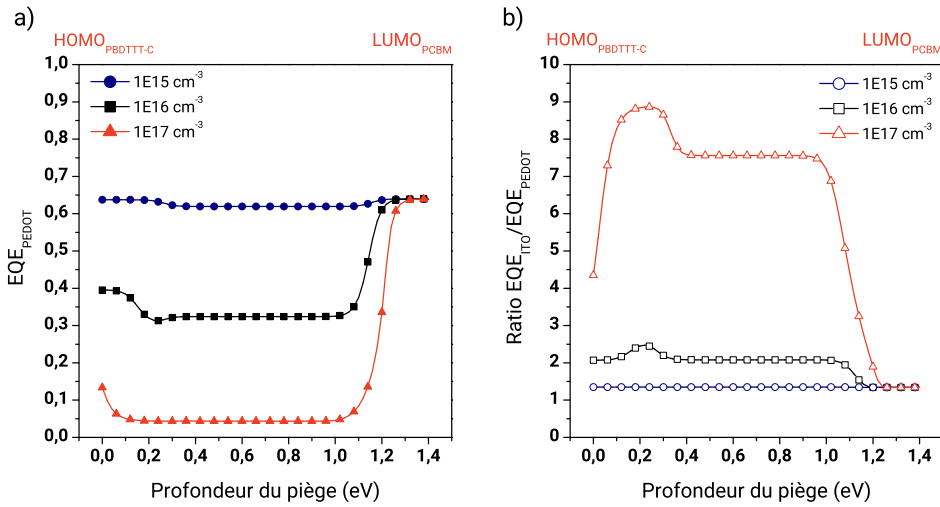


FIGURE 4.19 – Simulations de l’EQE à -2V et 700nm pour un éclairage du côté de l’électrode de PEDOT (a), et ratio de l’EQE à -2V (b) en fonction de la profondeur du piège dans la bande interdite, pour différentes densités de pièges accepteurs

et les pièges n’ont un effet que pour des énergies inférieures à 0,4 eV. Contrairement au photo-courant en régime inverse, qui diminue avec l’augmentation de pièges, le courant d’injection augmente avec la densité de pièges accepteurs en dessous d’une profondeur de 0.4 eV. De la même manière, la capacité à 0V augmente avec la densité de pièges si leur profondeur est inférieure à 0,4 eV.

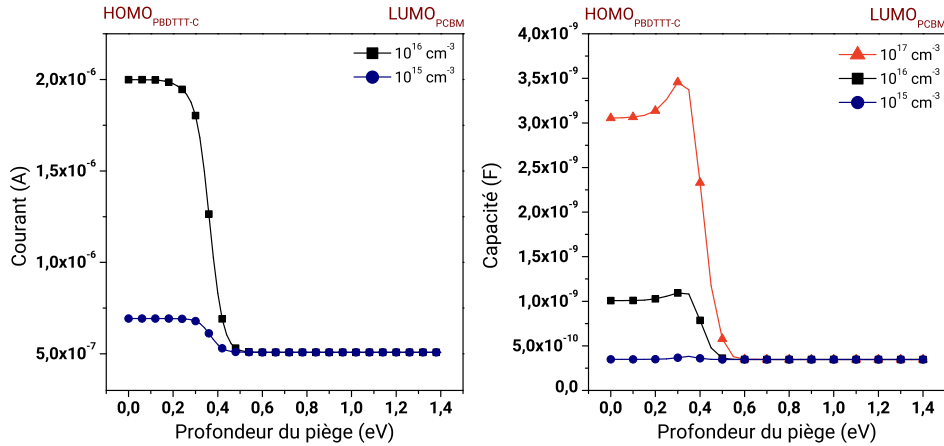


FIGURE 4.20 – Simulations du courant d’obscurité à +2V (a), et de la capacité à 0V (b), en fonction de la profondeur du piège dans la bande interdite et pour différentes densités de pièges accepteurs

La valeur de 0,4eV correspond à l’énergie pour laquelle le piège se situe en dessous du niveau de Fermi. En dessous de cette énergie, le piège accepteur a une probabilité proche de 1 d’être rempli par un électron. Le piège est donc statistiquement plein et chargé négativement. Pour cette raison, à 0V, la capacité augmente car le nombre de charges oscillantes augmente.

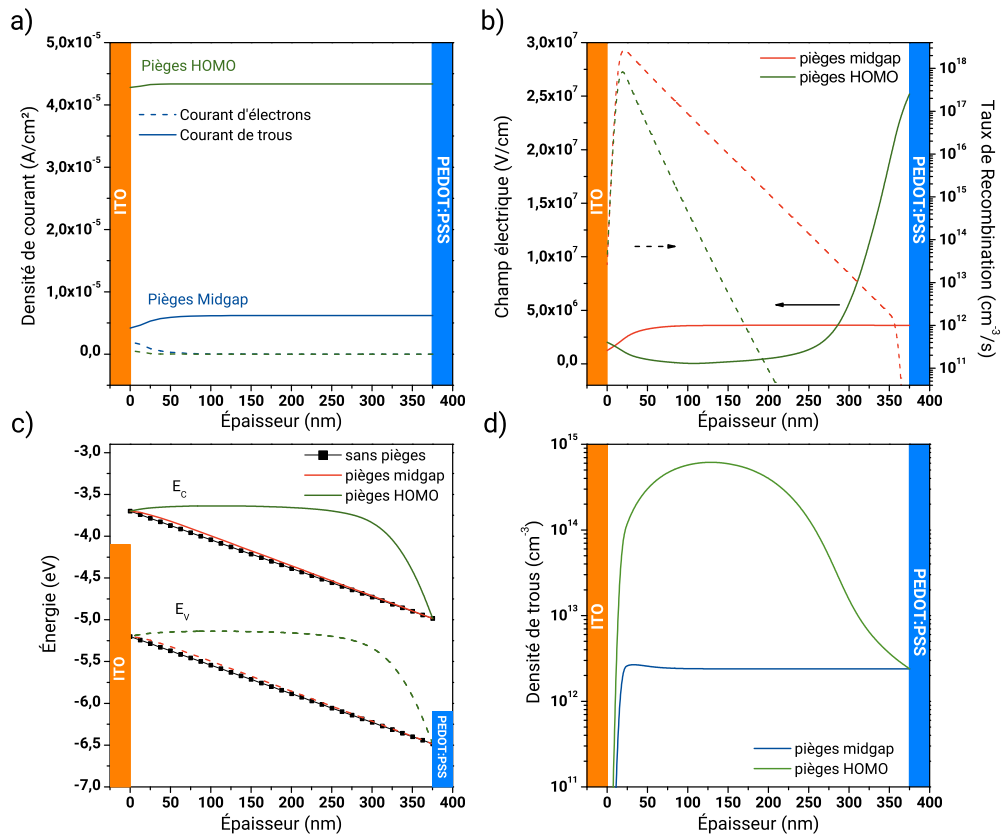


FIGURE 4.21 – Simulations en régime direct à +2V dans le volume de la couche active pour des pièges accepteurs placés au milieu de la bande interdite et proches de la HOMO du polymère: du courant d'électrons et de trous (a) ; du champ électrique et des recombinaisons (b) ; du diagramme de bande (c) ; de la densité de trous (d)

En régime direct, l'augmentation du courant ne semble pas être liée aux recombinaisons. En effet, à +2V, les recombinaisons sont plus faibles pour des pièges proches de la HOMO que pour des pièges plus profonds dans la bande interdite (figure 4.21 b)). Il semble donc que l'augmentation du courant direct ne soit pas directement liée au taux de recombinaisons dans la couche active, mais plutôt dans l'augmentation du champ électrique par exemple.

Ce champ électrique modifie, dans le volume, le potentiel imposé par la tension appliquée aux bornes de la photodiode. En régime direct, le champ n'est plus constant dans la structure mais courbé: une zone de faible champ apparaît dans la structure près de l'électrode d'ITO et une forte courbure aux abords de l'électrode de PEDOT est créée (figure 4.21 b)). Cette forme du champ induit un potentiel non plus linéaire mais courbé dans la couche active. Cette modification du profil du potentiel induit une courbure des bandes comme montré sur la figure 4.21 c). Ce résultat est en accord avec les modélisations de Lu *et al.*, qui proposent une courbure de potentiel causé par un dopage en oxygène et la formation d'un contact Schottky avec l'anode [Lu and Meng, 2007] (figure 4.21 c)). La distribution des charges dans la structure est alors elle aussi modifiée: la densité de charges dans le volume est plus importante qu'au contact (figure 4.21 d)), ce qui caracté-

---

rise bien un contact de type Schottky. Ainsi, l'injection des trous du PEDOT:PSS vers le semi-conducteur est favorisée par la courbure des bandes à l'anode. Cette injection peut être facilitée par une émission de type thermo-ionique comme présenté plus haut (page 114). En effet, la forte courbure du potentiel à l'interface est vue par la charge comme un champ supplémentaire qui tend ainsi à diminuer l'énergie nécessaire pour cette charge de franchir cette barrière (figure 4.13, page 114).

Une émission par effet tunnel peut aussi être envisagée, qu'elle soit ou non assistée par pièges. En effet, les valeurs de champ à l'interface anode/semi-conducteur peuvent atteindre  $2 \cdot 10^{-7}$  V.cm<sup>-1</sup> pour une densité de pièges de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> placés à 0,3 eV de la HOMO du polymère. Cette énergie apportée aux trous peut être suffisante pour que ces charges traversent la barrière par effet tunnel et augmenter d'autant plus l'injection.

La forte augmentation de la densité de trous dans le volume, à cause du potentiel nul, peut aussi augmenter la diffusion des charges dans la structure [Dibb et al., 2013; Kirchartz, 2013]. Ce courant peut contribuer à augmenter le courant direct si la direction de ce courant de diffusion est identique au courant de dérive des trous, ou bien peut aussi à l'inverse être la cause d'une diminution du courant global s'il est de sens opposé. La contribution de ce courant diffusif n'a cependant pas pu être déterminée.

En résumé, des pièges proches de la HOMO du polymère peuvent expliquer l'augmentation du courant direct. Celle-ci peut être due à une augmentation de l'injection de charges par effet thermo-ionique, à une émission par effet tunnel (assisté par pièges ou non), ou encore à la contribution d'un courant diffusif additionné au courant de dérive imposé par la tension positive.

Ces pièges accepteurs, si leur profondeur est inférieure à 0,4 eV, permettent d'expliquer à la fois l'augmentation du courant direct à +2V, du ratio d'EQE à -2V et de la capacité à 0V. Ces pièges semblent être créés par l'oxygène, présent dans l'atmosphère, qui diffuse dans la structure. En effet, les photodiodes placées en atmosphère inerte et dans le noir ne subissent pas de dégradations. La seule différence étant l'air sec, il est possible de supposer que l'oxygène présent est donc à l'origine des phénomènes observés. Le niveau d'énergie proche de la HOMO du polymère ainsi évalué est en accord avec les travaux sur des cellules solaires à base de P3HT et du pentacène discutés dans le chapitre 2 [Khelifi et al., 2011; Lu and Meng, 2007; Knipp and Northrup, 2009]. Les travaux qui mentionnent un dopage assisté par lumière avec un niveau d'énergie de 3.75 eV attribuent ce niveau à des formes hydratées de l'oxygène sur des polymères seuls ayant été illuminés et en contact avec de la vapeur d'eau [Zhuo et al., 2009; Nicolai et al., 2012]. Dans notre cas, les différences majeures avec ces études résident dans l'absence d'eau dans l'environnement et d'illumination ainsi que dans l'utilisation d'un mélange polymère/PCBM. Selon l'environnement et les conditions d'utilisation des photodiodes, il est possible que les niveaux d'énergie apparaissant au cours du vieillissement puissent varier.

## La mobilité

La variation de la mobilité des porteurs peut être source de variations des caractéristiques électriques. Une augmentation de la mobilité des trous et des électrons conduit par

exemple à une augmentation du courant direct (figure 4.22 a)). La simulation du courant direct en fonction de la mobilité montre que le courant de trous est majoritaire en régime direct. En effet, la variation de la mobilité d'un porteur est effectuée pour une mobilité de constante du porteur de signe opposé de  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Ainsi pour des mobilités d'électrons inférieures à  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , le courant direct est défini par la mobilité des trous de  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Une baisse de la mobilité des électrons a été reportée lors de vieillissements à l'air de cellules solaires [Schafferhans et al., 2010]. D'après les simulations, une baisse de la mobilité entraîne une baisse du photo-courant, de l'EQE et du courant d'injection (figure 4.22) ce qui ne concorde pas complètement avec les mesures effectuées dans cette étude. Nous avons tenté une mesure de mobilité par CELIV sur des photodiodes avant et après vieillissement. Malheureusement une forte augmentation de la capacité du système rend très imprécise l'extraction d'une valeur de mobilité après vieillissement. Dans ce cas l'expérience n'a pas pu conforter le résultat de la simulation.

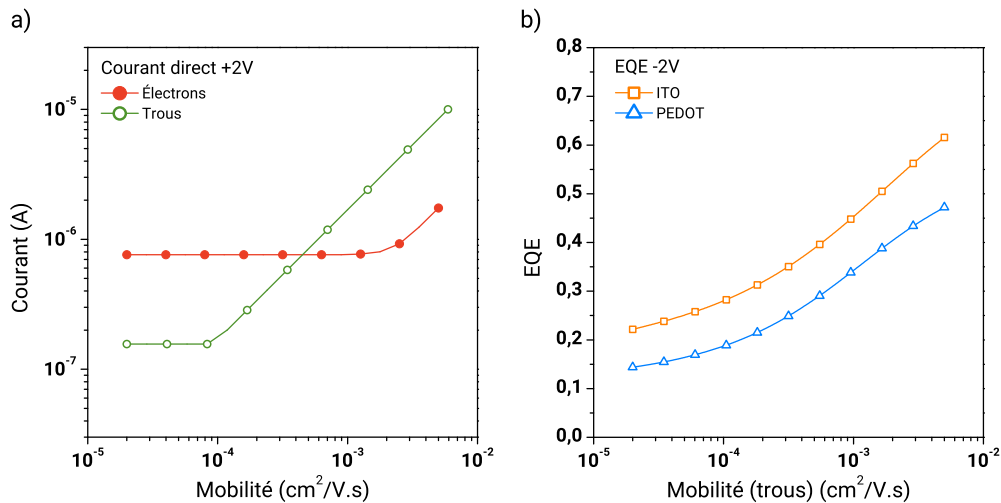


FIGURE 4.22 – Simulations en fonction de la mobilité des trous et des électrons du courant d'obscurité à +2V (a) et en fonction de la mobilité des trous de l'EQE à -2V du côté ITO et PEDOT:PSS (b)

### Modélisation de la dégradation

Au premier ordre, la seule présence de pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère dans la structure suffit à expliquer toutes les dégradations observées: diminution de l'EQE à -2V du côté PEDOT:PSS, augmentation du courant d'injection et de la capacité à 0V. Dans le but de préciser cette hypothèse, des simulations sont effectuées en ajustant les caractéristiques de courant-tension, d'EQE à -2V et de capacité en tension, avant et après vieillissement. Les paramètres utilisés en données d'entrée du modèle sont synthétisés dans le tableau 4.1 ci-dessous. Un même jeu de paramètres est utilisé avant et après vieillissement, à l'exception de l'implémentation de pièges accepteurs à 0.32 eV de la HOMO du polymère après vieillissement (en rouge dans le tableau).

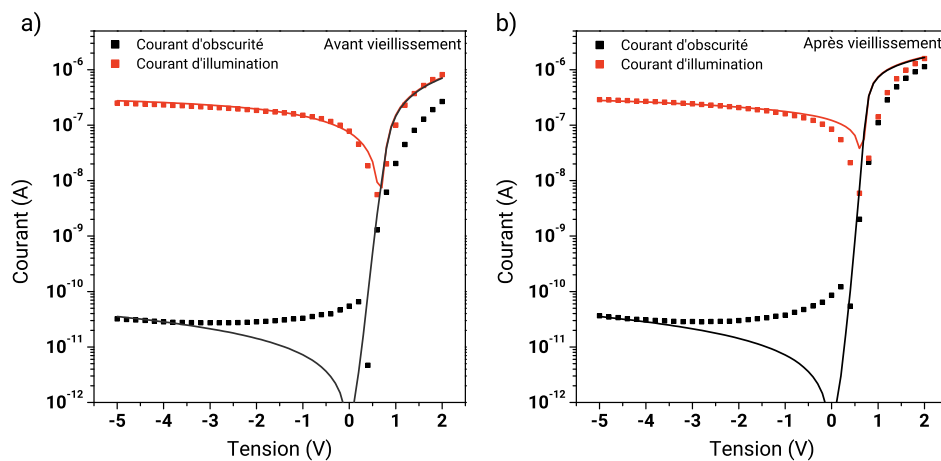


FIGURE 4.23 – Mesures (points) et simulations (traits pleins) de la caractéristique courant tension avant (a) et après vieillissement (b)

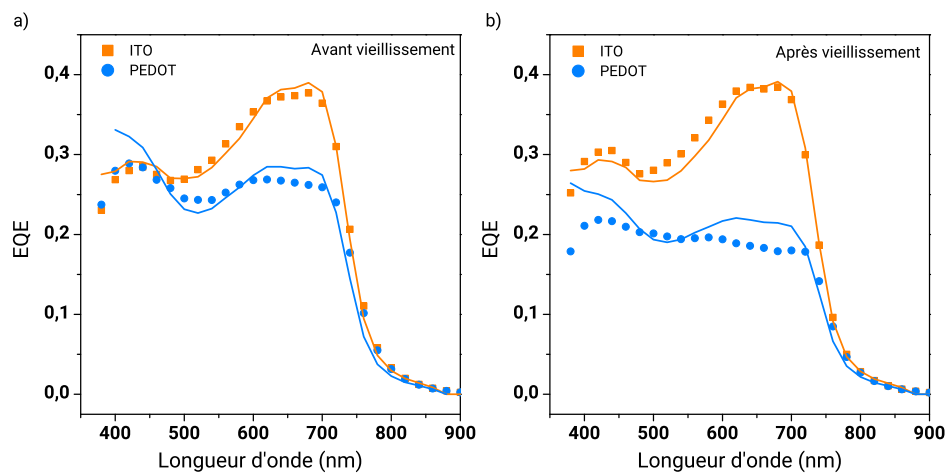


FIGURE 4.24 – Mesures (points) et simulations (traits pleins) de l'EQE selon le côté d'éclairage avant (a) et après vieillissement (b)

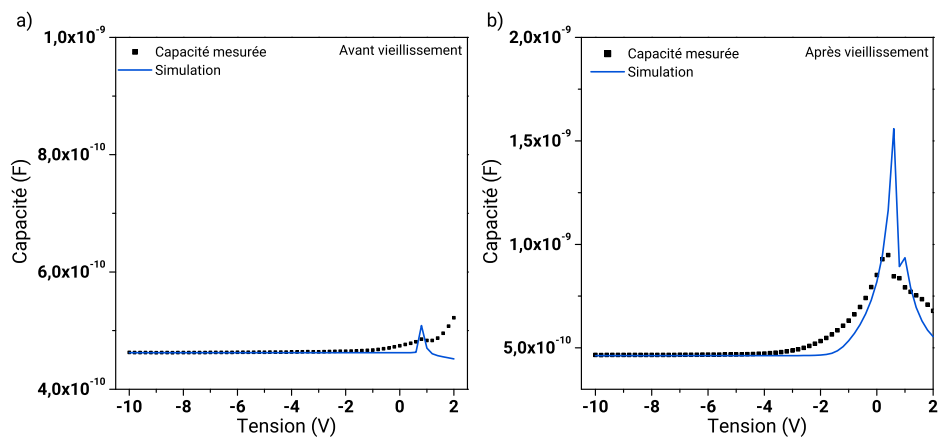


FIGURE 4.25 – Mesures (points) et simulations (traits pleins) de la capacité en tension avant (a) et après vieillissement (b)



Paramètre	Avant vieillissement	Après vieillissement
Travail de sortie PEDOT:PSS	4.84 eV	4.84 eV
Travail de sortie ZnO	4.1 eV	4.1 eV
Épaisseur couche active	380 nm	380 nm
HOMO <sub>PBDTTT-C</sub>	5.15 eV	5.15 eV
Gap électrique	1.45 eV	1.45 eV
Mobilité (e,h)	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$
Constante diélectrique	4	4
Densité [pièges neutres]	$5,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Profondeur [pièges neutres]	0.72 eV	0.72 eV
Densité [pièges accepteurs]	X	$8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Profondeur [pièges accepteurs]	X	0.32 eV
Résistance parallèle	$7 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$	$7 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$

TABLE 4.1 – Données d'entrée des simulations effectuées

Les simulations effectuées de la caractéristique courant-tension, de l'EQE, et de la mesure de capacité en tension, à l'aide des paramètres sont représentées respectivement sur les figures 4.23, 4.24 et 4.25. Avant vieillissement, une densité de pièges au milieu de la bande interdite est implémentée. Ces pièges permettent de modéliser le désordre interne (énergétique et structurel) qui règne dans la couche active et qui induit des pertes par recombinaisons. Ce désordre est intrinsèque aux matériaux organiques et est encore plus important pour des polymères amorphes, dont la structure dans le mélange donneur-accepteur n'est pas ordonné. Ce désordre a notamment pu être mis en évidence à l'aide des mesures de mobilité du chapitre 1 (section 1.1.5, page 13) qui indiquent des valeurs de mobilités plus faibles que les mobilités théoriques attendues.

Avant vieillissement, les caractéristiques sont plutôt bien reproduites par la simulation à l'exception du courant d'obscurité en régime inverse pour des valeurs proches de 0 et du courant d'injection où des écarts entre la mesure et la simulation apparaissent. Il n'a pas été possible de reproduire en simulation la différence au niveau de l'injection entre le courant d'illumination et le courant d'obscurité. Cette différence de photo-courant en régime direct est encore mal comprise et semble apparaître lorsqu'une barrière d'injection est présente ou lorsque la densité de charges est trop faible. Les écarts du courant d'obscurité en régime inverse peuvent être dus à des courants transitoires qui apparaissent dans la photodiode lorsque les points de mesure sont trop rapprochés temporellement. La photodiode étant mesurée de +2V à -5V, il est possible que des charges injectées en régime direct soient encore présentes lorsque la photodiode bascule en régime inverse. Si la mesure de courant tension est réalisée en aller retour en tension, cet effet apparaît comme un hystérésis. La dynamique des photodiodes est mesurée dans une partie suivante (section 4.3.3, page 144) et il est montré que les photodiodes utilisées sont assez lentes. Les courants transitoires peuvent être de type capacitifs. Cette hypothèse peut aussi être valable pour expliquer le courant non nul à 0V de la photodiode.

Après vieillissement, le seul ajout de pièges proches de la HOMO permet de reproduire correctement les 3 caractéristiques: de courant-tension, d'EQE et de capacité en tension. De légères disparités apparaissent aussi au voisinage du  $V_{OC}$ . Une pente plus importante

---

se dessine avec l'ajout de pièges et le régime résistif apparaît pour une tension plus faible qu'en mesure (figure 4.23 b)).

Sur la figure 4.24, on observe sur l'EQE pour une illumination du côté PEDOT:PSS, une augmentation de l'efficacité simulée pour des longueurs d'ondes inférieures à 450nm qui s'explique à priori par un problème de réflexion optique. Une hypothèse possible est une variation de la réflexion du PEDOT:PSS en fonction du dépôt. La réflexion serait alors inférieure pour un dépôt de PEDOT:PSS sur la couche active de la photodiode que pour un dépôt sur un substrat de verre, utilisé pour mesurer les indices optiques. Une réflexion de la lumière incidente à l'interface semi-conducteur/PEDOT:PSS plus faible en simulation, est aussi envisageable comme hypothèse.

Par ailleurs, la capacité à 0V est plus importante en simulation qu'en mesure et la déplétion n'est pas parfaitement reproduite (figure 4.25 b)). Il est important de rappeler que cette simulation du premier ordre est assez simpliste, et a pour but de mettre l'accent sur le phénomène dominant lors du vieillissement. Bien que l'ajout d'un niveau de pièges ne reproduise pas fidèlement les caractéristiques, cette seule implémentation permet d'expliquer les variations des trois caractéristiques mesurées à la fois. Plus le nombre de paramètres aléatoires est grand plus l'interprétation physique des modélisations est sujette à discussion. Ainsi faire varier un seul paramètre semble, au premier ordre, suffisant pour dégager le phénomène principal mis en jeu. Pour plus de précisions, il aurait pu être possible de jouer sur une distribution de pièges (de type Gaussienne par exemple), de modifier la mobilité comme expliqué précédemment, ou encore de faire varier la constante diélectrique, etc ...

Il est à noter que la solution de l'ajustement des simulations aux mesures ne possède pas de solution unique pour l'implémentation d'une densité de pièges à un niveau d'énergie. Les figures 4.18 4.19 et 4.20 (page 121) illustrent bien la multiplicité possible de la solution. Par exemple, la valeur de capacité de 1nF peut-être obtenue pour différentes profondeurs de pièges de 0 à 0.3 eV pour une densité de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> mais aussi pour une profondeur de 0.5 eV pour une densité de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> (figure 4.20, page 121).

Afin de déterminer la profondeur et la densité, des mesures de spectroscopie d'impédance sont notamment envisagées. L'utilisation de cette technique sur une gamme de température permet d'obtenir ces informations grâce à l'énergie d'activation [Fabregat-Santiago et al., 2011]. Une variable importante serait alors fixée et pourrait permettre une explication et des simulations plus précises.

#### 4.2.4 Réversibilité

La réversibilité du phénomène a enfin été testée. D'après la littérature les dégradations qui apparaissent lors d'une exposition dans le noir et sous oxygène sont quasiment complètement réversibles si les cellules sont placées sous vide secondaire ou chauffées en atmosphère inerte [Seemann et al., 2011]. Ces deux tests ont été conduits pour les deux photodiodes dont les mesures sont présentées dans ce manuscrit et pour deux autres photodiodes vieilles de la même manière et présentant des caractéristiques identiques au cours du vieillissement. Le premier couple de photodiode est placé pendant une semaine sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar environ) et le deuxième couple chauffé en boîte à gants

à 110 °C pendant 15 minutes.

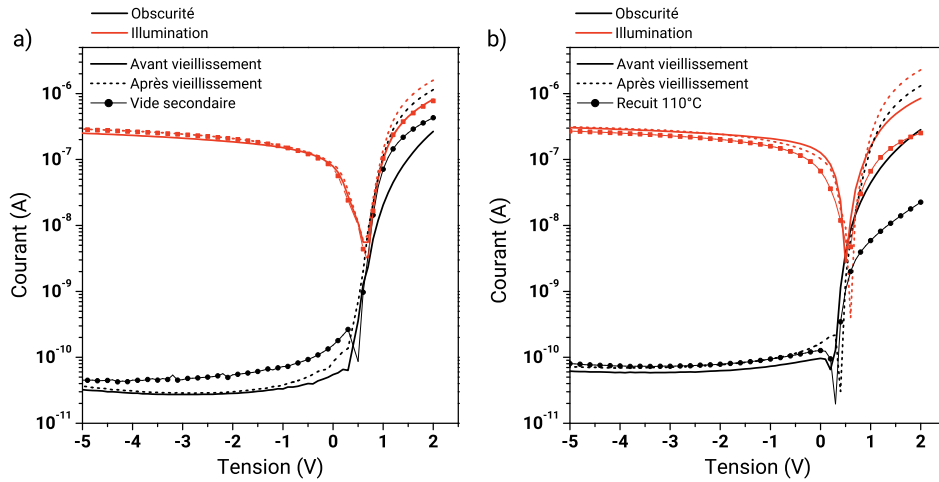


FIGURE 4.26 – Caractéristiques courant-tension de photodiodes avant, après vieillissement dans le noir et air sec. Les photodiodes sont soit placées sous vide secondaire pendant une semaine (a) soit à 110 °C pendant 15 minutes en atmosphère inerte (b)

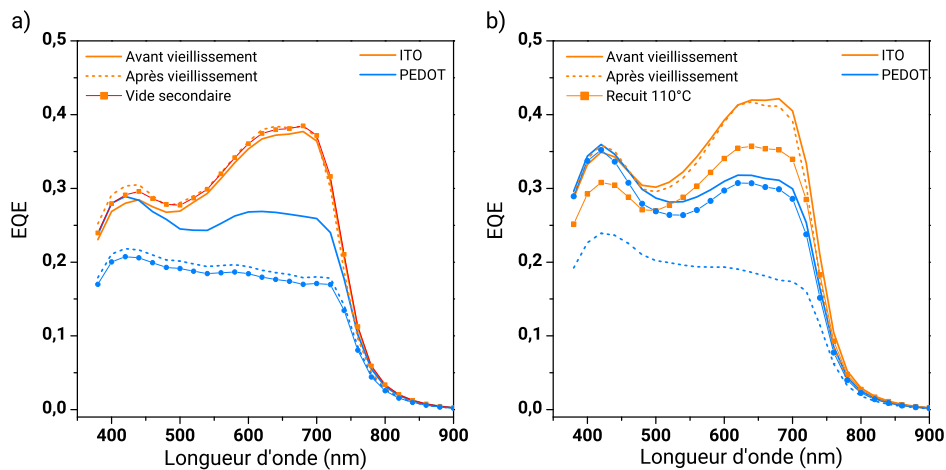


FIGURE 4.27 – Efficacité quantique externe à -2V de photodiodes avant, après vieillissement dans le noir et air sec. Les photodiodes sont soit placées sous vide secondaire pendant une semaine (a) soit à 110 °C pendant 15 minutes en atmosphère inerte (b)

Après passage sous vide secondaire, le courant d'injection et la capacité à 0V diminuent légèrement (figure 4.26 a) et 4.28 a)), tandis que l'EQE du côté PEDOT:PSS est inchangé (figure 4.27 a)). La réversibilité n'est donc pas complète lorsque les photodiodes sont seulement placées sous vide secondaire pendant une semaine.

Si les photodiodes sont placées à 110 °C en atmosphère inerte, la récupération des caractéristiques est plus efficace: après recuit aucune déplétion n'est à noter sur la capacité (figure 4.28 b)), l'EQE du côté PEDOT:PSS retrouve sa valeur d'origine (figure 4.27 b)), et le courant d'injection diminue (figure 4.26 b)). Toutefois d'autres dégradations apparaissent: l'EQE du côté ITO diminue de 10%(figure 4.27 b)) et le courant

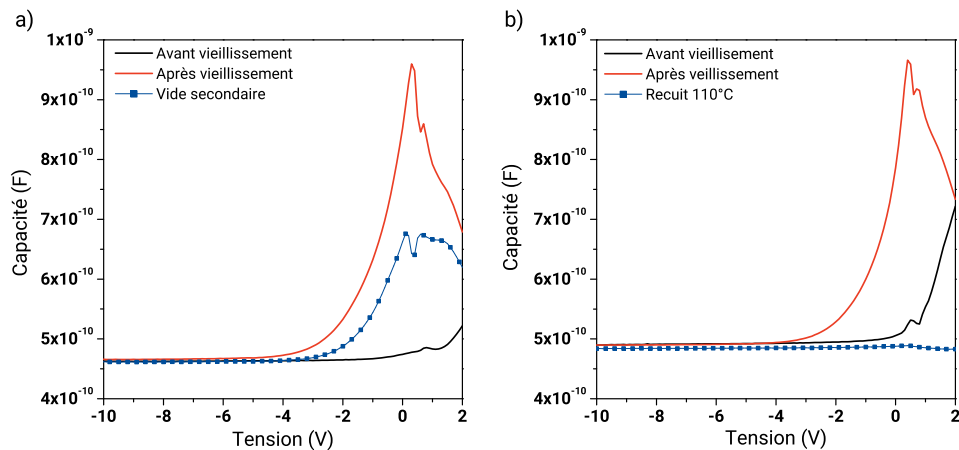


FIGURE 4.28 – Mesures de capacité en tension de photodiodes avant, après vieillissement dans le noir et air sec. Les photodiodes sont soit placées sous vide secondaire pendant une semaine (a) soit à 110 °C pendant 15 minutes en atmosphère inerte (b)

d'injection diminue jusqu'à une décade de plus que la mesure initiale (figure 4.26 b)). Le recuit semble donc plus efficace avec néanmoins la contrepartie de dégrader sensiblement d'autres caractéristiques de la photodiode.

Les dégradations qui apparaissent au cours du vieillissement dans le noir et en présence d'oxygène semblent donc réversibles, cependant lors des tests effectués soit la réversibilité n'est pas totale soit elle engendre des dégradations supplémentaires surement dues à la température. Il est possible que les temps utilisés ne soient pas optimaux: celui de passage sous vide soit trop court et celui de recuit trop long.

#### 4.2.5 Conclusion

En résumé, les principales hypothèses développées au début de l'analyse pour expliquer les dégradations de l'EQE du côté PEDOT:PSS et l'augmentation de la capacité et du courant direct étaient: une augmentation de la température de la photodiode, une variation du travail de sortie des électrodes, la création d'états de gap dans la couche active ou la variation des mobilités. La première hypothèse a rapidement été écartée et ne permet d'expliquer que les légères variations de courant observées lors de la mesure. La variation du travail de sortie de la cathode et de l'anode ont aussi pu être exclues à l'aide de différentes mesures couplées à des simulations. Ces variations n'induisent qu'un changement dans l'injection des charges et non dans la variation de la capacité ou de la collection de charges photo-générées. La mobilité a aussi pu être mise à l'écart comme une diminution de celle-ci induit à la fois une diminution du photo-courant des deux cotés d'éclairement ainsi qu'une diminution de l'injection. Enfin l'étude de pièges dans la photodiode a permis de proposer une explication pour la variation des trois caractéristiques électriques mesurées.

Le vieillissement de photodiodes dans le noir et sous air sec, et plus précisément l'oxygène de l'atmosphère, semble induire des pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère. Ces pièges conduisent à une courbure du potentiel dans la couche active et ainsi à une dégradation du photo-courant pour une illumination du côté de l'électrode de PEDOT:PSS, une augmentation de la capacité à 0V et de l'injection des charges en régime direct. La dégradation semble être réversible lorsque la photodiode est recuite en atmosphère inerte quelques minutes, et partiellement lorsqu'elle est placée sous vide secondaire pendant plusieurs centaines d'heures.

### 4.3 Étude de l'impact de l'oxygène couplé à la lumière

Les études matériaux présentées dans le chapitre 3 ont permis de mettre en évidence la photo-oxydation de la couche active lorsqu'elle est soumise à l'air ambiant et à une source lumineuse. Les premières études en vieillissement de photodiodes non encapsulées ont montré une dégradation très rapide des caractéristiques électro-optiques lors du vieillissement dans ces conditions (vieillessement V1, section 3.2.1, page 82). Cette dégradation a pu être mise en parallèle avec la photo-dégradation de la couche active. Cependant, la dégradation complète des dispositifs n'a pas permis d'analyser finement les mécanismes observés. Par ailleurs, plusieurs facteurs ont pu intervenir dans cette dégradation: l'oxygène, l'humidité, la lumière et le stress électrique. La partie précédente a permis de mettre en évidence l'impact de la lumière sans oxygène (vieillessement V4) et dans un second temps de l'oxygène extrinsèque sans lumière sur les photodiodes (vieillessement V5). Sans oxygène ni eau, les dispositifs ne présentent quasiment aucune dégradation tandis que lorsque l'oxygène est présent dans l'atmosphère, sans lumière ni humidité, des tendances ont pu être dégagées: une diminution de l'EQE pour un éclairage du côté de l'électrode de PEDOT:PSS, une augmentation du courant d'injection et de déplétion de la capacité.

Dans la partie suivante, nous examinons l'impact de la lumière combinée à l'oxygène. Des photodiodes non encapsulées sont mesurées au cours du temps dans une atmosphère contenant de l'air sec, sans vapeur d'eau (mesuré en dessous de 0,5%, limite de mesure de la sonde), sous illumination ( $5\text{W}/\text{m}^2$ , spectre présenté en figure 3.29, 98) et placées sous un stress électrique de  $-2\text{V}$ . Une photodiode de référence est stockée dans le noir. Dans une seconde partie, la mise en évidence de l'impact du stress électrique sera abordée.

#### 4.3.1 Vieillessement et caractérisations

##### Étude aux temps longs

Une mesure sur une échelle de temps de 300h est tout d'abord réalisée. Le courant direct à  $+2\text{V}$  de la photodiode placée sous air sec et illumination, suit d'abord une augmentation pendant 5h puis décroît jusqu'à quelques dizaines de nanoampères (figure 4.29 a)). Au contraire, le courant direct à  $+2\text{V}$  de la photodiode placée en atmosphère inerte subit seulement une augmentation en 50h puis se stabilise (figure 4.29 a)). Le courant inverse d'illumination des photodiodes vieilles sous air sec décroît de deux décades en 100h et reste stable pour les photodiodes en atmosphère inerte (figure 4.29 b)). Les

courants inverses d'obscurité à  $-2V$  et  $-5V$  suivent une augmentation jusqu'à 20h puis une diminution pour la photodiode mesurée sous air sec (figure 4.30). Le courant inverse d'obscurité reste stable pour la photodiode en atmosphère inerte, malgré les légères variations associées au bruit de mesure.

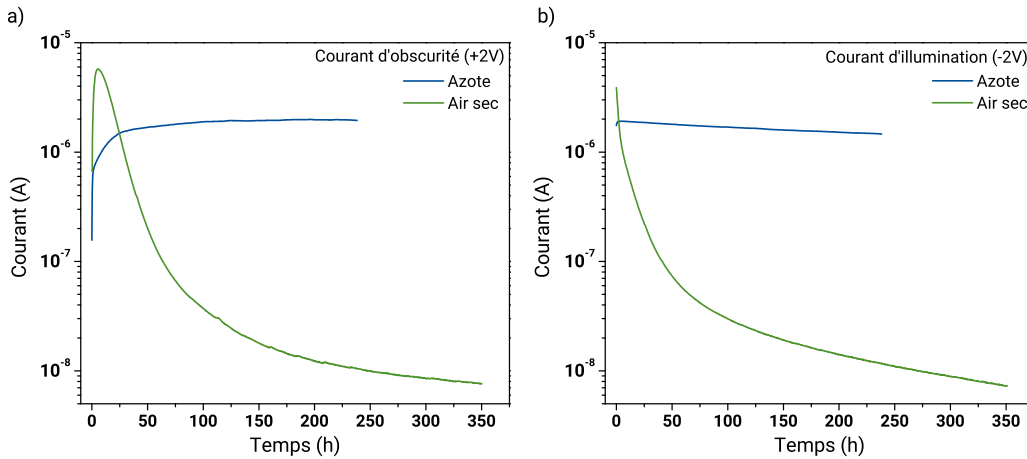


FIGURE 4.29 – Suivi du courant d'obscurité en régime direct à  $+2V$  (a) et du courant d'illumination en régime inverse à  $-2V$  (b) au cours du temps, pour des photodiodes vieilles sous air sec, illumination et sous un stress électrique de  $-2V$

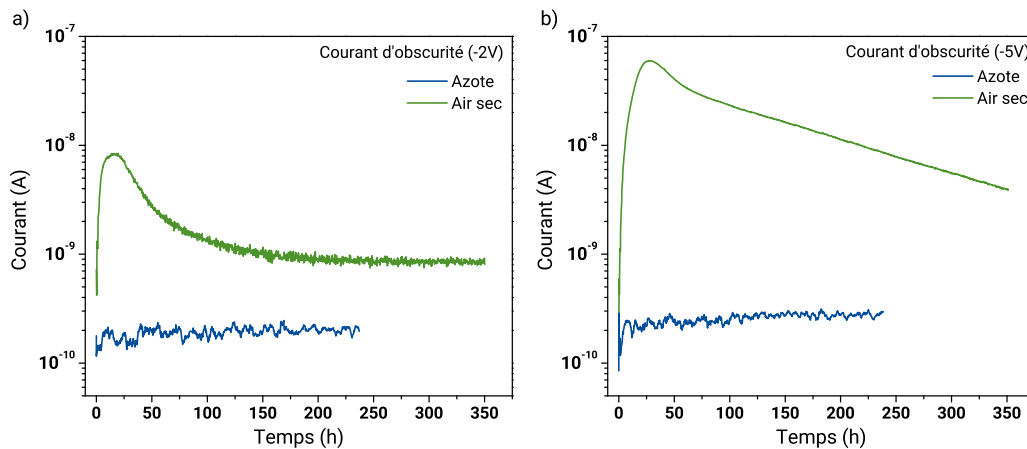


FIGURE 4.30 – Mesure du courant d'obscurité en régime inverse à  $-2V$  (a) et à  $-5V$  (b)

Au cours des 3 premières heures de mesure, l'augmentation du courant direct à  $+2V$  est très probablement liée à une augmentation de la température dans l'enceinte. La mesure de température à l'aide d'un thermocouple indique effectivement une hausse de la température pendant les 3 premières heures de  $21^{\circ}C$  à  $27^{\circ}C$  (figure 4.31). Cette hausse de la température est due à l'illuminateur à LEDs dont l'électronique d'alimentation a tendance à chauffer. L'augmentation du courant direct lorsque la photodiode est placée en atmosphère inerte peut s'expliquer uniquement par cette augmentation de la température. En effet, d'après la figure 4.12 de la partie précédente (section 4.2.3, page 113), une hausse de  $21$  à  $27^{\circ}C$  permet d'expliquer une hausse de  $1 \mu A$  du courant direct. La mesure précise de température de la photodiode placée sous air sec n'a cependant pas pu

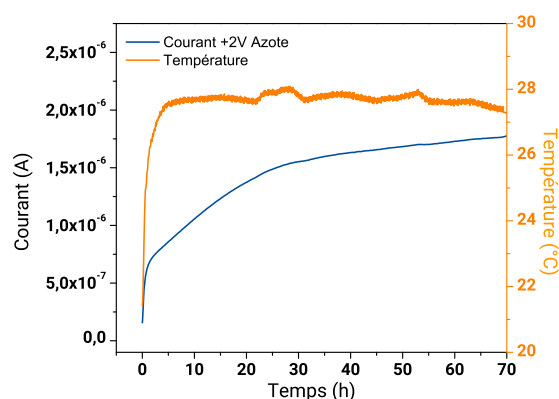


FIGURE 4.31 – Suivi du courant d’obscurité en régime direct à +2V pour le vieillissement en atmosphère inerte et de la température dans l’enceinte

être effectuée. L’augmentation du courant d’injection des photodiodes placées sous air est plus importante que celle placée en atmosphère inerte et passe de  $0,7 \mu\text{A}$  à  $6 \mu\text{A}$ . La hausse de la température ne suffit donc pas à expliquer cette augmentation du courant direct sous air sec.

Une variation de température ne permet pas non plus d’expliquer l’augmentation du courant inverse. En effet, la mesure de la figure 4.12 b), présentée dans la partie 4.2.3 (page 112), n’indique aucune variation du courant inverse d’obscurité avec la température. De plus le courant inverse d’obscurité de la photodiode placée en atmosphère inerte ne varie pas, bien que la température de l’enceinte augmente.

Il est possible que le mécanisme qui contribue à l’augmentation du courant direct soit semblable à celui observé dans le cas du vieillissement V5 dans le noir. D’après les résultats précédents, il n’est pas incohérent de supposer que l’oxygène soit en cause ici. Il serait responsable d’une augmentation de la densité de pièges proches de la HOMO qui induisent une augmentation du courant d’injection. La différence entre les deux mesures (air sec et azote) étant uniquement l’oxygène, cette hypothèse d’une augmentation de pièges accepteurs est donc raisonnable.

En régime inverse pour les photodiodes placées sous air sec, le photo-courant diminue fortement avec le temps d’exposition à la lumière, tandis que le même courant mesuré pour les photo-diodes placées en atmosphère inerte semble être stable (figure 4.29). La diminution du courant d’illumination en régime inverse et de celui d’injection est donc liée à la présence d’oxygène dans l’atmosphère et une augmentation de la densité de pièges est probable. Ce résultat est cohérent avec les études matériaux du chapitre 3 et celles de la littérature sur le P3HT notamment présentées dans le chapitre 2, section 2.2.2 (page 55) [Seemann et al., 2011; Khelifi et al., 2014].

L’hypothèse de pièges induits par la lumière et l’oxygène permet aussi d’expliquer l’augmentation du courant inverse d’obscurité pendant les 20 premières heures (figure 4.30). Cette hypothèse semble être la plus probable d’autant qu’un fort effet de champ apparaît sur la vitesse de dégradation des courants d’illumination et d’obscurité mesurés à -2V et -5V (figure 4.32). En effet, que ce soit pour le courant d’illumination ou d’obscurité, dans les deux cas la vitesse de dégradation est plus importante pour la mesure du courant

à -2V qu'à -5V.

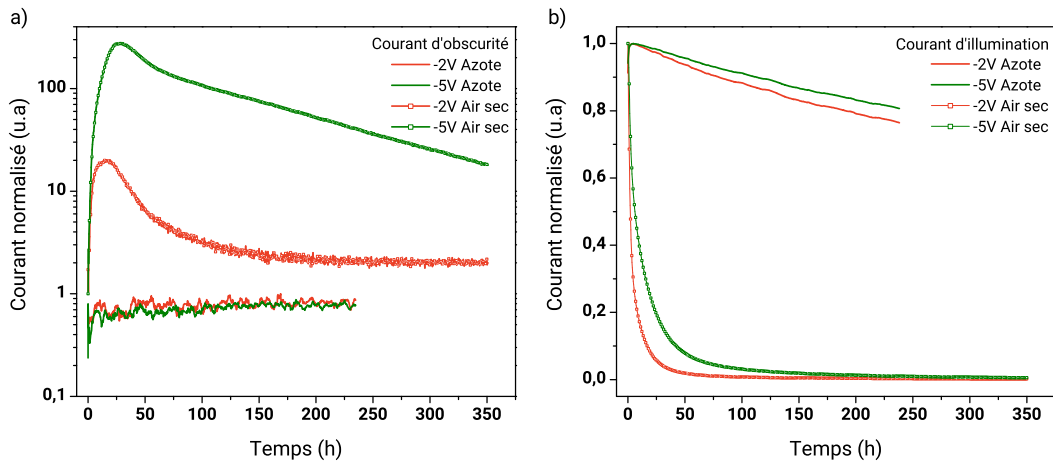


FIGURE 4.32 – Courants normalisés à -2 et -5V: d'obscurité (a) et d'illumination (b)

La cause de la diminution des courants d'obscurité en régime direct et inverse qui apparait après 20h de vieillissement n'a pas pu être déterminée. Cette diminution est modélisable par une augmentation de la résistance parallèle de la photodiode, toutefois la signification physique de cette résistance est assez floue. Cette résistance peut trouver son origine dans la dégradation de la couche active par photo-oxydation (figure 4.33), ce qui est cohérent avec la perte quasi-intégrale du photo-courant (figure 4.29). L'augmentation de la résistivité des électrodes, et notamment du ZnO lorsqu'il est placé à l'air peut être une autre hypothèse [Yen, 1975; Studenikin et al., 2000; Verbakel et al., 2006]. Cette hypothèse irait alors dans le sens de la diminution du courant direct après 10h de vieillissement pour la photodiode placée à l'air (figure 4.29 a)).

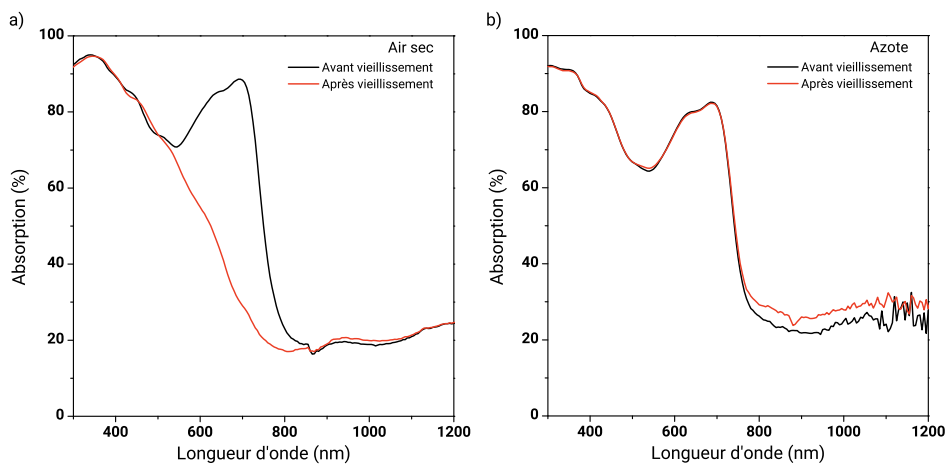


FIGURE 4.33 – Mesure de spectroscopie UV-Visible de l'empilement de la photodiode avant et après vieillissement illumination sous air sec (a) et atmosphère inerte (b)



Le vieillissement s'articule en deux temps notamment pour le courant d'obscurité en régime direct et inverse. Une première phase d'augmentation des courants apparaît jusqu'à 20h environ puis s'ensuit une diminution jusqu'à la fin du vieillissement. La phase d'augmentation du courant direct est en partie due à la température mais un autre phénomène a lieu en parallèle. Une augmentation de pièges proches de la HOMO induits par l'oxygène comme étudié dans la partie précédente est une hypothèse probable. La diminution qui survient après 20h est plus délicate à analyser et peut être modélisée grâce à une augmentation de la résistance parallèle de la photodiode. Cette augmentation de la résistance peut provenir d'une hausse de la résistivité des électrodes ou de la forte dégradation par photo-oxydation de la couche active.

### Étude aux temps courts

Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la première phase de dégradation, un vieillissement plus court a été mené. Nous nous intéressons ici à une phase de vieillissement de 2h (inférieure à la durée de 20h environ mesuré pour cette première phase).

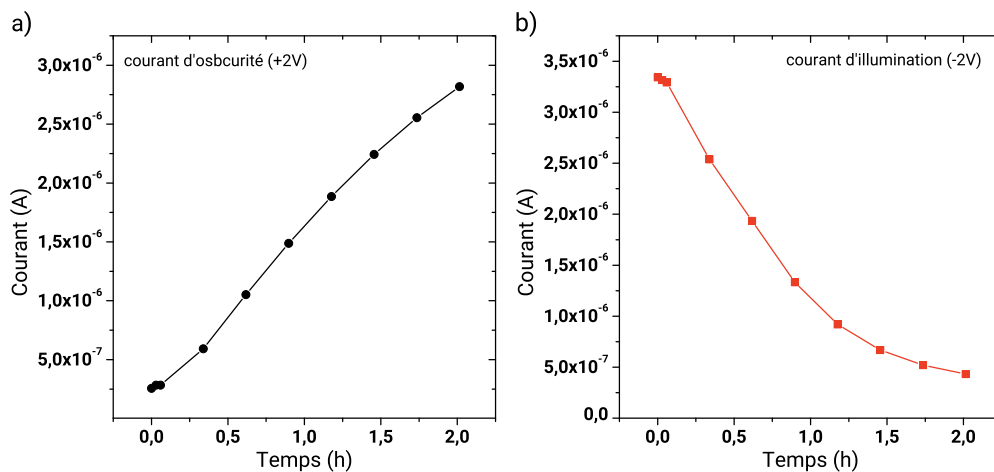


FIGURE 4.34 – Suivi du courant d'obscurité à +2V et d'illumination à -2V de photodiodes vieilles à -2V, sous illumination et sous air sec

De la même manière que pour le vieillissement précédent (ce qui confirme son caractère non singulier) le courant direct suit une augmentation et le courant inverse d'illumination se dégrade au cours du temps (figure 4.34).

La dépendance en tension de la cinétique de dégradation est aussi bien en accord avec le vieillissement long sous illumination et air sec présenté précédemment (figures 4.32 et 4.35). Le courant d'illumination mesuré à -2V décroît de manière plus rapide que celui à -5V. Le courant d'obscurité en régime inverse augmente de manière équivalente pour les deux tensions. Cette observation est identique à celle effectuée dans la section précédente sur le vieillissement long dans les mêmes conditions.

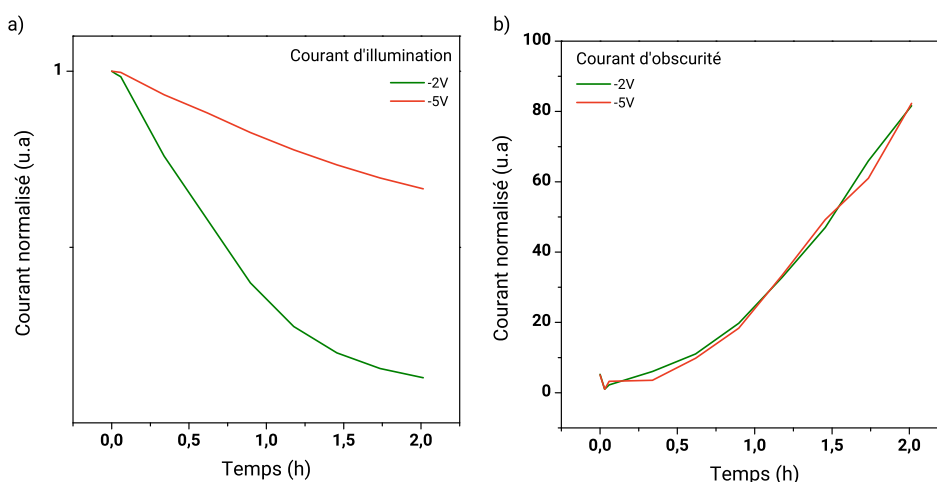


FIGURE 4.35 – Suivi du courant d’illumination à -2V et -5V (a) et d’obscurité à -2V et -5V (b) sous air sec

### Caractérisations avant et après vieillissement (temps courts)

Le courant d’injection augmente de manière plus rapide sous illumination pour ce vieillissement que pour la diode de référence stockée pendant un temps équivalent dans le noir et sous air sec. Le courant augmente de  $2,35 \mu\text{A}$  pour celle sous lumière tandis qu’une augmentation de  $0,35 \mu\text{A}$  est observée pour celle stockée sans lumière (figure 4.36). Pour cette photodiode stockée dans le noir, cette variation du courant direct est la seule observée sur l’ensemble des caractéristiques. Concernant la photodiode placée sous lumière, le courant inverse d’obscurité augmente, celui d’illumination diminue avec une forte dépendance en champ. Une forte forme en S (*S-Shape*) apparait aussi au voisinage du  $V_{OC}$  (figure 4.37). La caractéristique courant tension est ici mesurée jusqu’à -20V. L’augmentation du courant inverse d’obscurité à forte tension sera analysé plus loin et peut être expliqué par une émission de type thermoélectrique. Il est à noter que cette dépendance est présente sur l’ensemble des photodiodes fabriquées (figure 4.36 b)).

Après vieillissement sous lumière, l’efficacité quantique à -2V diminue fortement pour les deux cotés d’éclairement (figure 4.38 a)). Ce résultat est cohérent avec la mesure de courant-tension. Des mesures d’EQE à 0V et à -5V confirment la dépendance en champ observé sur l’IV: plus le champ électrique est important plus l’efficacité mesurée est importante. Cette dégradation est encore une fois uniquement liée au couple oxygène et illumination car l’EQE pour la photodiode de référence placée dans le noir ne subit aucune dégradation (figure 4.38 b)).

Enfin la mesure de capacité en tension révèle une forte déplétion jusqu’à -10V qui atteint  $1,4 \text{ nF}$  pour la photodiode placée sous illumination (figure 4.39 a)).

La réversibilité des dégradations a été étudiée en plaçant les diodes vieilles dans une chambre sous vide secondaire pendant une semaine. Toutefois, contrairement au vieillissement dans le noir et sous air sec (vieillissement V5) ou la réversibilité semblait partiel-

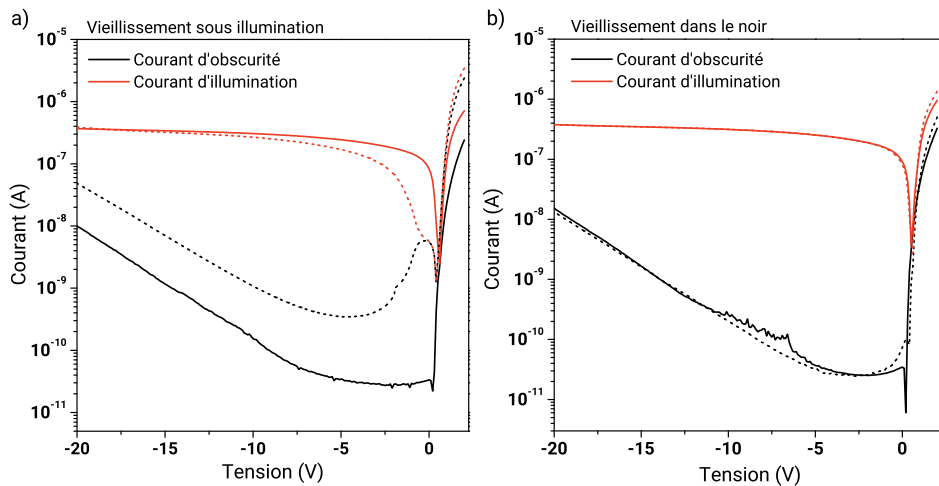


FIGURE 4.36 – Caractérisation courant-tension avant et après vieillissement en air sec, sous illumination a) et une photodiode stockée dans le noir b)

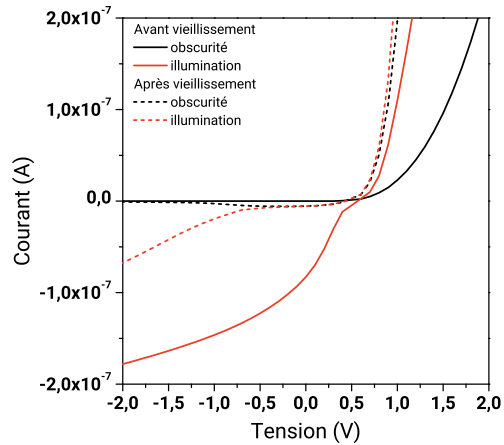


FIGURE 4.37 – Caractérisation courant-tension avant et après vieillissement en air sec sous illumination et air sec

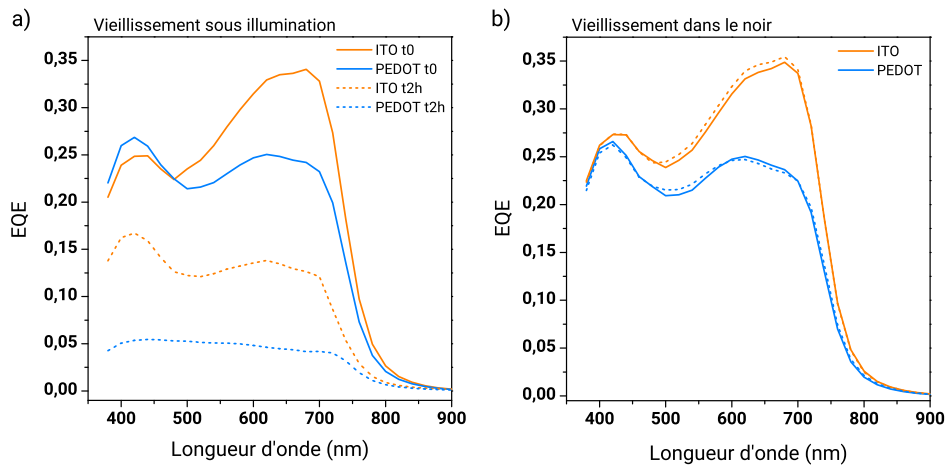


FIGURE 4.38 – Mesure de la capacité en tension avant et après vieillissement en air sec sous illumination a) et dans le noir b)

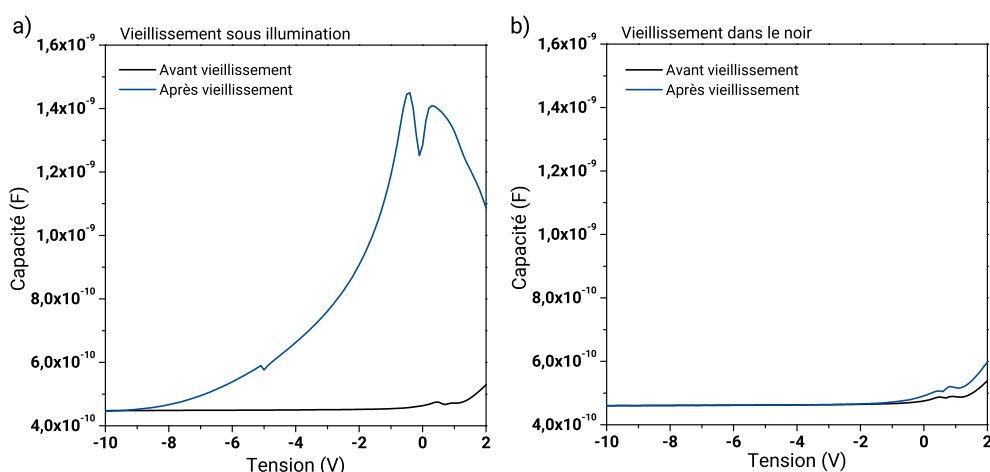


FIGURE 4.39 – Mesure de la capacité en tension avant et après vieillissement sous illumination a) et dans le noir b)

lement réversible, la dégradation observée ne l'est pas du tout. L'ensemble des caractéristiques (courant tension, EQE et capacité) demeure identique avant et après passage sous vide. Ce résultat est cohérent avec les analyses de la bibliographie effectuées dans le chapitre 2 (section 2.2.2, page 55) pour lesquelles la partie irréversible du vieillissement est attribuée à la photo-oxydation de la couche active [Seemann et al., 2011; Street et al., 2012].

### 4.3.2 Analyse et hypothèses (temps courts)

Les différentes variations des caractéristiques sont proches de celles observées dans la partie précédente pour le vieillissement sans lumière (vieillissement V5). Cependant, ici, les phénomènes semblent être exacerbés. L'augmentation du courant direct est plus rapide, la déplétion de la capacité en tension et la dégradation de l'EQE pour un éclairage du côté PEDOT:PSS sont plus importantes. Une forte diminution de l'efficacité quantique du côté de l'ITO est aussi mesurée. Par ailleurs, ces dégradations sont mesurées pour un temps de vieillissement de 2h, comparé aux 350h de l'étude précédente dans le noir. Bien que les effets sur les caractéristiques électriques soient d'ores et déjà observables, les mécanismes mis en jeu doivent être étudiés.

En 2h de vieillissement, une mesure d'absorption optique ne permet pas de mettre en évidence une réelle dégradation du matériau (figure 4.40). La diminution est à peine plus importante que l'erreur de mesure. Cependant, au regard des mesures d'absorption précédentes pour les temps longs (figure 4.33) et de l'étude matériaux du chapitre 3, il est possible de supposer que le mécanisme de photo-oxydation de la couche active soit initié. Il est cependant difficile de pouvoir annoncer avec précision le degré de photo-oxydation du matériau. Il n'est par exemple pas possible de savoir si les chaînes latérales ou principales sont majoritairement attaquées à ce stade. En effet les mesures matériaux effectuées dans le chapitre 3 ne permettent pas d'avoir d'information sur la dégradation avant une cinquantaine d'heures et ce, à cause de la limite de détection de la technique de

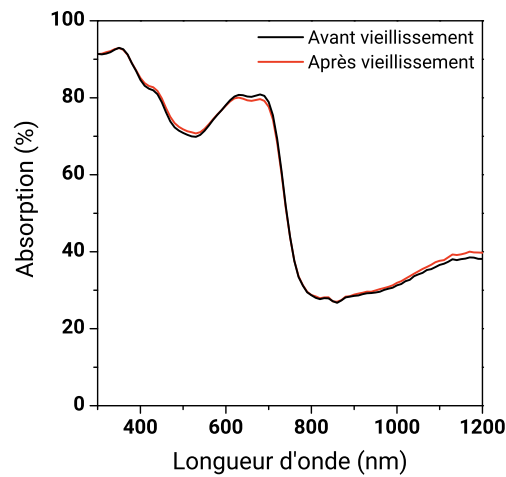


FIGURE 4.40 – Absorption optique de l'empilement de la photodiode avant et après vieillissement sous illumination

spectroscopie infrarouge utilisée. Des dégradations peuvent bien évidemment apparaître avant et auraient pu être mises en évidence à l'aide de mesures d'XPS ou RPE par exemple. Il est mentionné dans quelques études que la photo-oxydation peut être source de pièges [Khelifi et al., 2014; Street, 2013; Seemann et al., 2011]. Cette hypothèse est vérifiée par la suite.

Les pièges semblent en effet être de bons candidats pour expliquer les variations observées. Les simulations effectuées pour le vieillissement V5, dans le noir et sous air sec, ont permis d'expliquer l'augmentation du courant direct, la déplétion de la capacité ainsi que la diminution de l'efficacité quantique pour un éclairage du côté de l'électrode de PEDOT:PSS grâce à des pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère (figures 4.18, 4.19, 4.20, page 121). Pour ce vieillissement sous illumination et air sec (V6), les dégradations sont plus importantes et une diminution de l'EQE pour un éclairage du côté de l'électrode d'ITO, une augmentation du courant inverse d'obscurité et une forte forme en S au voisinage du  $V_{OC}$  sont mesurées en plus sur les caractéristiques.

Ces pièges accepteurs permettent aussi de modéliser le fort effet de champ qui apparaît sur le photo-courant: pour des faibles tensions les pièges sont très efficaces, les recombinaisons sont très importantes et le courant d'illumination diminue fortement. À fort champ, même si elles sont piégées, les charges ont moins de probabilité de recombiner car elles sont plus facilement dépiégées et extraites aux électrodes. Le taux de recombinaison de pièges accepteurs est simulé en fonction de la tension et représenté sur la figure 4.41. Plus la tension est faible, plus le taux de recombinaison est important et plus le nombre de charges piégées est important, ce qui correspond alors à un faible courant d'illumination. À l'inverse, plus la tension est grande, plus le taux de recombinaison diminue et le nombre de porteurs libres est grand ce qui induit alors un courant d'illumination plus important. La dépendance en tension dépend aussi de la profondeur du piège: plus les pièges sont proches du milieu du gap plus ils seront efficaces, ce qui est cohérent avec les simulations présentées sur la figure 4.18 (page 120).

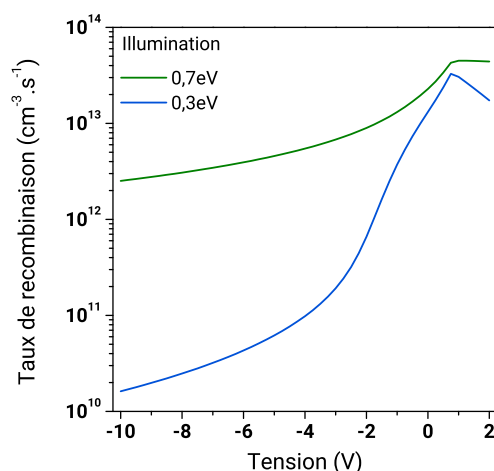


FIGURE 4.41 – Simulation du taux de recombinaison en fonction de la tension pour des pièges accepteurs placés à 0,7 eV et 0,3 eV au-dessus de la HOMO du polymère dans la bande interdite pour une densité de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

En revanche, la baisse de 20% de l'EQE pour l'éclairement du côté ITO n'a pas pu être modélisée seulement par une densité de pièges proches de la HOMO du polymère. En effet, ces pièges sont moins recombinants que des pièges placés au milieu du gap en régime inverse (figure 4.41). La densité de pièges accepteurs proches de la HOMO qu'il est possible d'implémenter pour l'ajustement est limitée par la déplétion de la capacité et l'augmentation du courant direct. Pour ce faire, une densité plus importante de pièges au milieu du gap a été ajoutée.

L'augmentation du courant direct avec les pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère a été analysée dans la partie 4.2.3 (page 122) et a entre autres pour origine une courbure des bandes qui induit une augmentation de l'injection de trous.

Les données d'entrées utilisées pour modéliser la photodiode avant et après vieillissement sont présentées dans le tableau 4.2. La photodiode stockée dans le noir n'est pas présentée ni simulée ici, mais l'étude du vieillissement dans le noir a été effectuée dans la partie 4.2 (vieillessement V5), et les données d'entrées associées figurent dans le tableau 4.1.

Avant vieillissement, la caractéristique courant tension est reproduite avec les mêmes défauts que pour le vieillissement sous air sec et obscurité, c'est à dire avec une divergence pour le courant d'obscurité au voisinage de 0V et au niveau du courant d'injection (figure 4.42 a)) (voir discussion en section 4.2.3 page 124). Après vieillissement, seul le courant inverse d'illumination est reproduit correctement: pour des tensions inférieures à -3V et le courant d'obscurité entre -5V et -3V. L'écart à faible tension est lié à l'apparition de la forme en S. Souvent attribuée à une barrière d'injection ou d'extraction selon l'architecture et les matériaux utilisés, cette forme n'a pas non plus pu être reproduite avec la simple introduction de pièges. Des variations de travaux de sorties du ZnO peuvent être en cause mais aussi des variations de sa conductivité [Tress and Inganäs, 2013; Revaux et al., 2013], dont l'origine peut être une exposition à l'oxygène [Zhou et al., 2012]. L'apparition d'une couche isolante à l'interface anode/semi-conducteur, qui conduit à la

Paramètre	Avant vieillissement	Après vieillissement
Travail de sortie PEDOT:PSS	4.82 eV	4.82 eV
Travail de sortie ZnO	4.1 eV	4.1 eV
Épaisseur couche active	385 nm	385 nm
HOMO <sub>PBDTTT-C</sub>	5.15 eV	5.15 eV
Gap électrique	1.45 eV	1.45 eV
Mobilité (e,h)	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$
Constante diélectrique	4	4
Densité [pièges neutres]	$6,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Profondeur [pièges neutres]	0.72 eV	0.72 eV
Densité [pièges accepteurs]	X	$5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Profondeur [pièges accepteurs]	X	0.38 eV
Résistance parallèle	$7 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$	$1 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$

TABLE 4.2 – Données d’entrée des simulations effectuées dans le cas du vieillissement sous illumination et air sec

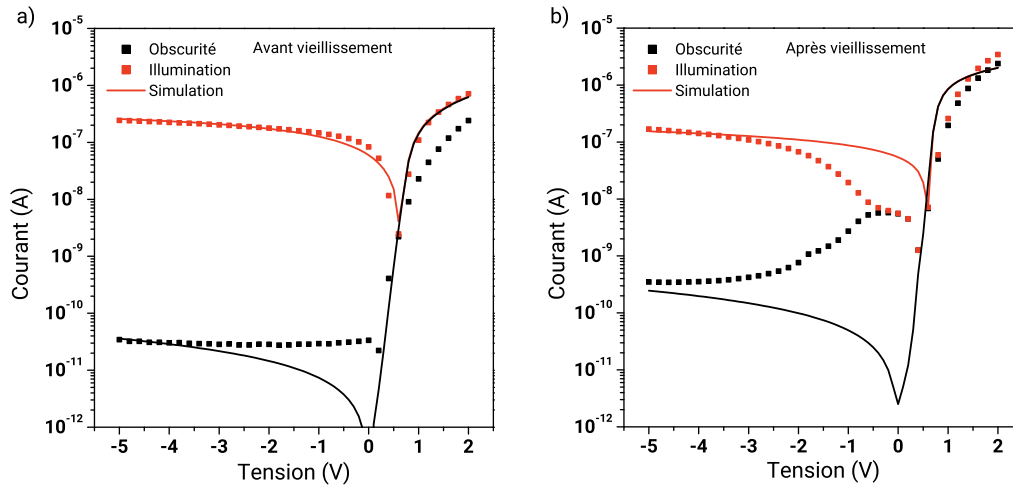


FIGURE 4.42 – Mesures et simulations numériques de la caractéristique courant-tension avant (a) et après vieillissement (b) sous illumination et air sec

formation d’un dipôle dont le champ électrique rayonné contrebalance le champ électrique interne, peut aussi être à l’origine de cette forme en S [Kumar et al., 2009]. Il est difficile de conclure à ce stade quelle interface est mise en cause. Pour le courant d’injection, il n’a en revanche été possible de reproduire qu’une tendance. En implémentant seulement des pièges, la forme exacte de l’injection n’a pas pu être simulée sans affecter les ajustements des mesures d’EQE et de capacité.

Le courant inverse à forte tension n’a pas pu non plus être simulé proprement avec l’outil de simulation AFORS-HET. En effet, à fortes tensions négatives, le courant d’obscurité mesuré augmente avec le champ électrique (figure 4.36 et 4.43). Cet effet peut être expliqué par une émission thermo-ionique de charges comme représenté sur la figure 4.43. On rappelle que ce phénomène a pu être mis en évidence pour l’injection lors de la mesure en température du courant direct des photodiodes (équation 4.5, page 114).

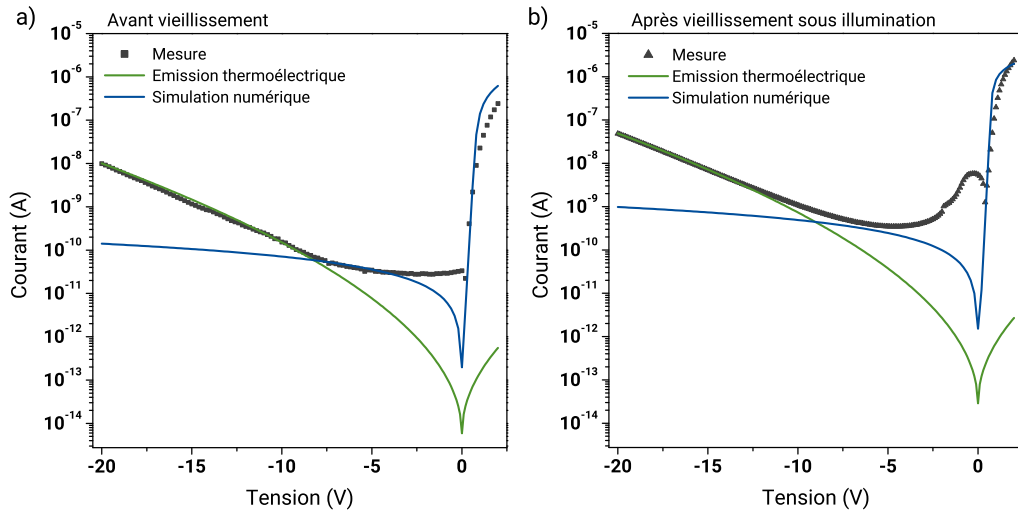


FIGURE 4.43 – Mesure du courant d’obscurité avant (a) et après vieillissement (b), simulations numériques et ajustement à l’aide du calcul d’une émission de charges de type thermoélectrique

Pour ces valeurs de tensions fortement négatives, les bandes étant fortement inclinées (et une courbure très probable), une émission de trous est possible au niveau de la cathode vers la HOMO du semi-conducteur (ou de l’anode vers la LUMO du polymère pour des électrons) [Keivanidis et al., 2009]. Avant et après vieillissement, une barrière énergétique vue par les charges de respectivement 0.3 eV et 0.26 eV, avant et après vieillissement sous lumière et air sec, est utilisée pour ajuster les courbes. Cette simulation analytique simple montre la limite du modèle de dérive diffusion (implémenté dans AFORS-HET) pour des fortes tensions.

Ainsi, le courant inverse possède deux composantes: à faible champ, le courant est modélisable par les équations de dérive-diffusion, puis lorsque le champ devient trop important, le courant est dominé par une émission thermo-ionique. Cette dualité est particulièrement visible avant vieillissement (figure 4.43 a)). De 0 à -8V, le courant inverse d’obscurité est faible, ne varie pas en fonction de la tension et est bien reproduit par la simulation numérique utilisant les équations de dérive-diffusion. A partir de -8V, le courant d’obscurité dépend de la tension et la simulation analytique par émission thermo-ionique ajuste parfaitement la courbe. Une émission par effet tunnel est difficilement envisageable car les valeurs de champ sont bien inférieures à la valeur théorique limite de 10<sup>7</sup> V/cm pour qu’il y ait apparition de ce type de transport. De plus le transport par effet tunnel est généralement décrit d’après une équation du type  $I \propto V^2 * \exp(-b/V)$ , avec  $I, V$  le courant et la tension et  $b$  une constante dépendante entre autres de la température, ce qui ne correspond pas à la dépendance du courant mesuré.

Après vieillissement, une légère divergence apparaît pour des longueurs d’ondes proches de 650nm, entre l’EQE du côté ITO mesuré et celui simulé (figure 4.44 b). Cet écart ne provient pas d’une dégradation optique, car d’après le spectre d’absorption il n’y a aucune différence avant et après vieillissement sur les spectres mesurés. Il est possible qu’un effet



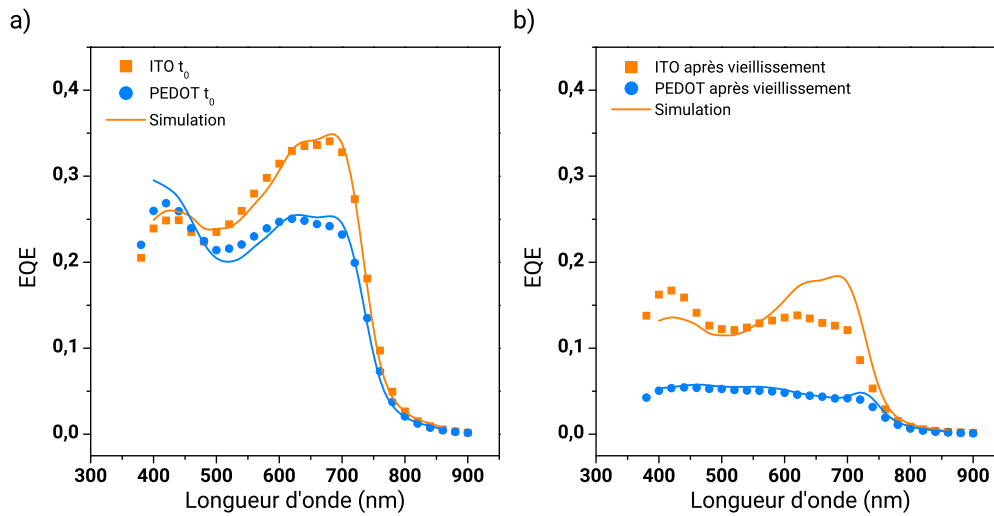


FIGURE 4.44 – Mesures et simulations numériques de l'efficacité quantique à  $-2V$  pour les deux cotés d'éclairément avant vieillissement (a) et après vieillissement (b) sous illumination et air sec

de champ, causé par des pièges par exemple, soit à l'origine de la forme observée de l'EQE mesuré, mais cette disparité reste inexplicée.

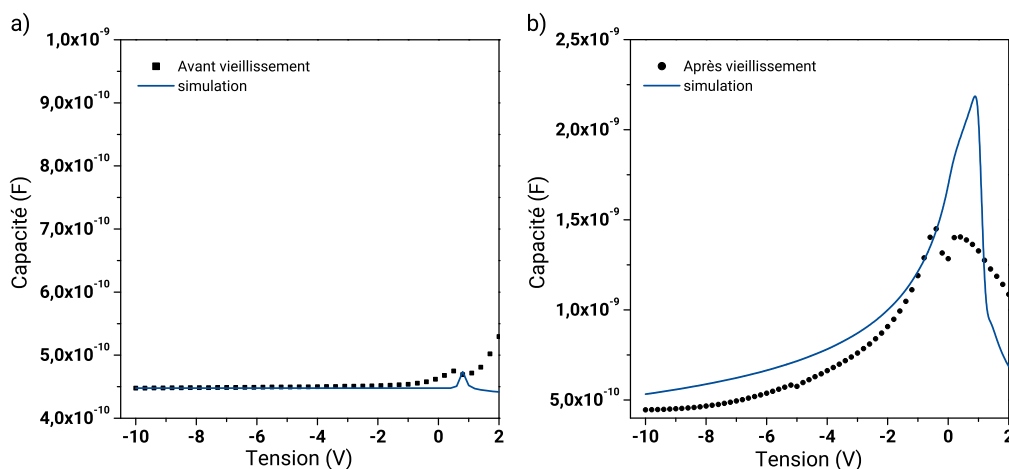


FIGURE 4.45 – Mesures et simulations numériques de la capacité en tension avant vieillissement (a) et après vieillissement (b)

En simulation, on observe sur la figure 4.45 que la capacité est nettement plus importante qu'en mesure et commence aussi à des tensions négatives plus grandes. La difficulté a été ici de pouvoir simuler les trois caractéristiques avec deux densités de pièges, les seules variables étant la position énergétique de ces pièges et leur densité. Comme pour l'étude précédente, il est important ici de faire ressortir la tendance et les mécanismes principaux mis en jeu lors du vieillissement qui semblent être ici l'apparition de deux densités de pièges, l'une proche de la HOMO du polymère et l'autre au milieu de la bande interdite.

---

En résumé, la simulation permet de dégager une hypothèse pour expliquer les dégradations majeures de la photodiode en vieillissement. L'écart qui existe entre les paramètres mesurés et la simulation peut avoir plusieurs causes. Premièrement, il est possible que l'ajustement ne soit pas optimal, car il a été effectué manuellement. Aucun algorithme d'ajustement n'a été utilisé afin de trouver la solution la plus proche des mesures en ne faisant varier que la profondeur et la densité des pièges. Une solution qui nous semblait optimale a été extraite et utilisée. Deuxièmement, cette approche constitue une approximation au premier ordre du vieillissement. Lors du vieillissement de nombreux autres phénomènes développés dans le chapitre 2 peuvent survenir et dégrader les caractéristiques de la photodiode. L'augmentation des pièges apparait ici comme étant le phénomène dominant dans la modification des caractéristiques électriques.

Ainsi, pour le vieillissement sous lumière et air sec, une hypothèse qui concorde avec les différentes mesures serait l'augmentation de pièges recombinants au milieu de gap, de type accepteurs ou neutres, couplés à l'apparition d'un niveau de pièges dont le niveau d'énergie serait placé au voisinage de la HOMO du polymère. En simulation, la différence majeure entre les vieillissements sous air sec, avec et sans lumière, réside dans la légère augmentation de la densité de pièges au voisinage de la HOMO du polymère ainsi que de la densité placée au milieu de la bande interdite pour les photodiodes illuminées. De plus, les phénomènes observés pour les vieillissements sous air sec sans lumière sont quasiment intégralement réversibles, ce qui n'est pas le cas lorsque les échantillons sont illuminés.

### 4.3.3 Mise en évidence de la présence de pièges dans la structure

#### Mesures dynamiques

Des mesures complémentaires ont été effectuées dans le but de mettre en évidence une augmentation de la densité de pièges dans la structure. Des mesures dynamiques avant et après vieillissement ont été réalisées dans ce but. La photodiode, polarisée à  $-2V$ , est illuminée à l'aide d'une source monochromatique rouge (centrée à  $650nm$ , longueur d'onde absorbée par la couche active selon le spectre d'absorption présenté en figure 1.13, page 10) pulsée à fréquence variable. Le gain ( $G_{dB}$ ) est mesuré comme étant le logarithme du rapport entre le courant mesuré de manière statique ( $I_0$ ) et celui correspondant à la réponse de la photodiode au créneau lumineux ( $I$ ) ( $G_{dB} = 20 \log \frac{I}{I_0}$ ). Le gain en fonction de la fréquence de la source lumineuse est mesuré et l'extraction de la fréquence de coupure, définie comme étant la fréquence pour laquelle le gain atteint  $-3dB$  ( $G_{dB}(\omega_0) = -3dB$ ), permet de quantifier la rapidité de la photodiode. Plus cette fréquence est petite et plus le temps de réponse de la photodiode sera long. Le temps de réponse de la photodiode est défini ici comme étant le temps qu'il lui faut pour atteindre 95% de sa valeur finale lorsqu'elle est soumise au créneau lumineux. Le profil de tension aux bornes de la photodiode au cours du temps peut généralement être modélisé par un système du premier ordre dont la constante de temps  $RC$  définit la rapidité du système (equation 4.6), avec  $R$  la résistance de la diode,  $C$  sa capacité et  $V_0$  la tension maximale atteinte en régime statique. La rapidité de la photodiode est donc plus importante pour des faibles capacités et résistances.

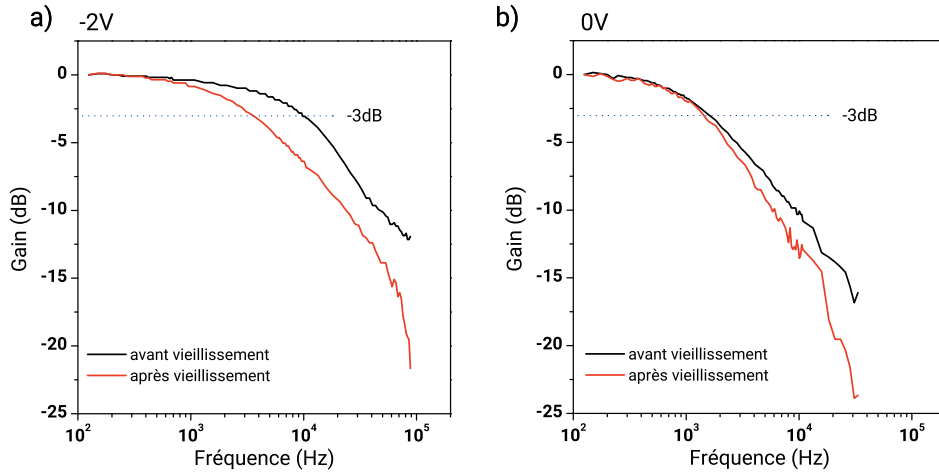


FIGURE 4.46 – Mesure dynamique de l’amplitude de la réponse de la photodiode avant et après vieillissement, excitée par un créneau rouge de fréquence variable à -2V (a) et 0V (b)

$$V(t) = V_0 \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \right) \quad (4.6)$$

Avant vieillissement, la fréquence de coupure est égale à 10 kHz pour un temps de montée équivalent de  $59\mu\text{s}$  (figure 4.46). En comparaison, des fréquences de coupure allant de 100kHz à 800 kHz ont été reportées dans la littérature sur des photodiodes à base de P3HT [Popescu et al., 2013; Arredondo et al., 2013; Arca et al., 2013]. Des temps de montée plus faibles ont aussi été annoncés,  $2\mu\text{s}$  par Jahnel *et al.* pour des photodiodes à base de PTB7 (fréquence de coupure non précisée) [Jahnel et al., 2015] et jusqu’à 10ns pour des cellules à base de P3HT correspondant à une fréquence de coupure d’environ 1MHz à -5V [Punke et al., 2007]. Les caractéristiques dynamiques des photodiodes utilisées dans ce manuscrit sont donc en dessous des résultats obtenus pour des photodiodes optimisées dynamiquement.

Après vieillissement, cette fréquence tombe à 4000Hz et la mesure coïncide avec la capacité mesurée de manière statique. Après vieillissement, la capacité étant fortement dépendante de la tension, la fréquence de coupure l’est aussi. Cette fréquence, dépendante de  $RC$ , est minimale à 0V et augmente avec la tension appliquée. La fréquence de coupure à -3dB à 0V est de 1.5 kHz avant vieillissement et 1.4 kHz après vieillissement. La photodiode est donc plus rapide à forte tensions qu’à faibles tensions. D’après Popescu *et al.*, une diminution de la fréquence de coupure, couplée à une dépendance de cette fréquence en flux lumineux permet de mettre en évidence la signature de pièges accepteurs dans la couche active [Popescu et al., 2013]. En effet, le piégeage/dé-piégeage lent des charges dans la photodiode augmente le temps de montée et descente respectivement [McNeill and Greenham, 2008; Hao et al., 2015]. Bien que la dépendance en flux lumineux n’ait pas pu être vérifiée ici, la mesure permet cependant de confirmer une possible augmentation de la densité de pièges accepteurs dans la couche active.

La fréquence de coupure, ainsi que le temps de réponse en montée et en descente pour la photodiode avant et après vieillissement sont synthétisés dans le tableau 4.3.

	Avant vieillissement	Après vieillissement
Fréquence de coupure (-3dB)	9800Hz	3600Hz
Temps de montée	59 $\mu$ s	126 $\mu$ s
Temps de descente	59 $\mu$ s	129 $\mu$ s

TABLE 4.3 – Fréquence de coupure à -3dB pour une photodiode polarisée à -2V, temps de montée et descente avant et après vieillissement sous illumination et air, pour une excitation à un créneau lumineux rouge

### Mesures d'efficacité quantique dans la bande interdite

Des mesures d'EQE pour des énergies de photons incidents plus faibles que la bande interdite ont ensuite été effectuées (figure 4.47). Cette mesure met en évidence l'apparition de queues de bandes dans la bande interdite de la couche active. Aucune augmentation n'est observée pour la photodiode de référence placée dans le noir (figure 4.47 b)), tandis qu'une augmentation de une décade, pour un photon d'énergie de 1 eV, est mesurée pour celle vieillie sous illumination (figure 4.47 a)). Le gap optique étant de 1.4 eV, cette mesure indique que des états de gap sont présents jusqu'à 0.4 eV dans la bande interdite et que la densité de ces états augmente avec le vieillissement. Cette augmentation est la signature d'un élargissement des densités d'états électroniques d'une ou des deux bandes de transport, ce qui peut être vu par les charges comme des pièges peu profonds au voisinage des bandes de transport [Street et al., 2010].

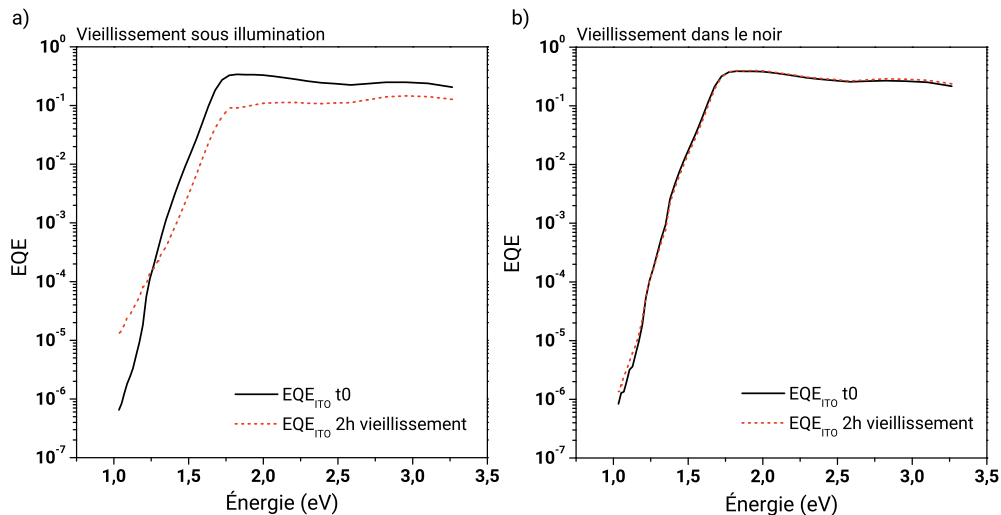


FIGURE 4.47 – EQE à -2V tracé en échelle semi-logarithmique avant et après vieillissement en air sec pour la photodiode placée sous illumination (a) et la référence sous obscurité (b)

Cette mesure ne permet cependant pas de savoir si l'augmentation a lieu au niveau de la LUMO ou de la HOMO mais seule l'augmentation la plus importante des deux est mesurée. Il pourrait s'agir comme simulé précédemment d'une augmentation de pièges proches de la HOMO du polymère. En simulation, une densité discrète de pièges a été implémentée pour des soucis de simplicité. Néanmoins, une distribution exponentielle de pièges peu profonds de type queues de bandes, aurait aussi pu être utilisée. Il a été étudié que plus les pièges étaient proches de la HOMO du polymère, plus ceux-ci étaient efficaces pour augmenter le courant direct et la capacité (figure 4.20, page 121). La signature des queues de bandes sur la caractéristique courant tension et la capacité à 0V correspondrait alors aux pièges les plus proches de la HOMO du polymère. Cependant il n'est pas possible seulement à l'aide de cette mesure d'EQE de différencier les queues de bande du côté de la LUMO ou de la HOMO. On peut néanmoins en conclure qu'il y a bien une différence entre les photodiodes stockées en air sec sous illumination et dans le noir. La différence est significative et correspond bien à un élargissement d'une bande de conduction et ce jusqu'à 0.4 eV dans la bande interdite.

Cette mesure permet bien de vérifier qu'il y a une modification de la structure énergétique de la couche active mais reste assez imprécise sur le phénomène observé. Dans cette optique des mesures de spectroscopie par UPS ont été menées.

### Mesures par spectroscopie UPS

Jusqu'ici, les mesures dynamiques ont pu conforter l'hypothèse de pièges dans la couche active. Les mesures d'EQE pour des longueurs d'ondes inférieures au gap optique ont ensuite permis de mettre en évidence l'apparition de pièges proches des bandes de conduction des porteurs de charges. Une mesure d'UPS (détaillée dans le chapitre 1 section 1.1.5, page 11) est alors menée dans le but de pouvoir mesurer une variation dans la densité d'états électronique du polymère au voisinage de la HOMO. Cette mesure pourrait alors permettre de mettre en évidence un élargissement de la distribution de queues de bandes ou une variation du niveau de Fermi, due à des pièges proches de la HOMO.

Pour ce faire, deux couches de 20nm du mélange de PBDTTT-C:PC<sub>60</sub>BM ont été déposées sur un substrat de verre recouvert d'ITO pour assurer la conduction électrique. Le premier échantillon est placé sous illumination (5W/m<sup>2</sup>, figure 3.29) et air sec pendant 48h afin d'être dégradé. Le deuxième échantillon est gardé comme référence en boîte à gants pendant le temps du vieillissement. Les échantillons ont ensuite été mesurés par l'équipe d'Antoine Kahn à Princeton.

Deux méthodes sont possibles pour extraire la valeur de la HOMO d'un spectre UPS: l'utilisation d'une représentation linéaire ou logarithmique du spectre. Dans les deux cas, il faut définir la ligne de base (qui peut être assez bruitée) et le début de la densité d'états de la HOMO qui correspond au changement de pente. L'intersection de la ligne de base avec la densité d'états définit la valeur de la HOMO par rapport au niveau de Fermi. L'énergie d'ionisation correspondante par rapport au niveau du vide est calculée en soustrayant cette valeur au niveau du vide. Les mesures indiquent pour les deux échantillons une valeur de HOMO de -0.33 eV et -0.44 eV, pour la représentation linéaire et logarithmique respectivement. Après soustraction au niveau du vide  $\psi$  de 4.76 eV,

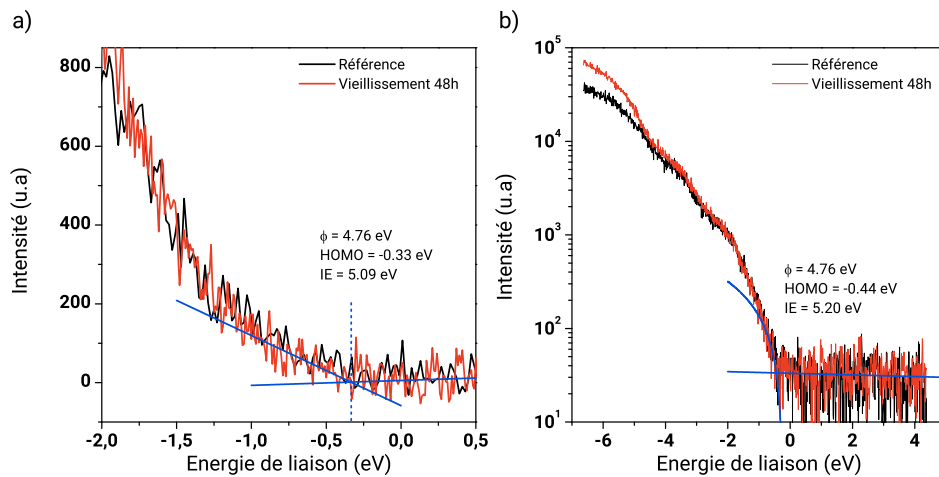


FIGURE 4.48 – Mesures d’UPS pour les échantillons vieillis sous illumination et la référence. Représentation linéaire (a) et logarithmique (b) qui proposent des valeurs de HOMO différentes

les valeurs d’énergie d’ionisation de 5.09 et 5.20 eV sont trouvées. D’autres mesures ont été effectuées sur ces échantillons et les valeurs extraites sont comprises dans cet intervalle de 0.1 eV. Il est donc difficile d’extraire avec plus de précision la valeur de la HOMO et les deux échantillons vieillis ou non vieillis présentent un spectre équivalent jusqu’à une énergie de -2 eV, section du spectre significative pour la mesure. Il n’est donc pas possible de tirer plus de conclusions de cette mesure. Une variation de la densité électronique d’états peut tout à fait être masquée par le bruit de la mesure du fait de la trop faible sensibilité du détecteur. En effet l’appareil de mesure est sensible à des densités de charges de l’ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et au delà. Les variations utilisées de densité en simulation sont plutôt de l’ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ce qui pourrait expliquer que les spectres soient inchangés au cours du vieillissement.

Bien que cette mesure semblait être une bonne candidate pour détecter des fines variations de densités d’états au voisinage de la HOMO, elle s’est révélée trop peu précise par rapport aux variations supposées et simulées mises en jeu au cours du vieillissement des photodiodes. Les mesures d’EQE pour des longueurs d’ondes plus faibles que la bande interdite sont donc beaucoup plus sensibles aux changements de structure énergétique comparativement aux caractérisations électroniques comme l’UPS.

### Variations du gap optique

Afin de caractériser la réorganisation énergétique qui peut avoir lieu dans la couche active, une étude du *gap* optique est effectuée. Le mélange polymère:PC<sub>60</sub>BM est soumis dès la mise en contact des deux composés à un réarrangement énergétique. En effet le *gap* optique, extrait des mesures de spectroscopie UV-Visible, indique une valeur de 1.6 eV ce qui est supérieur au *gap* électrique théorique de 1.45 eV donné par les valeurs de la littérature:  $\text{HOMO}_{\text{PBDTTT-C}} = 5.15 \text{ eV}$  [Chen et al., 2009] (et d’après *Solarmer*) et  $\text{LUMO}_{\text{PCBM}} = 3.7 \text{ eV}$  (d’après *Sigma Aldrich*). Pour rappel dans les matériaux orga-

niques, le *gap* électrique est plus faible que le *gap* optique d'une valeur correspondant à l'énergie de dissociation de l'exciton (figure 1.3, page 2 [Bredas, 2014]). Le *gap* optique mesuré doit ainsi être plus important que le *gap* électrique et les valeurs utilisées pour les bandes de conduction HOMO et LUMO doivent être adaptées. Premièrement selon les techniques de mesures, ces grandeurs diffèrent sensiblement, jusqu'à 0.1 eV entre les mesures d'UPS et de Voltampérométrie cyclique [Sworakowski et al., 2016]. De plus, il a été observé qu'à la mise en contact du polymère donneur avec l'accepteur, une réorganisation due à des dipôles d'interface entre les deux matériaux s'effectue. L'apparition de ces dipôles a pour conséquence un élargissement de la bande interdite du mélange allant jusqu'à 0.3 eV [Sweetnam et al., 2016]. Cette valeur est cohérente avec la différence entre la valeur théorique de la bande interdite pour les deux matériaux et celle obtenue à partir du spectre optique mesuré. Enfin il a été montré que des pièges d'interface pouvaient être à l'origine d'une modification de cet élargissement du *gap* [Bao et al., 2014], ce qui, dans notre cas, reviendrait à un élargissement du *gap* lors du vieillissement.

Afin de mettre en évidence une variation du *gap* et comme les mesures d'UPS ne sont pas assez sensibles, des mesures de spectroscopie UV-Visible sont conduites sur différentes couches de mélange PBDTTT-C:PCBM pour différents temps de vieillissements sous illumination et air sec. Une couche de référence composée uniquement de polymère est vieillie dans les mêmes conditions. À partir de ces mesures de spectroscopie, le *gap* optique est extrait en utilisant la relation de Tauc (équation 1.4, page 11).

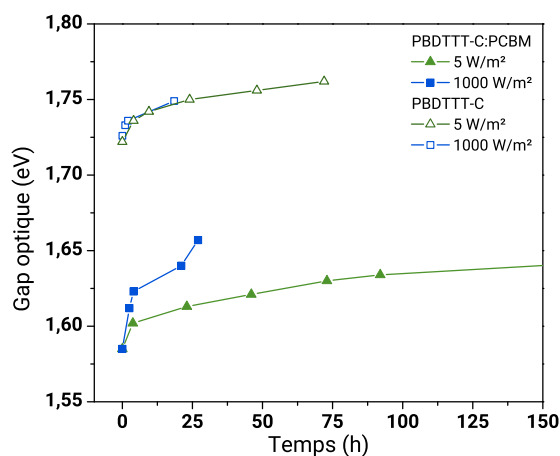


FIGURE 4.49 – Extraction du *gap* optique à partir de mesures de spectroscopie UV-VIS de couches de mélange PBDTTT-C:PCBM et du polymère PBDTTT-C

Au cours du vieillissement, le *gap* optique augmente pour les deux types d'échantillons (figure 4.49). En 72h de vieillissement à 5W/m<sup>2</sup>, le *gap* optique du polymère seul croît de 0,03 eV et celui du mélange polymère:pcbm s'élève de 0,05 eV. Ces valeurs sont faibles mais significatives, l'expérience a pu être renouvelée à plusieurs reprises sur différents échantillons, donnant toujours le même résultat. L'augmentation du *gap* optique du polymère seul va néanmoins à l'encontre des résultats attendus. En effet, des modélisations effectuées par le groupe de P. Blom indiquent qu'une photo-oxydation du polymère induit

une augmentation de son affinité électronique, qui conduirait alors plutôt à une diminution du gap [Nicolai et al., 2012]. Cette augmentation de l'affinité électronique peut aller de 0,1 eV jusqu'à 0,4 eV voire 0,6 eV pour des simulations de greffe de fonctions carbonyles, sulfones et sulfoxydes respectivement sur des chaînes d'oligothiophènes [Nicolai et al., 2012]. Ceci indiquerait que lors de la photo-oxydation, qui est initiée dans cette mesure, le *gap* optique du polymère seul aurait tendance à diminuer et non augmenter comme observé ici. Afin de comprendre si l'augmentation du *gap* optique du polymère seul est lié à la photo-oxydation, une mesure sous un soleil a été conduite. Dans le cas d'une photo-oxydation, comme étudié dans le chapitre 3 (figure 3.4, page 75), la cinétique de dégradation est accélérée avec la puissance lumineuse. L'extraction du *gap* optique révèle néanmoins qu'ici, la cinétique d'augmentation du gap est identique pour les deux flux lumineux pour le polymère seul (figure 4.49). La cause de cette augmentation ne semble donc pas être liée à la photo-oxydation mais provenir d'un phénomène différent encore mal compris à ce stade.

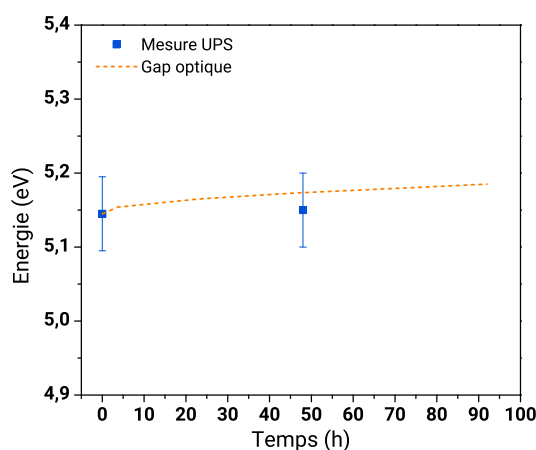


FIGURE 4.50 – Vieillissement du mélange PBDTTT-C:PCBM, mesure de la HOMO du polymère par UPS et variations du gap optique correspondant mesuré par spectroscopie UV-Visible en considérant une variation seule de la HOMO

Les échantillons du mélange PBDTTT-C:PC<sub>60</sub>BM subissent aussi une augmentation du *gap* optique avec le temps de vieillissement, et contrairement au polymère seul, la cinétique est bien dépendante du flux lumineux. Cette augmentation peut alors être due à l'action combinée de l'ouverture du *gap* optique du polymère de 0,03 eV et d'un phénomène complémentaire. L'hypothèse principale pour ce phénomène est une augmentation de la densité d'états de *gap* à l'interface donneur/accepteur [Bao et al., 2014]. En effet, les pièges créés à l'interface, qui augmentent le dipôle électrostatique existant entre les deux matériaux, engendrent un accroissement du *gap* jusqu'à 60 meV en 75h de vieillissement (figure 4.49). Cette augmentation est cohérente et bien inférieure à la réorganisation probable qui a pu avoir lieu à la mise en contact des deux matériaux d'environ 150 meV.

Les variations observées du gap optique sont ainsi bien inférieures à l'erreur de mesure de la spectroscopie par UPS de 0,5 eV. Le graphique 4.50 représente la variation observée à l'aide du spectre optique



Les variations du *gap* optique du mélange polymère:PC<sub>60</sub>BM indiquent une réorganisation énergétique aux interfaces entre les deux matériaux. Ces variations sont très fines et non détectables en mesure électronique. L'origine de l'ouverture du *gap* optique semble être une augmentation de la densité de pièges d'interface.

### 4.3.4 Conclusion

En conclusion, une hypothèse a pu être formulée quand à l'origine physique des dégradations des performances des photodiodes vieilles sous illumination et air sec, confortées par des simulations numériques. Cette hypothèse incrimine des pièges accepteurs dans la couche active dont la profondeur se situe entre la HOMO du polymère et le niveau de Fermi. Une augmentation de la densité de pièges au milieu de la bande interdite est aussi suspectée lorsque les photodiodes sont placées sous illumination. La différence principale entre le vieillissement avec et sans lumière est la non réversibilité du phénomène observé et une dégradation traduite en simulation par une augmentation de la densité de pièges au milieu de la bande interdite. De plus, l'échelle de temps nécessaire à l'observation de la dégradation est beaucoup plus élevée dans le noir (plusieurs centaines d'heures) que lorsque la photodiode est illuminée (une à deux heures). Des mesures dynamiques ont permis de conforter l'hypothèse de l'apparition de pièges dans la couche active lors du vieillissement. Des mesures d'EQE pour des énergies de photons inférieures au *gap* optique ont mis en évidence l'apparition de pièges proches des bandes de transport de charges. Les mesures d'UPS n'ont cependant pas permis de mettre en évidence la présence de ces pièges au voisinage de la HOMO du polymère. Enfin, des mesures optiques sur la couche active ont pu mettre en évidence un élargissement du *gap* optique de la couche active de la photodiode induit par des pièges aux interfaces polymère:PC<sub>60</sub>BM. Les mesures électriques et optiques se sont finalement révélées beaucoup plus sensibles aux variations induites par le vieillissement que les mesures électroniques et ont permis de conforter l'hypothèse initiale de la formation de pièges accepteurs dans la structure. Pour aller plus loin, des mesures de spectroscopie d'impédance, qui permettent de positionner relativement aux électrodes le piège dans la bande interdite, se révéleraient sûrement très utiles afin de déterminer la profondeur de ces pièges au cours du vieillissement.

## 4.4 Mise en évidence de l'impact du stress électrique

### 4.4.1 Caractérisations

La mise en œuvre du plan de vieillissement 3.26, défini dans le chapitre 3 (page 96), a permis jusqu'ici de dissocier l'impact de l'oxygène et de la lumière sur la stabilité des photodiodes sous tension. Dans les premières parties de ce chapitre, l'impact de la lumière (vieillissement V4), l'impact de l'oxygène intrinsèque sans lumière (vieillissement V5) puis l'impact de l'oxygène couplé à la lumière (vieillissement V6) ont été mis en évidence pour des photodiodes sous tension. Dans cette partie, l'impact du stress électrique est abordé. Dans le chapitre 2, l'impact de la tension et du courant a été mentionné comme facteur cinétique dans la dégradation des cellules solaires (section 2.3.5, page 64). La tension semble être à l'origine d'une dimérisation du PC<sub>60</sub>BM [Distler et al., 2014; Heumueller

et al., 2016] tandis que le courant est suspecté de créer des micro-fuites dans la couche active [Cester et al., 2015]. Dans le noir et sous air sec, il a été mentionné dans la partie 4.2 (page 108) pour le vieillissement V5, que la mise sous tension à -2V de la photodiode n'implique pas de dégradations supplémentaires par rapport à une photodiode stockée. Il semble donc que le caractère cinétique de la tension n'apparaisse que sous illumination et peut être du aux densités de courant qui circulent sous illumination et pas dans le noir.

Dans le but de vérifier le comportement en vieillissement en fonction de la tension, une photodiode est placée en stockage sous air sec et sous illumination dans les mêmes conditions que pour le vieillissement V6 mais sans qu'aucune tension ni aucun courant ne soit appliqués ici. Cette photodiode est mesurée avant vieillissement, placée 2h sous illumination puis mesurée après vieillissement. La photodiode n'est pas non plus mesurée au cours du temps afin d'éviter tout type de dégradation électrique. Les caractérisations électriques sont comparées avec le vieillissement V6, pour lequel la photodiode est stressée électriquement à -2V pendant 2h.

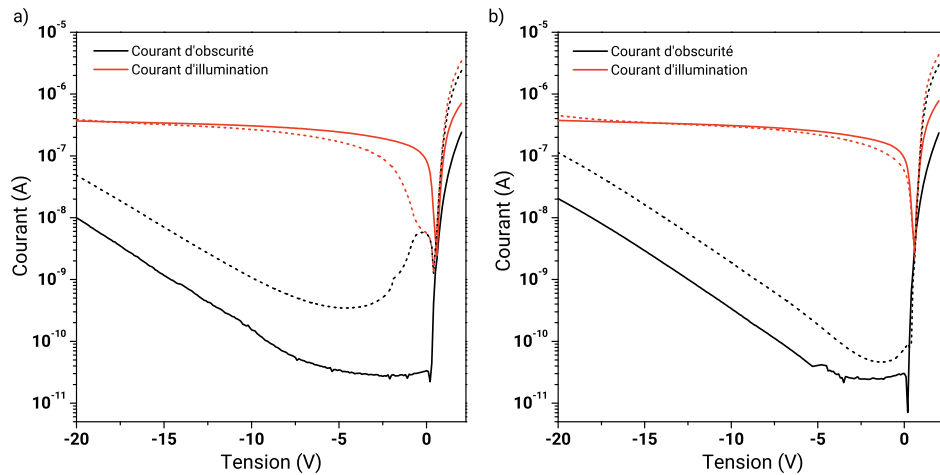


FIGURE 4.51 – Caractérisation courant-tension pour les photodiodes vieilles en air sec, sous lumière avec stress électrique à -2V (a) et stockée sans (b)

La caractéristique courant tension de la photodiode non stressée électriquement est différente de celle placée à -2V (vieillessement V6) (figure 4.51): la diminution du photocourant est plus faible, la dépendance de la diminution en fonction de la tension de mesure moins marquée (diminution de environ  $0.1 \mu\text{A}$  entre 0 et -3V seulement sur la figure 4.51 b)). Le courant d'obscurité en régime inverse est aussi moins élevé pour des tensions comprises entre 0 et -10V (quelques dizaines de pico-ampères seulement). De plus aucune forme en S au voisinage de 0V n'apparaît pour la photodiode en stockage (figure 4.52), ce qui est donc un effet du stress électrique. L'augmentation du courant direct reste identique pour les deux vieillissements. Cette augmentation est donc indépendante du stress électrique, ce qui a pu être montré dans la partie 4.2 (page 108) pour le vieillissement V5 dans le cas d'un vieillissement dans le noir et sous air sec. Enfin, à fortes tensions négatives, le courant inverse d'obscurité augmente d'une décade de manière identique à celle stressée à -2V.

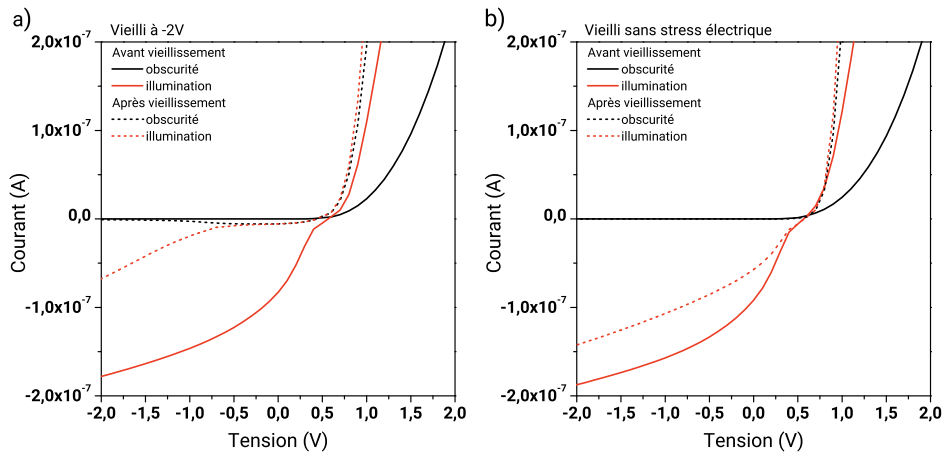


FIGURE 4.52 – Caractérisation courant-tension pour les photodiodes vieilles en air sec, sous lumière avec stress électrique à -2V (a) et stockée sans (b)

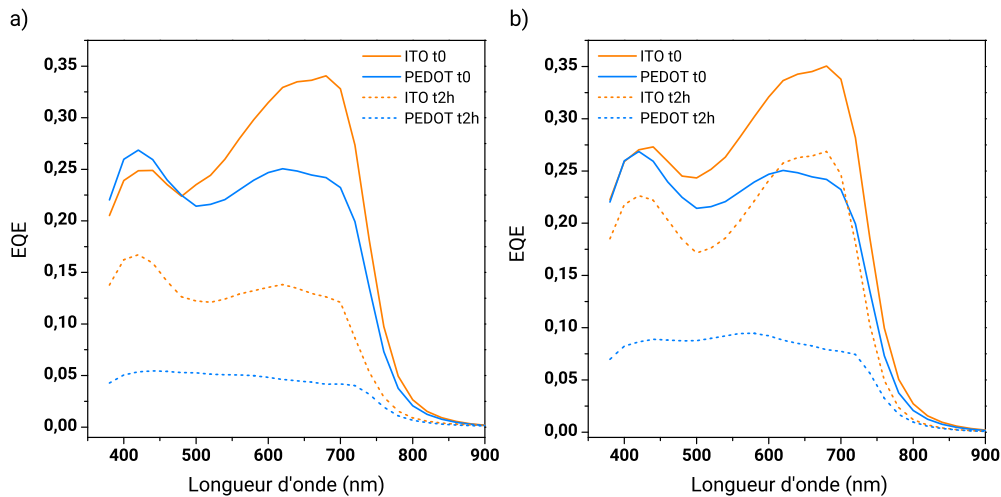


FIGURE 4.53 – Efficacité quantique à -2V pour les photodiodes vieilles en air sec, sous lumière avec stress électrique à -2V (a) et stockée sans stress électrique (b)

Les EQE à -2V sont dégradés de manière plus faible pour la photodiode non stressée électriquement que celle placée à -2V (figure 4.53). L'EQE pour un éclairage du côté ITO baisse de 10% après vieillissement sans stress électrique contre 20% pour celle stressée électriquement. L'EQE pour un éclairage du côté PEDOT:PSS diminue de 15% pour celle sans stress électrique contre 20% pour la photodiode sous stress électrique. La diminution de l'efficacité quantique semble être accélérée par le stress électrique à -2V. Il est important de noter qu'ici, le ratio entre les deux côtés d'éclairage est plus faible pour la photodiode vieillie sous stress électrique bien que les EQE des deux côtés d'éclairage soient plus faibles. D'après les analyses effectuées précédemment (notamment pour les vieillissement sous air sec, dans le noir, V5, et sous illumination, V6), l'EQE du côté de l'électrode de PEDOT:PSS semble être beaucoup plus sensible aux dégradations induites par l'oxygène et la lumière. Dans ces conditions de vieillissement, le courant d'illumination pour un éclairage du côté PEDOT:PSS diminue donc en

premier, ce qui augmente considérablement le ratio d'EQE. Cet effet est expliqué dans la partie 4.2 (page 108) par l'apparition des pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère. Ensuite, seulement lorsque la couche active est fortement dégradée, de pièges accepteurs placés plus profondément dans la bande interdite apparaissent et le courant d'illumination pour un éclairage du côté ITO se détériore (expliqué dans la partie 4.3.2, page 137). Lorsque cet EQE du côté ITO commence à se dégrader, l'EQE du côté PEDOT:PSS décroît de moins en moins par rapport à la diminution de l'EQE du côté ITO. Le ratio d'EQE commence alors à diminuer. Ensuite le ratio peut encore diminuer jusqu'à reprendre une valeur unitaire lorsque les deux EQE sont complètement dégradées. Observer uniquement le ratio d'EQE au cours du vieillissement est donc restrictif, et l'examen complet des deux EQE est à effectuer pour plus de précisions d'analyse.

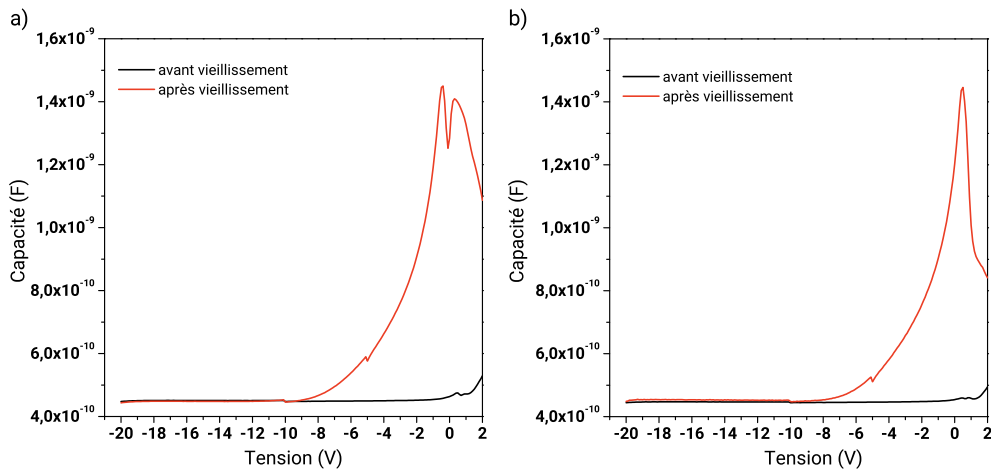


FIGURE 4.54 – Capacité en tension pour les photodiodes vieilles en air sec, sous lumière avec stress électrique à  $-2\text{V}$  (a) et stockée sans stress électrique (b)

La mesure de la capacité en tension est identique pour les deux vieillissements d'après la figure 4.54. La capacité maximum atteinte à  $0.4\text{V}$  est de  $1.4\text{ nF}$  pour les deux vieillissements. L'augmentation de la capacité ne semble donc pas être dépendante du stress électrique, mais bien de l'oxygène présent dans l'environnement comme analysé dans la partie 4.2 (page 108) pour le vieillissement V5 dans le noir et air sec.

Aucune dégradation n'est observable sur le spectre d'absorption de l'empilement complet de la photodiode (figure 4.55). Comme étudié précédemment, ce résultat n'indique pas forcément qu'aucune dégradation de type photo-oxydation n'est amorcée. Il est possible que la photo-oxydation soit initiée mais que la mesure ne soit pas suffisamment sensible pour observer sa signature sur le spectre d'absorption optique.

#### 4.4.2 Hypothèses et simulations

Une dimérisation du PCBM induit par la tension est une hypothèse possible pour expliquer la plus forte dégradation du courant d'illumination [Distler et al., 2014; Heumueller

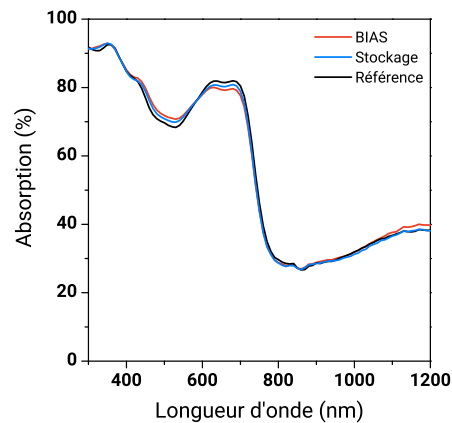


FIGURE 4.55 – Mesure d’absorption UV-Visible de l’empilement complet des photodiodes placées sous lumière avec stress électrique à  $-2V$  (a) et stockée sans (b)

*et al.*, 2016] mais difficile à caractériser expérimentalement. Il faudrait par exemple effectuer des mesures d’XPS sur des photodiodes complètes, ce qui, à cause de l’épaisseur importante du PEDOT:PSS est difficilement réalisable. Cette dimérisation, accélérée par la tension appliquée aux bornes de la photodiode, conduit à une diminution du courant de court-circuit plus importante que si la photodiode n’est pas placée sous tension, ce qui est effectivement le cas dans notre étude (figure 4.52). Une dimérisation peut aussi faire varier légèrement la signature du spectre optique, par une augmentation du pic à 320nm de quelques pourcents et un décalage vers le bleu de quelques nanomètres et un élargissement du pic à 335nm [Distler *et al.*, 2014]. Cependant les mesures de l’absorption de l’empilement (figure 4.55) ne permettent pas d’identifier des modifications pour des longueurs d’ondes inférieures à 350nm, coupées par la barrière UV du substrat. De plus, comme les variations reportées dans la littérature sont très faibles, il faudrait effectuer les mesures sur des couches unitaires ce qui n’est pas possible pour cette étude. Une dimérisation du PCBM est donc possible mais n’a pas pu être vérifiée.

D’autres études sur le P3HT et le pentacène mentionnent la tension comme facteur d’apparition de pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère [Lang *et al.*, 2004; Salleo *et al.*, 2005]. Le courant est aussi mis en cause dans l’apparition de pièges dans des OLEDs [Kondakov *et al.*, 2003]. Des simulations ont alors été menées afin de vérifier l’hypothèse d’une augmentation de la densité de pièges accepteurs dans la couche active lorsqu’une tension est appliquée lors du vieillissement sous illumination et air sec.

Les valeurs obtenues pour les ajustements des courbes de courant-tension, EQE et capacité sont collectées dans le tableau 4.4. Comparativement à la simulation des caractéristiques de la photodiode stressée électriquement, la densité implémentée de pièges au milieu de la bande interdite est moins élevée dans le cas d’une diode stockée sans stress électrique et illuminée ( $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  contre  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). La densité de pièges proches de la HOMO du polymère est aussi moins élevée ( $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  contre  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Ce résultat semble donc en accord avec la littérature. Avant vieillissement, certaines parties des caractéristiques ne sont pas bien ajustées (discuté précédemment dans la partie 4.3.2 (page 137) pour le vieillissement V6 sous illumination et air sec). En effet, avant vieillissement,

la caractéristique courant tension en régime direct et le courant inverse d’obscurité au voisinage de 0V ne sont pas bien reproduits (figure 4.56). Après vieillissement, la forme du courant d’injection et la valeur exacte de la capacité à 0V ne sont pas non plus bien ajustées. Cependant, dans le cas du vieillissement sans stress électrique, les caractéristiques sont légèrement moins dégradées que pour le vieillissement V6 avec stress électrique, et il est plus facile de reproduire les mesures avec seulement une densité de pièges proche de la HOMO du polymère. Par exemple, l’EQE à -2V pour un éclairage du côté de l’ITO est reproduite plus facilement par la simulation entre 600 et 750nm ce qui n’était pas le cas précédemment (figure 4.44, page 142). De la même manière, la mesure de la capacité en tension est mieux ajustée (figure 4.45, page 142). Il semblerait donc que sans stress électrique, une densité unique de pièges placée au voisinage de la HOMO du polymère ainsi qu’une augmentation des pièges au milieu de la bande interdite permettent d’expliquer avec précision la dégradation des caractéristiques électriques. Ces densités sont plus faibles que pour le vieillissement de photodiodes stressées électriquement dans les mêmes conditions (vieillissement V6).

Paramètre	Avant vieillissement	Vieillie BIAS -2V	Vieillie sans BIAS
Travail de sortie PEDOT:PSS	4.82 eV	4.82 eV	4.82 eV
Travail de sortie ZnO	4.1 eV	4.1 eV	4.1 eV
Épaisseur couche active	385 nm	385 nm	385 nm
HOMO <sub>PBDTTT-C</sub>	5.15 eV	5.15 eV	5.15 eV
Gap électrique	1.45 eV	1.45 eV	1.45 eV
Mobilité (e,h)	4,5.10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup>
Constante diélectrique	4	4	4
Densité [pièges neutres]	6,8.10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	2,5.10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
Profondeur [pièges neutres]	0.72 eV	0.72 eV	0.72 eV
Densité [pièges accepteurs]	X	5.10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	2.10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>
Profondeur [pièges accepteurs]	X	0.38 eV	0.35 eV
Résistance parallèle	7.10 <sup>9</sup> cm <sup>2</sup>	1.10 <sup>9</sup> cm <sup>2</sup>	3.10 <sup>9</sup> cm <sup>2</sup>

TABLE 4.4 – Données d’entrée des simulations effectuées pour la photodiode vieillie sous lumière et air sec, avec stress électrique (simulations de la partie 4.3.2) et sans stress électrique

Les pièges accepteurs proches de la HOMO du polymère permettent ainsi d’expliquer l’augmentation du courant direct (figure 4.56), la déplétion en tension de la capacité (figure 4.58) et la forte asymétrie de l’EQE selon le côté d’éclairage (figure 4.57).

Des mesures d’EQE pour des énergies de photons incidents plus petites que la bande interdite ont été conduites afin de vérifier cette hypothèse. Ces mesures indiquent une augmentation de la largeur des queues de bandes, sans pouvoir définir si l’augmentation mesurée est effective du côté de la LUMO ou de la HOMO (figure 4.59). L’augmentation de l’EQE de 1 à 1,25 eV est pour la photodiode stockée sous illumination (figure 4.59 b)) inférieure à celle stressée électriquement (figure 4.59 a)), ce qui conforte les résultats de simulations proposant une densité de pièges proche de la HOMO inférieure pour la photodiode non stressée électriquement que pour celle placée sous tension.

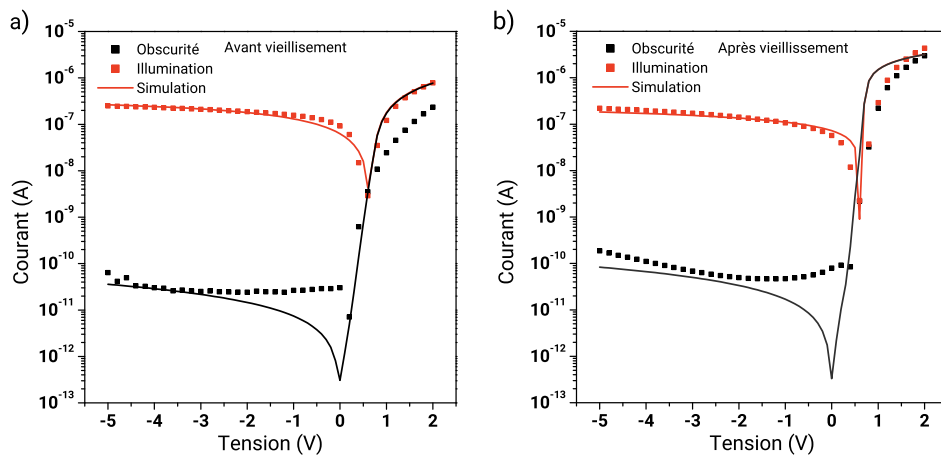


FIGURE 4.56 – Mesure et simulation, avant et après vieillissement sous illumination et air sec et sans tension appliquée, de la caractéristique courant-tension

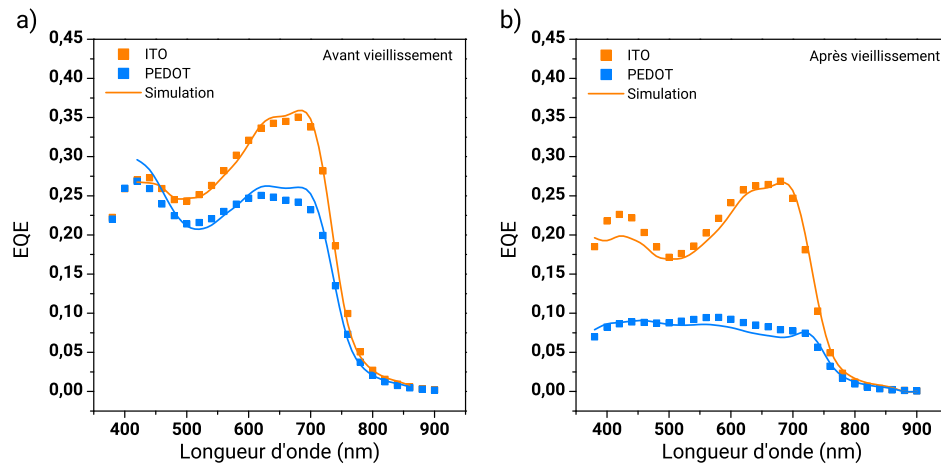


FIGURE 4.57 – Simulation, avant et après vieillissement sous illumination et air sec et sans tension appliquée, de l'efficacité quantique à -2V pour les deux cotés d'éclairément

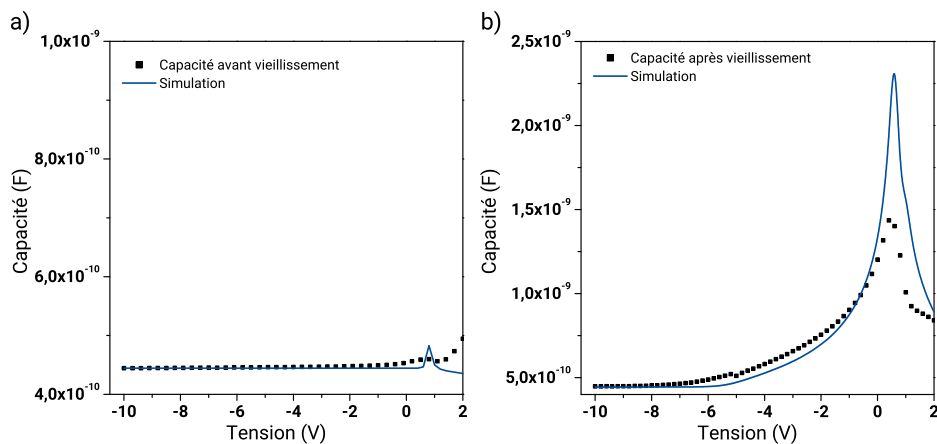


FIGURE 4.58 – Simulation, avant et après vieillissement sous illumination et air sec et sans tension appliquée, de la capacité en tension à 100Hz

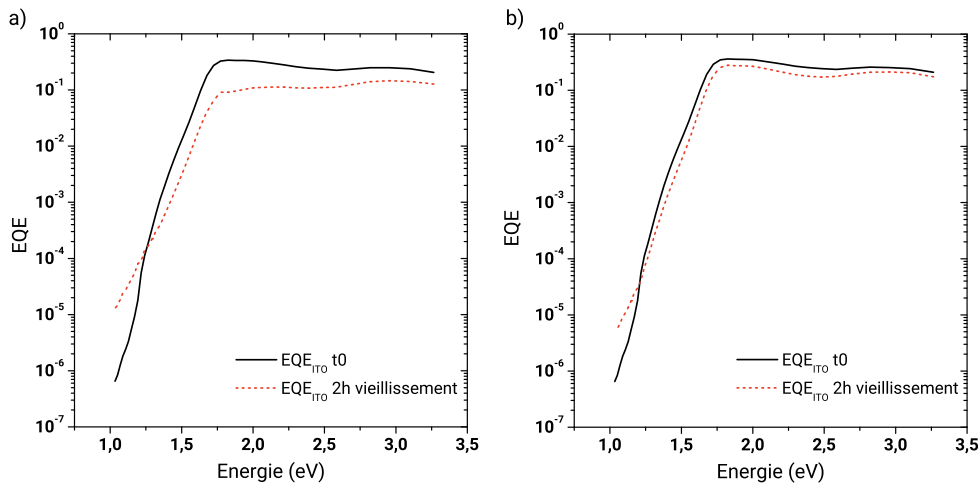


FIGURE 4.59 – Mesures d’EQE à -2V pour une illumination du côté ITO avant et après vieillissement sous illumination et air sec, pour la photodiode stressée électriquement (a) et celle stockée sans BIAS (b)

Le stress électrique implique des dégradations plus marquées sur les photodiodes lorsqu’elles sont illuminées et notamment une forme en S au voisinage de 0V. Sans illumination et sous air sec, il a été observé dans la partie 4.2 que la tension n’avait aucun impact sur le vieillissement. Il est alors possible de supposer que le courant est à l’origine de la dégradation supplémentaire. Il n’est néanmoins pas possible de savoir si sous illumination et air sec, les dégradations sont accélérées par le stress électrique ou de natures différentes. Le manque d’études sur la dégradation due au stress électrique a été mentionné dans le chapitre 2. L’étude présentée ici fait office d’introduction sur le sujet et il aurait été intéressant d’effectuer une étude plus complète sur le sujet. Des vieillissements à différentes tensions et différents courants auraient par exemple été un bon point de départ.

## 4.5 Mise en évidence de l’impact de l’humidité

Après avoir pu dissocier l’impact de la lumière, du stress électrique et de l’oxygène, l’impact de la vapeur d’eau est étudiée dans cette partie. Bien qu’un vieillissement analogue (vieillissement V1) ait été réalisé et présenté dans le chapitre 3 lors de l’étude sur la cinétique en fonction de l’encapsulation (section 3.12, page 83), un nouveau vieillissement s’avère nécessaire afin de pouvoir comparer aux vieillissements précédents. En effet, il semble important d’utiliser des photodiodes provenant d’un même lot, afin que les possibles variabilités de fabrication n’ait pas d’impact sur les cinétiques ou les dégradations observées. De plus, l’utilisation d’un même banc de vieillissement et surtout une illumination exactement identique est nécessaire pour pouvoir comparer les vieillissements avec précision. Enfin aucun vieillissement dans le noir n’a pu être effectué dans le chapitre 3.



### 4.5.1 Sans lumière, sous tension

Afin d'étudier le comportement des photodiodes sans lumière lorsque de l'eau et de l'oxygène sont présents simultanément dans l'atmosphère, un vieillissement dans le noir, analogue au vieillissement V5 (section 4.6, page 108) est effectué. Le courant inverse d'obscurité, représenté sur la figure 4.60 b), est stable au cours du temps, de la même manière que pour tous les vieillissements sous obscurité déjà effectués. Lorsque de l'eau est présente dans l'atmosphère, l'augmentation du courant direct, de quasiment une décade, est équivalente à celle sans eau (figure 4.60 a)). Il est intéressant de noter que les fluctuations périodiques de 24h du courant direct à +2V, expliquées précédemment par des hausses quotidiennes de température le matin (figure 4.61 a)), sont aussi visibles sur ce vieillissement. L'unique différence réside dans les 25 premières heures de vieillissement pour lesquelles le courant augmente, diminue puis augmente à nouveau. Cette variation est légère et difficilement expliquée. Il est possible qu'elle soit uniquement due à la variabilité entre les photodiodes, qui bien qu'elles soient toutes tirées d'un même lot de fabrication, laissent apparaître de légères différences comme celles-ci.

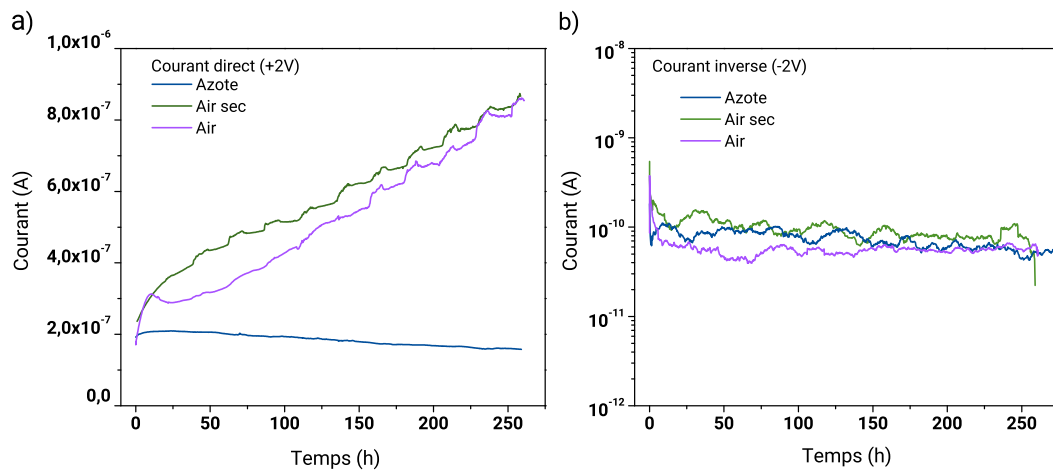


FIGURE 4.60 – Suivi du courant d'obscurité en régime direct à +2V (a) et inverse à -2V (b) pour des photodiodes placées à -2V dans le noir pour différentes atmosphères: air, air sec et azote

Les caractérisations courant-tension, d'efficacité quantique et de capacité en tension avant et après vieillissement ont été effectuées et montrent un comportement similaire aux photodiodes placées dans le noir sans eau (vieillissement V5, section 4.2, 108). En partant des analyses effectuées dans la section 4.2 (page 108, et comme les différentes mesures indiquent de très fortes similarités entre les deux vieillissements, l'hypothèse principale de l'augmentation du courant direct semble être l'apparition de pièges accepteurs au voisinage de la HOMO du polymère. L'effet de l'humidité est donc négligeable sur le vieillissement dans le noir pour cette échelle de temps et ces taux d'humidité (inférieurs à 50%).

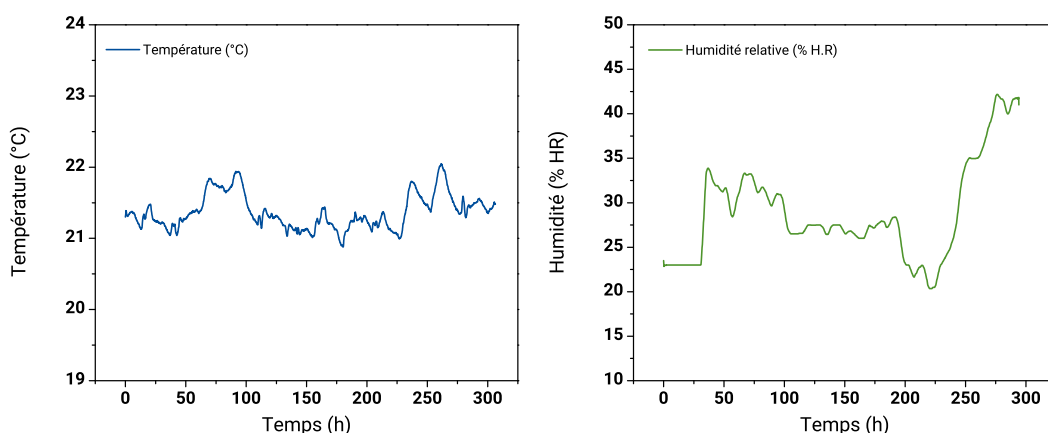


FIGURE 4.61 – Mesure de la température (a) et de l’humidité relative (b) au sein de l’enceinte au cours du vieillissement dans le noir

#### 4.5.2 Sous illumination, sous tension

Un dernier vieillissement sous illumination a été réalisé pour compléter le plan de vieillissement présenté dans le chapitre 3 (section 3.26, page 96). Sous illumination et sous air ambiant, les variations de courants de la photodiode au cours du temps sont équivalents pour la première phase de vieillissement au vieillissement sans eau. Cette première phase correspond aux 8 premières heures d’augmentation du courant direct et inverse d’obscurité (figures 4.62 a) et 4.63). D’après les analyses des parties précédentes et de la figure 4.64, l’augmentation du courant direct d’injection peut s’expliquer au cours des premières heures en partie par une hausse de la température de l’enceinte de 21 à 27°C . Cependant, il a été discuté dans la partie 4.3, pour le vieillissement V6 sous illumination et air sec (page 132) que cette variation de température n’explique pas entièrement l’augmentation du courant et une augmentation de la densité de pièges au voisinage de la HOMO est fortement probable. Dans le cadre de cette hypothèse, les pièges sont aussi responsables de la chute du courant inverse d’illumination (figure 4.62 b) et de l’augmentation du courant inverse d’obscurité (figure 4.63).

Sous air ambiant, la seconde phase du vieillissement, après 8h, est différente de celle observée sous air sec. Sans eau, la décroissance est lisse et ne subit pas de fluctuations. Lorsque l’eau est présente dans l’atmosphère, la dégradation du courant varie de manière importante. Ces courbes sont cohérentes avec le vieillissement V1 effectué dans le chapitre 3 (section 3.2.1, page 82). Les mêmes hypothèses sur la variation de la conductivité de la couche active et du PEDOT avec l’humidité impliquant des fluctuations de tous les courants peuvent être avancées.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible de l’empilement de la photodiode mettent en évidence une chute de l’absorption du polymère correspondant à la chaîne pi conjuguée. D’après les résultats du chapitre 3, il est possible d’avancer que la couche active subit une photo-oxydation lors du vieillissement, détériorant les caractéristiques électro-optiques de la photodiode. Il est de plus montré dans le chapitre 3 (section 3.1.2, page 75) que pour les

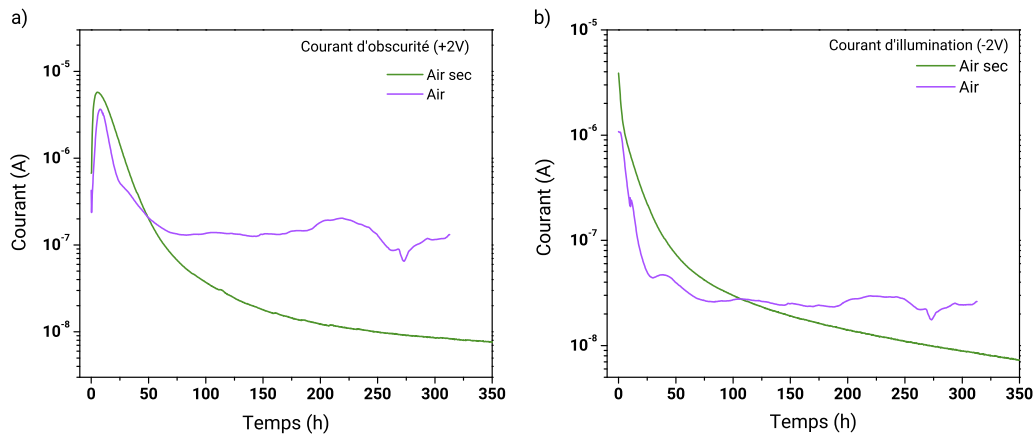


FIGURE 4.62 – Suivi du courant d’obscurité en régime direct à +2V (a) et du courant d’illumination en régime inverse à -2V (b) pour des photodiodes placées sous illumination, tension et dans différentes atmosphères: air, air sec et azote

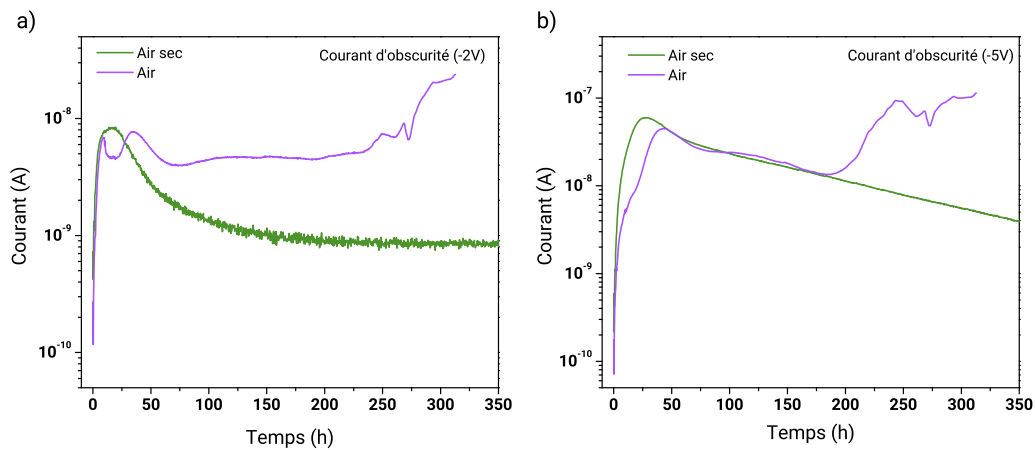


FIGURE 4.63 – Suivi du courant d’obscurité en régime inverse à -2V (a) et -5V (b) pour différentes atmosphères: air, air sec et azote

premières heures du vieillissement (jusqu’à 25h) sous illumination et air, la dégradation de l’absorption optique est identique avec et sans vapeur d’eau. Ce laps de temps correspond à la première phase de la dégradation qui est quasiment identique pour le vieillissement sans et avec vapeur d’eau sous illumination et air (figures 4.62, 4.63). Il est par contre montré que sur des temps plus longs (supérieurs à 25h), la dégradation de la couche active est sensiblement différente. En effet, aucun groupement hydroxyle n’apparaît dans le cas d’un vieillissement sous illumination et air sec, et la cinétique d’apparition des groupements carbonyles, carboxyles et sulfones est légèrement plus lente (figures 3.6, 3.7, 3.8, page 78). Ces dégradations sont néanmoins observées sur des temps pour lesquels les caractéristiques électriques des photodiodes sont déjà complètement dégradées. La différence de cinétique entre les deux environnements (avec ou sans eau) n’a donc que très peu d’influence dans la dégradation initiale mais peut influencer la deuxième phase.

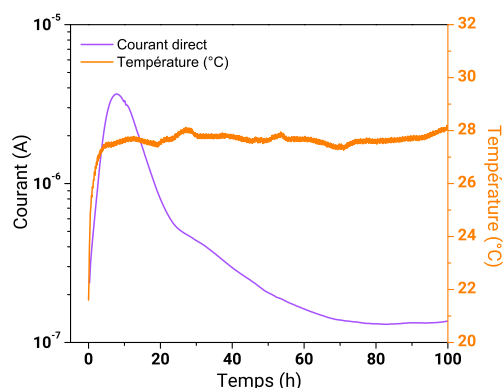


FIGURE 4.64 – Suivi du courant d’obscurité en régime direct à +2V et de la température dans l’enceinte

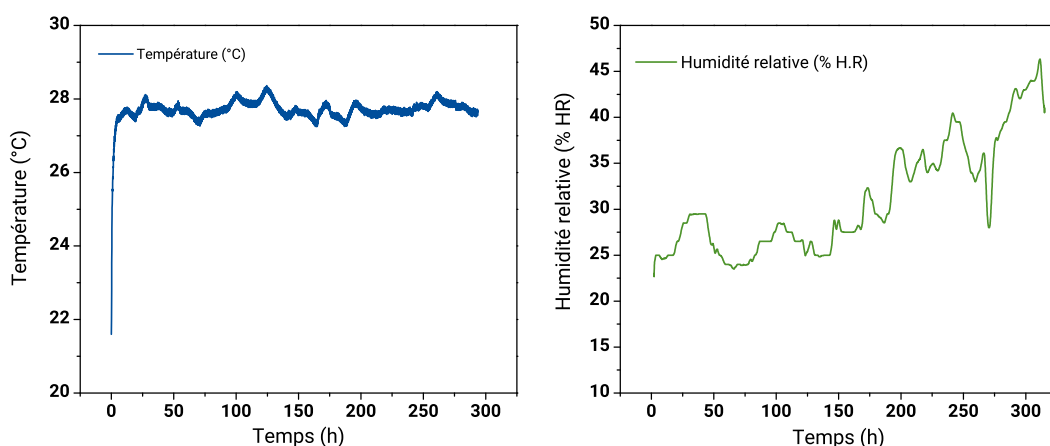


FIGURE 4.65 – Mesure de la température (a) et de l’humidité relative (b) au sein de l’enceinte au cours du vieillissement sous illumination

En conclusion, sans lumière les dégradations sont identiques au vieillissement mené en présence ou en absence de vapeur d’eau pour l’échelle de temps étudiée d’une dizaine de jours et pour des taux d’humidité relative d’environ 35%. Pour des photodiodes placées sous illumination, la dégradation de leurs caractéristiques électriques apparaît aussi identique lors des premières heures de vieillissement avec ou sans vapeur d’eau. Ce résultat est en accord avec les caractérisations matériaux du chapitre 3 qui indiquent une cinétique de photo-oxydation de la couche active identique pour les premières heures de vieillissement en présence d’eau. L’humidité ne semble donc pas affecter le début (jusqu’à 25h) du vieillissement et le phénomène principal entrant en jeu ici est indépendant de l’humidité. On peut supposer que l’initiation du mécanisme de photo-oxydation est le mécanisme dominant dans le début de la dégradation. La deuxième phase (à partir de 25h) est néanmoins légèrement différente et les courants d’obscurité et d’illumination fluctuent dans le temps avec l’humidité. Toutefois, la dégradation des matériaux est à ce stade bien avancée et il est difficile de conclure sur les différences observées.

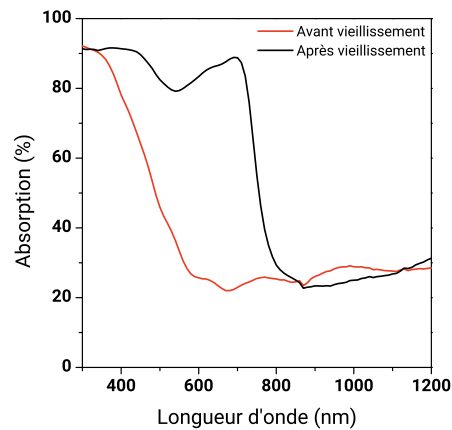


FIGURE 4.66 – Spectroscopie UV-Visible de l'empilement de la photodiode avant et après vieillissement à l'air ambiant et sous illumination

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'impact de l'eau sans oxygène sur les photodiodes. Cette étude se place en perspective afin de compléter le plan de vieillissement effectué dans cette thèse. Ce vieillissement aurait permis d'observer si, sans oxygène mais en présence de vapeur d'eau, une photo-oxydation de la couche active apparaît et si les caractéristiques électriques, comme l'EQE par exemple, sont dégradés.

## 4.6 Conclusion et synthèse

Un scénario type de vieillissement des photodiodes étudiées est proposé en conclusion de cette partie, basé sur les analyses et hypothèses développées dans ce chapitre.

**Dans le noir** et sous air sec, pour des photodiodes non encapsulées, l'oxygène contenu dans l'air diffuse dans la couche active et les électrodes. Cet oxygène est à l'origine d'une augmentation de la densité de pièges accepteurs dans la couche active, dont la profondeur est située entre le niveau de Fermi et la HOMO du polymère. Ces pièges induisent alors une courbure du potentiel et le taux de recombinaison augmente du côté de l'électrode de PEDOT:PSS. L'absorption dans la couche active n'étant pas uniforme selon les longueurs d'ondes, lorsque la photodiode est illuminée du côté de l'électrode de PEDOT, les longueurs d'ondes qui ne sont absorbées qu'au voisinage de l'électrode génèrent des charges qui sont rapidement recombinées. Ce premier stade correspond à la diminution de l'EQE du côté PEDOT, sans altération du photo-courant du côté de l'électrode d'ITO. Il correspond aussi à l'augmentation de la déplétion de la capacité à 0V. L'augmentation des états de gap proches de la HOMO du polymère a aussi pour effet d'augmenter l'injection de trous dans la structure en régime direct. Pour une structure dont les contacts seraient correctement choisis pour une injection optimisée, cette augmentation du courant direct ne serait néanmoins pas visible. Il est possible de parler ici d'un comportement analogue à un dopage de type p.

Ces dégradations sont partiellement réversibles. Si les photodiodes sont placées plusieurs jours en vide secondaire, le rétablissement des caractéristiques est négligeable. Cependant si la photodiode est chauffée quelques minutes en atmosphère inerte, le courant direct,

---

la capacité et le ratio d'EQE retrouvent quasiment leurs niveaux d'origine. Il est donc nécessaire d'apporter de l'énergie à la photodiode pour se débarrasser de la cause du dopage. Néanmoins l'apport de cette énergie thermique n'est pas sans conséquence et d'autres mécanismes sont activés.

Si l'exposition des photodiodes à l'air sec est prolongé, les dégradations s'accroissent et une diminution de l'EQE du côté de l'ITO s'amorce. L'oxygène étant en excès dans la photodiode, le moindre photon absorbé peut alors initier une réaction de photo-oxydation visible sur les caractéristiques pour des temps très longs.

**Sous illumination** et sous air sec, le vieillissement des photodiodes s'effectue en deux temps. Tout d'abord l'oxygène diffuse dans la couche et les électrodes et le mécanisme qui apparaît sans lumière s'amorce. Cependant la lumière initie une photo-oxydation et accélère le vieillissement observé sans lumière sur une échelle de temps 100 fois plus faible. L'oxygène et la lumière induisent alors une augmentation du désordre énergétique. Ce désordre se traduit par une hausse de la densité de pièges au milieu de la bande interdite, en plus des pièges proches de la HOMO du polymère déjà présents dans la couche active. Ces pièges dégradent alors le photo-courant pour les deux cotés d'éclairement et le courant d'obscurité. Ces dégradations sont irréversibles.

La deuxième phase prend place pour des temps plus longs, supérieurs à quelques heures. À ce stade, la photo-oxydation du polymère est bien avancée et les dégradations du matériaux s'accroissent. Ce mécanisme se traduit tout d'abord par une diminution de l'absorption optique correspondant à la chaîne pi conjuguée du polymère. À ce stade les recombinaisons dans la couche active sont très importantes et le photo-courant fortement dégradé. En même temps, il est possible que les contacts et interfaces soient dégradés qui conduit à la diminution du courant d'obscurité en régime inverse et de l'injection. Par la suite, pour des temps encore plus longs, la photodiode est complètement dégradée. En effet la génération de charges est altérée via la diminution de l'absorption optique. La conduction de charges dans la structure est dénaturée à cause des diminutions de la longueur de conjugaison du polymère ou des ruptures de chaîne principale dues à la photo-oxydation. Ces dégradations entraînent une augmentation importante des pièges ce qui se traduit par une diminution du nombre de porteurs libres et une chute de la mobilité. Enfin l'extraction et l'injection de charges sont aussi détériorés à cause de la chute de conductivité des électrodes, d'une augmentation des barrière entre le travail de sortie de ces électrodes et la couche active.

**Sous tension** et sans lumière, les photodiodes sont dégradées de manière identique à des photodiodes non stressées électriquement. Cependant si ces photodiode sont illuminées, les dégradations mesurées seront supérieures à celles des photodiodes stockées. Le courant est donc à l'origine d'une accélération du mécanisme de vieillissement et de la formation d'une forme en S au voisinage de 0V. La deuxième phase de vieillissement apparaîtra alors plus rapidement.

**En présence de vapeur d'eau**, la première phase de vieillissement est identique au vieillissement sans eau. La cinétique de dégradation pendant cette phase est très rapide et les quelques pourcentages supplémentaires apportés par l'eau ne sont pas suffisants

à faire varier cette vitesse de dégradation. La détérioration de la couche active semble être le mécanisme dominant. Si le taux d'oxygène était inférieur à celui de l'air sec, ou si les photodiodes étaient moins sensibles à la diffusion d'oxygène ou à la photo-oxydation, l'eau serait sûrement dans ce cas un facteur cinétique dans la dégradation.

**Avec encapsulation**, c'est la première phase du vieillissement des photodiodes, observée pour les vieillissement sous illumination et en présence d'oxygène, qui est mesurée. La cinétique de dégradation est alors plus ou moins rapide selon la qualité de la barrière à l'oxygène qu'offre cette encapsulation.

En conclusion, les mécanismes de dégradation des photodiodes ont pu être étudiés dans cette partie et les différents facteurs de dégradation décorrélés les uns des autres. Plus précisément, l'impact de l'oxygène, de la lumière, du stress électrique et de l'humidité sur les caractéristiques électro-optiques des photodiodes ont pu être tour à tour discutés et une analyse des phénomènes a été menée. En perspective, une étude en prolongement sur les pièges est proposée. Une caractérisation systématique des densités de pièges et de leur profondeur, serait à mener pour chaque vieillissement.

# Conclusion générale et ouverture

## Conclusion

Bien que largement abordée pour des cellules solaires organiques, l'étude du vieillissement de photodiodes organiques est restée assez confidentielle. Même si des similitudes de structure et de matériaux permettent certaines analogies, la transposition directe de l'une vers l'autre n'est pas possible. Il a donc été nécessaire de conduire des études précises correspondant au mode de fonctionnement spécifique des photodiodes. Le but de cette thèse a été d'étudier le vieillissement de photodiodes organiques et de mettre en évidence les principaux facteurs de dégradation.

Tout d'abord, les concepts généraux de fonctionnement des semi-conducteurs organiques et des photodiodes ont été présentés. Des premières caractérisations ont permis d'obtenir différents paramètres matériaux comme la mobilité ou les indices optiques, permettant de décrire précisément le comportement des photodiodes avant vieillissement. Ces données ont notamment été utilisées comme paramètres d'entrée dans un outil de simulation numérique, permettant de modéliser les caractéristiques électro-optiques des photodiodes.

Dans une seconde partie, un bilan des mécanismes de vieillissement étudiés dans la littérature a été établi. Toutes les références mentionnant un vieillissement de photodiodes organiques ont pu être, d'après nous, mentionnées dans cette partie. Un bilan, non exhaustif, du vieillissement des cellules solaires organiques a de plus été constitué et orienté selon nos besoins.

Le troisième chapitre correspond à une première étude générale du vieillissement des photodiodes organiques réalisées au laboratoire et a permis d'observer une dégradation rapide des photodiodes non encapsulées sous illumination, air ambiant et stress électrique. Une diminution d'un facteur 100 de la cinétique de dégradation du photo-courant a été observée pour un vieillissement identique de photodiodes encapsulées. Grâce à la comparaison de ces deux vieillissements, il a été possible de relier la diminution du courant d'illumination et de l'augmentation du courant d'obscurité à l'atmosphère environnante couplée à la lumière. À l'aide de caractérisations matériaux, il a été montré que dans ces conditions de fonctionnement, le polymère donneur subit une photo-oxydation qui touche aussi bien la chaîne principale que les chaînes latérales. Une diminution de la longueur de conjugaison apparaît ainsi, causée par des ouvertures de chaînes au niveau des atomes de carbone et de soufre des cycles thiophène. Il est possible que le PCBM



soit aussi dégradé par photo-oxydation, cependant des études plus précises auraient été nécessaires. A ce stade il a été noté une forte corrélation entre la dégradation de la couche active par photo-oxydation et la dégradation des performances électriques de photodiodes non encapsulées placées sous illumination et air ambiant.

Ces premières études de vieillissement ont aussi permis de mettre en évidence l'impact de la puissance lumineuse sur la dégradation des performances électriques des photodiodes. D'un point de vue matériaux, plus la puissance lumineuse est importante, plus la dégradation de la couche active par photo-oxydation s'effectue rapidement. D'un point de vue électrique, il a été montré que la vitesse de dégradation des figures de mérite dépend de l'énergie lumineuse absorbée par la photodiode. La dégradation dépend donc de la puissance de la source lumineuse ou du temps d'exposition, ainsi que de l'atmosphère environnante. À l'aide de ces informations, il a été possible d'élaborer un plan de vieillissement précis afin de mettre en évidence l'impact de l'oxygène, de la vapeur d'eau, de la lumière et du stress électrique sur des photodiodes non encapsulées.

La réalisation du plan de vieillissement, qui constitue le chapitre 4 de ce manuscrit, s'est articulée en quatre étapes. Une première étude de la stabilité intrinsèque des photodiodes a permis d'étudier les dégradations dues à la lumière uniquement. Une dégradation du photo-courant a notamment été observée en atmosphère inerte. Des mesures d'XPS semblent alors indiquer des dégradations de la couche active à l'interface avec le PEDOT:PSS induites par la lumière. Ces dégradations, causées par la lumière, peuvent apparaître aussi bien sur le polymère que sur le PCBM et peuvent trouver leurs origines dans l'oxygène résiduel présent dans la couche active.

Après avoir observé que même en atmosphère inerte les caractéristiques électriques des photodiodes sont dégradées sous illumination, dans un second temps, une étude dans le noir est menée. L'impact de l'oxygène seul est ainsi analysé. Pour ce faire, une comparaison entre une photodiode placée en atmosphère contenant de l'air sec (donc sans eau) et une diode de référence placée en atmosphère inerte est effectuée. La formation de pièges accepteurs, dont le niveau d'énergie est proche de la HOMO du polymère, induits par l'oxygène, est mise en évidence au cours de ce vieillissement. Ceux-ci induisent une courbure du potentiel dans la couche active et une diminution de l'EQE pour un éclairage du côté de l'électrode de PEDOT:PSS. De plus, une conséquence secondaire de la formation de ces pièges est une augmentation de l'injection et de la capacité. Enfin, les dégradations des caractéristiques électriques observées lors de ce vieillissement se sont montrées partiellement réversibles.

Après étude de l'impact de la lumière et de l'oxygène seuls, nous nous sommes intéressés à la combinaison des deux. Une dégradation importante et irréversible du photo-courant des deux côtés d'illumination a alors été observée en seulement 2h de vieillissement, couplée à une augmentation du courant d'obscurité en régime inverse. De plus, une augmentation du courant d'injection ainsi que de la capacité est mesurée. L'explication proposée, appuyée par des simulations numériques, est une augmentation de la densité de pièges accepteurs proches de la HOMO mais aussi de pièges accepteurs ancrés plus profondément dans la bande interdite (et donc davantage recombinants). Des caractérisations optiques,

---

électroniques par UPS et dynamiques ont permis de valider l'apparition de pièges dans la structure. Des mesures complémentaires par spectroscopie d'impédance ou de courant stimulés thermiquement auraient permis de mesurer précisément la profondeur de ces pièges. L'impact du stress électrique et de l'humidité a aussi été introduit, sans pouvoir cependant rentrer dans le détail, et tous deux accélèrent le vieillissement. Il aurait été intéressant de pouvoir approfondir ces cas plus précisément.

En résumé, la lumière semble induire des dégradations de la couche active encore mal comprises à ce stade. L'oxygène induit, dans tous les cas, des pièges accepteurs dans la couche active à un niveau proche de la HOMO du polymère. Lorsque les photodiodes sont illuminées en présence d'oxygène, des niveaux plus profonds sont créés et la cinétique de création de ces pièges est accélérée avec l'énergie lumineuse absorbée. Les dégradations des caractéristiques électriques sont partiellement réversibles lorsque la lumière est absente, mais sont irréversibles lorsque les dispositifs sont en plus illuminés. Le stress électrique (courant et tension) et l'humidité accentuent les dégradations des caractéristiques électriques et il est possible que des dégradations supplémentaires soient en plus initiées.

Une des difficultés majeures rencontrées lors de cette thèse a été la limite de mesure de certains appareils de caractérisation (UPS ou FTIR ou CELIV par exemple). Ces techniques, bien que très adaptées dans d'autres domaines, ont montré leurs limites lors des mesures de photodiodes organiques pourtant déjà bien dégradées électriquement (diminution importante de l'EQE à -2V). On fait notamment référence ici au vieillissement de 2h (V7) sous illumination et air sec. Les variations électroniques et chimiques se sont montrées trop faibles pour pouvoir être détectées par les appareils de caractérisations électroniques (UPS), ou chimiques (FTIR). En ce qui concerne les caractérisations chimiques, il a ainsi été difficile d'obtenir la signature chimique à un instant  $t$  pour une dégradation électrique donnée. Les caractérisations électriques (IV, EQE, mesures dynamiques) se sont ainsi révélées être plus sensibles aux dégradations. Une des raisons qui est proposée pour cela est la faible densité de porteurs dans la structure, observée par mesures de CELIV et ToF par exemple et qui a limité l'utilisation de cette même technique pour les photodiodes vieilles par exemple.

## Discussion et ouverture

Il a été mis en évidence dans cette étude que le problème majeur pour la stabilité des photodiodes est l'oxygène. Couplé à la lumière, les effets sont dévastateurs pour les photodiodes. Elles se dégradent alors intégralement en quelques heures seulement, si elles ne sont pas encapsulées. La lumière seule induit des dégradations mais dans une moindre mesure. L'oxygène étant présent partout dans notre environnement, s'en débarrasser complètement est difficilement envisageable. La méthode la plus simple est d'encapsuler au mieux les dispositifs pour essayer de s'affranchir de l'oxygène dans la couche active. Selon l'empilement utilisé, une fabrication en boîte à gants peut encore améliorer la stabilité en s'affranchissant de l'oxygène lors des étapes de fabrication et

d'encapsulation. Une encapsulation performante est toutefois couteuse et confère rigidité et masse additive au composant.

Une deuxième voie portant sur l'amélioration de la stabilité des polymères organiques vis-à-vis de l'oxygène peut être envisagée. Il a été vu que les fonctions des polymères étaient plus ou moins stables selon leur arrangement et les saturations des cycles thiophène et benzène par exemple. La synthèse de polymère dotés de groupements plus stables serait alors un apport essentiel [Manceau et al., 2011; Ryu et al., 2014; Wood et al., 2015]. Le choix du matériau accepteur semble aussi être une piste importante [Distler et al., 2012; Hoke et al., 2012]. Une autre voie possible est évoquée partiellement dans le chapitre 2. Elle consiste à travailler sur la cristallinité et la densité des couches de polymères qui permettent de ralentir la diffusion d'oxygène dans la couche active [Matter et al., 2015a]. L'utilisation d'additifs ou de molécules anti-oxydantes peut aussi être un axe de recherche [Kettle et al., 2016b; Turkovic et al., 2014]. Des preuves de concept ont été proposées, cependant la tâche est complexe et de nombreuses études restent à faire pour atteindre ce but.

Cette thèse a donc permis de mettre en évidence l'impact de l'oxygène et de la lumière sur le vieillissement de photodiodes organiques à l'aide de caractérisations systématiques. Une méthodologie d'étude a pour ce faire, été proposée afin d'aborder le problème complexe du vieillissement de composants électroniques dans un environnement comportant de nombreuses variables. Sans pouvoir aborder en trois ans les dégradations dans leur intégralité, il a toutefois été possible de dégager les signatures des principaux facteurs environnementaux de dégradation et des études complémentaires ont été proposées afin de mettre à profit et d'approfondir les travaux effectués.

# Annexes

## Protocole de fabrication des photodiodes organiques

Les techniques et le protocole de fabrication des photodiodes utilisées dans cette étude sont présentées ici. Les épaisseurs des différentes couches sont mesurées à l'aide d'un profilomètre Dektak mécanique, dont on a estimé une erreur de mesure de l'ordre de 20nm.

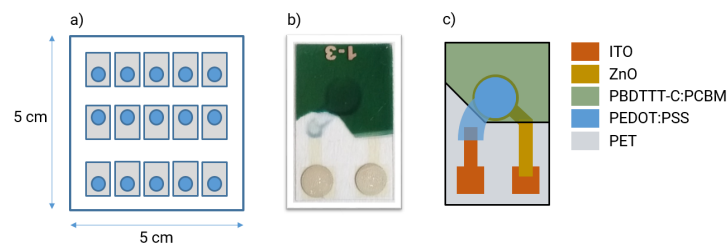


FIGURE 67 – a) Substrat comprenant 15 diodes b) Photo d'une photodiode réalisée au laboratoire, c) schéma de la structure utilisée

Le polymère semi conducteur PBDTTT-C a été acheté chez Solarmer Materials inc. Sa masse molaire moyenne  $M_n$  est supérieure à 23,000 avec un indice de polydispersité PDI compris entre 1.8 et 2.5. Les autres matériaux proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich: le PC<sub>60</sub>BM, la solution de nanoparticules d'oxyde de Zinc, la solution d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et enfin le PEDOT:PSS Orgacon IJ1005 dont la formulation est optimisée pour les dépôts par jet-d'encre.

Les substrats utilisés sont d'une taille de 5cm par 5cm, et chaque substrat comporte 15 diodes. Les diodes d'un même substrat ont généralement les mêmes caractéristiques électriques. Le nombre important de photodiodes sur un même substrat permet ainsi de faciliter la comparaison des unes par rapport aux autres pour des vieillissements par exemple. Le fournisseur de substrats réalise le dépôt de la couche d'ITO sur le PET par pulvérisation cathodique pour obtenir une épaisseur de 100nm. Les électrodes sont ensuite localisées au laboratoire à l'aide d'une pâte à graver sérigraphiée. Un traitement de surface par UV-Ozone est réalisé afin de nettoyer l'électrode de toute impureté organique Sugiyama et al. [2000].

La solution mère de ZnO est diluée dans de l'éthanol afin d'obtenir une solution concentrée à 2%. La solution obtenue est ensuite passée dans un bain à ultra-sons afin de séparer les possibles agrégats de particules. Après 30 minutes de bain à ultrasons, la solution de ZnO est filtrée. Il s'agit d'un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'un maillage de 200nm. La solution est ensuite déposée à 1000 tours par minute pendant 20s à la tournette. Enfin le substrat avec la couche de ZnO sont recuits à 115°C pendant 10 minutes pour obtenir une épaisseur de 50nm.

La couche active est constituée du mélange de PBDTTT-C:PCBM à une concentration de 10 et 20 mg/mL respectivement dissout dans du chloroforme. Cette solution est mise sous agitation pendant 3h à 60°C puis refroidie à température ambiante. La solution est passée dans un filtre PTFE de 200nm puis déposée à 800 tours par minute à la tournette sur le substrat. Après un recuit à 115°C pendant 10 minutes, les électrodes sont ensuite dégagés à l'aide de coton-tiges imbibés de solvant. La couche active obtenue présente une épaisseur de 400nm environ.

Avant de déposer la couche de PEDOT:PSS par jet d'encre sur la couche active, un traitement de surface à l'aide d'une solution d'acide paratoluènesulfonique (APTS) est réalisé. Il permet de diminuer la tension de surface et d'augmenter l'adhérence du PEDOT:PSS sur la couche active. Une épaisseur de 700nm de PEDOT:PSS est obtenue après un recuit à 115°C.

Le procédé de fabrication est entièrement réalisé à l'air ambiant. L'encapsulation, lorsqu'elle est nécessaire, est réalisée en atmosphère inerte. Un film encapsulant de la société 3M est alors laminé des deux cotés de l'empilement de la photodiode.

Enfin les photodiodes unitaires sont découpées pour pouvoir être caractérisées.

## Attribution des pics de spectroscopie infrarouge

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3076	$\nu$ des -CH sur les cycles thiophènes
2958	$\nu$ asymétrique des CH <sub>3</sub>
2922	$\nu$ asymétrique des CH <sub>2</sub>
2862	$\nu$ asymétrique des CH <sub>2</sub>
1662	$\nu$ C=O
1546	$\nu$ asymétrique C=C du benzène
1500	$\nu$ asymétrique des cycles thiophènes
1462	$\nu$ symétrique C=C cycle thiophènes et $\delta$ CH <sub>2</sub>
Épaulement 1430	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1394	$\nu$ asymétrique C=C cycle thiophène
1361	$\delta$ -CH aromatique
1230	$\nu$ asymétrique Alkoxy C-O-C
1180	$\nu$ C-O
1132	$\delta$ C-O-C
1040	$\nu$ symétrique Alkoxy C-O-C
810	-CH aromatique du thiophène

TABLE 5 – Tableau de correspondance entre les longueurs d'onde et les liaisons correspondantes du PBDTTT-C, avec  $\nu$  correspondant aux élongations et  $\delta$  aux déformations, d'après [Bellamy, 1975; Hong et al., 2013; Razzell-Hollis et al., 2014; Dettinger et al., 2015]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2945	$\nu$ asymétrique CH <sub>3</sub>
2858	$\nu$ symétrique CH <sub>3</sub>
1737	$\nu$ C=O Ester
1495	$\nu$ semi-circulaire des C-C
1431	vibration du squelette du C <sub>60</sub>
1249	$\nu$ C-O Ester
1188	vibration du squelette du C <sub>60</sub>
1153	$\nu$ C-O Ester
742	$\delta$ hors-plan C-H aromatique
700	$\delta$ hors-plan C-H aromatique
574	vibration du squelette du C <sub>60</sub>
524	vibration du squelette du C <sub>60</sub>

TABLE 6 – Tableau de correspondance entre les longueurs d'onde et les liaisons correspondantes du PCBM, avec  $\nu$  correspondant aux élongations et  $\delta$  aux déformations, d'après [Vassallo et al., 1991; Bellamy, 1975; Chambon, 2006]



## Récapitulatif des molécules présentées

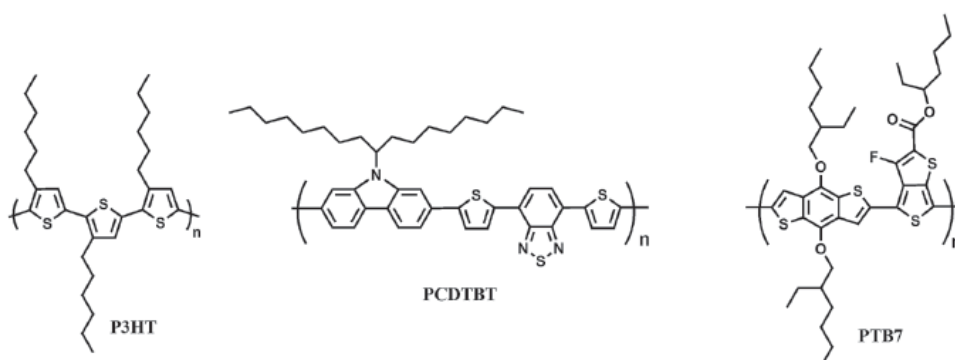


FIGURE 68 – Structures moléculaires du P3HT, PCDTBT et PTB7

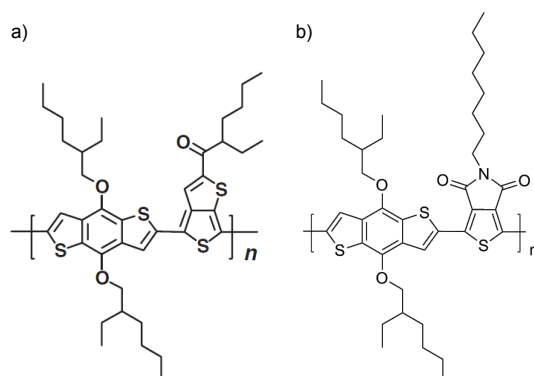


FIGURE 69 – Structure moléculaire du PBDTTT-C (a) utilisé dans le cadre de cette thèse et du PBDTTPD (b)

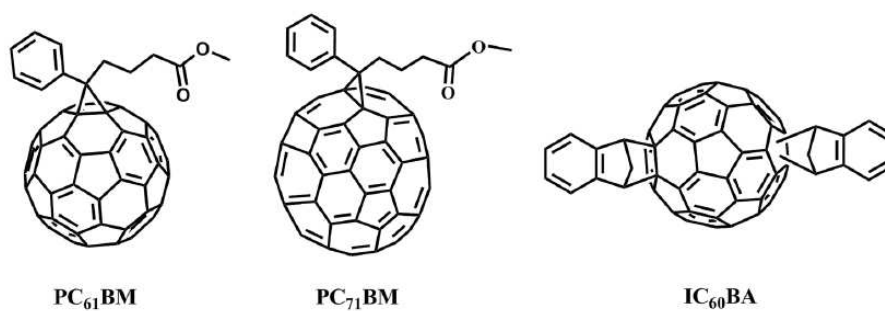


FIGURE 70 – Structure moléculaire du PC<sub>60</sub>BM, PC<sub>70</sub>BM et ICBA





# Bibliographie

- Abdou, M. S. a. and Holdcroft, S. (1993). Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution. *Macromolecules*, 26(11):2954–2962. (Cité en page 52)
- Abdou, M. S. a. and Holdcroft, S. (1995). Solid-state photochemistry of TT- conjugated poly ( 3-alkylthiophenes ). *Canadian Journal of Chemistry*, 73(12):1893–1901. (Cité en page 52)
- Abdou, M. S. a., Orfino, F. P., Son, Y., and Holdcroft, S. (1997). Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society*, 119(7):4518–4524. (Cité pages 30, 43, 48, et 49)
- Adams, J., Salvador, M., Lucera, L., Langner, S., Spyropoulos, G. D., Fecher, F. W., Voigt, M. M., Dowland, S. A., Osvet, A., Egelhaaf, H.-j., and Brabec, C. J. (2015). Water Ingress in Encapsulated Inverted Organic Solar Cells: Correlating Infrared Imaging and Photovoltaic Performance. *Advanced Energy Materials*, 5(20):1501065. (Cité pages 63 et 107)
- Adriaenssens, G. and Arkhipov, V. (1997). Non-Langevin recombination in disordered materials with random potential distributions. *Solid State Communications*, 103(9):541–543. (Cité en page 28)
- Alem, S., Wakim, S., Lu, J., Robertson, G., Ding, J., and Tao, Y. (2012). Degradation Mechanism of Benzodithiophene-Based Conjugated Polymers when Exposed to Light in Air. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(6):2993–2998. (Cité en page 54)
- Altazin, S., Clerc, R., Gwoziecki, R., Pananakakis, G., Ghibaudo, G., and Serbutoviez, C. (2011). Analytical modeling of organic solar cells and photodiodes. *Applied Physics Letters*, 99(14):143301. (Cité en page 38)
- Arca, F., Kohlstädt, E., Tedde, S. F., Lugli, P., and Hayden, O. (2013). Large active area organic photodiodes for short-pulse X-ray detection. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(5):1663–1667. (Cité pages 51 et 144)
- Arredondo, B., Romero, B., De Dios, C., Vergaz, R., Criado, R., and Sanchez-Pena, J. M. (2013). Thickness dependence of organic photodetector bandwidth. *Proceedings of the 2013 Spanish Conference on Electron Devices, CDE 2013*, pages 179–182. (Cité en page 144)

- Baeg, K.-J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M., and Noh, Y.-Y. (2013). Organic light detectors: photodiodes and phototransistors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(31):4267–95. (Cité en page ix)
- Baikie, I. D., Grain, A. C., Sutherland, J., and Law, J. (2014). Ambient pressure photoemission spectroscopy of metal surfaces. *Applied Surface Science*, 323:45–53. (Cité en page 12)
- Bao, Q., Sandberg, O., Dagnelund, D., Sandén, S., Braun, S., Aarnio, H., Liu, X., Chen, W. M., Österbacka, R., and Fahlman, M. (2014). Trap-Assisted recombination via integer charge transfer states in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 24(40):6309–6316. (Cité pages 148 et 149)
- Bartesaghi, D., Ye, G., Chiechi, R. C., and Koster, L. J. A. (2016). Compatibility of PTB7 and [70]PCBM as a Key Factor for the Stability of PTB7:[70]PCBM Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 201502338:1–9. (Cité pages 46 et 47)
- Beiley, Z. M., Hoke, E. T., Noriega, R., Dacuña, J., Burkhard, G. F., Bartelt, J. A., Salleo, A., Toney, M. F., and McGehee, M. D. (2011). Morphology-Dependent Trap Formation in High Performance Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 1(5):954–962. (Cité en page 29)
- Bellamy, L. J. (1975). *Amides, Proteins and Polypeptides*, pages 231–262. Springer Netherlands, Dordrecht. (Cité pages 19, 76, et 171)
- Bertho, S., Haeldermans, I., Swinnen, A., Moons, W., Martens, T., Lutsen, L., Vanderzande, D., Manca, J., Senes, A., and Bonfiglio, A. (2007). Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5):385–389. (Cité en page 62)
- Bertho, S., Janssen, G., Cleij, T. J., Conings, B., Moons, W., Gadisa, A., D’Haen, J., Goovaerts, E., Lutsen, L., Manca, J., and Vanderzande, D. (2008). Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):753–760. (Cité pages 62 et 63)
- Borsenberger, P., Pautmeier, L., and Baessler, H. (1993). Scaling Behavior of Nondispersive Charge Transport in Disordered Molecular Solids. *Physical Review B*, 48(5):3066–3073. (Cité en page 15)
- Bouthinon, B. (2014). *Impact of gap states on organic photodiodes performances*. PhD thesis, Université de Grenoble-Alpes. (Cité pages 38, 91, et 117)
- Bouthinon, B., Clerc, R., Vaillant, J., Verilhac, J.-M., Faure-Vincent, J., Djurado, D., Ionica, I., Man, G., Gras, A., Pananakakis, G., Gwoziecki, R., and Kahn, A. (2015). Impact of Blend Morphology on Interface State Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, pages n/a–n/a. (Cité pages 30, 43, et 91)

- 
- Braun, C. L. (1984). Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4157–4161. (Cité pages 26 et 27)
- Bredas, J.-L. (2014). Mind the gap! *Mater. Horiz.*, 1(1):17–19. (Cité pages 2 et 148)
- Carr, J. a. and Chaudhary, S. (2013). The identification, characterization and mitigation of defect states in organic photovoltaic devices: a review and outlook. *Energy & Environmental Science*, 6(12):3414. (Cité en page 30)
- Casalegno, M., Zanardi, S., Frigerio, F., Po, R., Carbonera, C., Marra, G., Nicolini, T., Raos, G., and Meille, S. V. (2013). Solvent-free phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) from clathrates: insights for organic photovoltaics from crystal structures and molecular dynamics. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 49(40):4525–7. (Cité en page 19)
- Cester, A., Rizzo, A., Bazzega, A., Lago, N., Favaro, J., Barbato, M., Wrachien, N., Gevorgyan, S., Corazza, M., and Krebs, F. (2015). Effects of constant voltage and constant current stress in PCBM:P3HT solar cells. *Microelectronics Reliability*, 55(9-10):1795–1799. (Cité pages 65 et 151)
- Chambon, S. (2006). *Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques*. PhD thesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. (Cité pages 20, 54, et 171)
- Chambon, S., Rivaton, A., Gardette, J. L., and Firon, M. (2008). Durability of MDMO-PPV and MDMO-PPV:PCBM blends under illumination in the absence of oxygen. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):785–792. (Cité en page 81)
- Chen, H.-y., Hou, J., Zhang, S., Liang, Y., Yang, G., Yang, Y., Yu, L., Wu, Y., and Li, G. (2009). Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nature Photonics*, 3(11):649–653. (Cité pages 6, 11, 12, 39, 44, et 147)
- Chen, H.-Y., Lin, S.-H., Sun, J.-Y., Hsu, C.-H., Lan, S., and Lin, C.-F. (2013). Morphologic improvement of the PBDTTT-C and PC71BM blend film with mixed solvent for high-performance inverted polymer solar cells. *Nanotechnology*, 24(48):484009. (Cité en page 6)
- Chintala, R., Tait, J. G., Eyben, P., Voroshazi, E., Surana, S., Fleischmann, C., Conard, T., and Vandervorst, W. (2016). Insights into the nanoscale lateral and vertical phase separation in organic bulk heterojunctions via scanning probe microscopy. *Nanoscale*, pages 3629–3637. (Cité en page 62)
- Conings, B., Bertho, S., Vandewal, K., Senes, A., D’Haen, J., Manca, J., and Janssen, R. A. J. (2010). Modeling the temperature induced degradation kinetics of the short circuit current in organic bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 96(16):163301. (Cité en page 46)

- Cowan, S. R., Leong, W. L., Banerji, N., Dennler, G., and Heeger, A. J. (2011a). Identifying a threshold impurity level for organic solar cells: Enhanced first-order recombination via well-defined PC84BM traps in organic bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(16):3083–3092. (Cité en page 33)
- Cowan, S. R., Street, R. A., Cho, S., and Heeger, A. J. (2011b). Transient photoconductivity in polymer bulk heterojunction solar cells: Competition between sweep-out and recombination. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(3):1–8. (Cité en page 31)
- Creegan, K. M., Robbins, J. L., Robbins, W. K., Millar, J. M., Sherwood, R. D., Tindall, P. J., and Cox, D. M. (1992). Synthesis and Characterization of Cm0, the First Fullerene Epoxide. *Journal of American Chemical Society*, 114(1):1103–1105. (Cité en page 54)
- Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., van der Gon, A. W. D., Louwet, F., Fahlman, M., Groenendaal, L., De Schryver, F., and Salaneck, W. R. (2003). Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2561–2583. (Cité pages 67 et 68)
- Dai, A., Zhou, Y., Shu, A. L., Mohapatra, S. K., Wang, H., Fuentes-Hernandez, C., Zhang, Y., Barlow, S., Loo, Y.-L., Marder, S. R., Kippelen, B., and Kahn, A. (2014). Enhanced Charge-Carrier Injection and Collection Via Lamination of Doped Polymer Layers p-Doped with a Solution-Processible Molybdenum Complex. *Advanced Functional Materials*, 24(15):2197–2204. (Cité en page 112)
- Dattani, R., Gibson, K. F., Few, S., Borg, A. J., DiMaggio, P. a., Nelson, J., Kazarian, S. G., and Cabral, J. T. (2015). Fullerene oxidation and clustering in solution induced by light. *Journal of colloid and interface science*, 446:24–30. (Cité en page 54)
- de Jong, M. P., van IJzendoorn, L. J., and de Voigt, M. J. A. (2000). Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77(14):2255. (Cité en page 66)
- Dettinger, U., Egelhaaf, H.-J., Brabec, C. J., Latteyer, F., Peisert, H., and Chassé, T. (2015). FTIR Study of the Impact of PC[60]BM on the Photodegradation of the Low Band Gap Polymer PCPDTBT under O<sub>2</sub> Environment. *Chemistry of Materials*, 27(7):2299–2308. (Cité pages 19, 76, et 171)
- Dibb, G. F. A., Muth, M.-A., Kirchartz, T., Engmann, S., Hoppe, H., Gobsch, G., Thelakkat, M., Blouin, N., Tierney, S., Carrasco-Orozco, M., Durrant, J. R., and Nelson, J. (2013). Influence of doping on charge carrier collection in normal and inverted geometry polymer:fullerene solar cells. *Scientific Reports*, 3. (Cité pages 38 et 123)
- Dissado, L. A. and Fothergill, J. C. (1992). *Electrical degradation and breakdown in polymers*, volume 9. IET. (Cité en page 113)

- 
- Distler, A., Kutka, P., Sauermann, T., Egelhaaf, H.-J., Guldi, D. M., Di Nuzzo, D., Meskers, S. C. J., and Janssen, R. a. J. (2012). Effect of PCBM on the Photodegradation Kinetics of Polymers for Organic Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 24(22):4397–4405. (Cité pages 60, 74, et 168)
- Distler, A., Sauermann, T., Egelhaaf, H.-J., Rodman, S., Waller, D., Cheon, K.-S., Lee, M., and Guldi, D. M. (2014). The Effect of PCBM Dimerization on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(1):1300693. (Cité pages 46, 47, 65, 107, 150, 153, et 154)
- Dong, B. X., Huang, B., Tan, A., and Green, P. F. (2014). Nanoscale orientation effects on carrier transport in a low-band-gap polymer. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(31):17490–17498. (Cité pages 16 et 17)
- Dou, L., You, J., Hong, Z., Xu, Z., Li, G., Street, R. A., and Yang, Y. (2013). 25th anniversary article: A decade of organic/polymeric photovoltaic research. *Advanced Materials*, 25(46):6642–6671. (Cité pages 6 et 7)
- Du, X., He, D., Xiao, Z., and Ding, L. (2012). The double-edged function of UV light in polymer solar cells with an inverted structure. *Synthetic Metals*, 162(24):2302–2306. (Cité pages 6, 53, 54, 55, 71, 72, et 73)
- Dupuis, A., Wong-Wah-Chung, P., Rivaton, A., and Gardette, J. L. (2012). Influence of the microstructure on the photooxidative degradation of poly(3-hexylthiophene). *Polymer Degradation and Stability*, 97(3):366–374. (Cité en page 61)
- Elschner, A. (2011). The spectral sensitivity of PEDOT:PSS films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1333–1338. (Cité en page 67)
- Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Seró, I., and Bisquert, J. (2011). Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(20):9083–118. (Cité en page 127)
- Ficker, J., Von Seggern, H., Rost, H., Fix, W., Clemens, W., and McCulloch, I. (2004). Influence of intensive light exposure on polymer field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 85(8):1377–1379. (Cité en page 56)
- Frenkel, J. (1938). On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors [3]. *Physical Review*, 54(8):647–648. (Cité en page 14)
- Friedel, B., Keivanidis, P. E., Brenner, T. J. K., Abrusci, A., McNeill, C. R., Friend, R. H., and Greenham, N. C. (2009). Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors. *Macromolecules*, 42(17):6741–6747. (Cité pages 8, 19, et 90)
- Froitzheim, A., Stangl, R., Elstner, L., Kriegel, M., Fuhs, W., Berlin, H.-m.-i., Silizium-photovoltaik, A., and Berlin, D. (2003). AFORS-HET : A COMPUTER-PROGRAM

- FOR THE SIMULATION OF HETEROJUNCTION SOLAR CELLS TO BE DISTRIBUTED FOR PUBLIC USE. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1(6):279–282. (Cité en page 38)
- Gevorgyan, S. A., Madsen, M. V., Roth, B., Corazza, M., Hösel, M., Søndergaard, R. R., Jørgensen, M., and Krebs, F. C. (2015). Lifetime of Organic Photovoltaics: Status and Predictions. *Advanced Energy Materials*, pages n/a–n/a. (Cité en page x)
- Graupner, W., Leditzky, G., Leising, G., and Scherf, U. (1996). Shallow and deep traps in conjugated polymers of high intrachain order. *Physical Review B*, 54(11):7610–7613. (Cité en page 30)
- Greczynski, G., Kugler, T., Keil, M., Osikowicz, W., Fahlman, M., and Salaneck, W. R. (2001). Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: A mini-review and some new results. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3):1–17. (Cité en page 20)
- Greenbank, W., Hirsch, L., Wantz, G., and Chambon, S. (2015). Interfacial thermal degradation in inverted organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 107(26). (Cité en page 66)
- Gregg, B. a. (2009). Charged defects in soft semiconductors and their influence on organic photovoltaics. *Soft Matter*, 5(16):2985. (Cité pages 30, 43, et 62)
- Guan, Z.-L., Kim, J. B., Wang, H., Jaye, C., Fischer, D. A., Loo, Y.-L., and Kahn, A. (2010). Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Organic Electronics*, 11(11):1779–1785. (Cité en page 44)
- Guerrero, A., Boix, P. P., Marchesi, L. F., Ripolles-Sanchis, T., Pereira, E. C., and Garcia-Belmonte, G. (2012). Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100:185–191. (Cité pages 50, 51, et 119)
- Guo, X., Zhang, M., Ma, W., Zhang, S., Hou, J., and Li, Y. (2016). Effect of solvent additive on active layer morphologies and photovoltaic performance of polymer solar cells based on PBDTTT-C-T/PC71BM. *RSC Adv.*, 6(57):51924–51931. (Cité en page 7)
- Haberko, J., Marzec, M. M., Bernasik, A., Łuźny, W., Lienhard, P., Pereira, A., Faure-Vincent, J., Djurado, D., and Revaux, A. (2016). XPS depth profiling of organic photodetectors with the gas cluster ion beam. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34(3):03H119. (Cité pages 20 et 79)
- Hall, R. N. (1952). Electron-hole recombination in bismuth. *Physical Review*, 87(2):387. (Cité en page 28)

- 
- Hao, X., Wang, S., Sakurai, T., Masuda, S., and Akimoto, K. (2015). Improvement of Stability for Small Molecule Organic Solar Cells by Suppressing the Trap Mediated Recombination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(33):18379–18386. (Cité en page 144)
- Hawks, S. a., Deledalle, F., Yao, J., Rebois, D. G., Li, G., Nelson, J., Yang, Y., Kirchartz, T., and Durrant, J. R. (2013). Relating Recombination, Density of States, and Device Performance in an Efficient Polymer:Fullerene Organic Solar Cell Blend. *Advanced Energy Materials*, 3(9):1201–1209. (Cité pages 6 et 120)
- Hermenau, M., Riede, M., Leo, K., Gevorgyan, S. a., Krebs, F. C., and Norrman, K. (2011). Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1268–1277. (Cité pages 48 et 58)
- Heumueller, T., Burke, T. M., Mateker, W. R., Sachs-Quintana, I. T., Vandewal, K., Brabec, C. J., and McGehee, M. D. (2015). Disorder-Induced Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells During Photoinduced Burn-In. *Advanced Energy Materials*, 5(14):1500111. (Cité en page 46)
- Heumueller, T., Mateker, W. R., Distler, A., Fritze, U. F., Checharoen, R., Nguyen, W. H., Biele, M., Salvador, M., von Delius, M., Egelhaaf, H.-J., McGehee, M. D., and Brabec, C. J. (2016). Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability. *Energy & Environmental Science*, 9(1):247–256. (Cité pages 46, 47, 64, 107, 150, et 153)
- Heumueller, T., Mateker, W. R., Sachs-Quintana, I. T., Vandewal, K., Bartelt, J. a., Burke, T. M., Ameri, T., Brabec, C. J., and McGehee, M. D. (2014). Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity. *Energy & Environmental Science*, 00:1–7. (Cité en page 46)
- Hintz, H., Egelhaaf, H.-J., Luer, L., Hauch, J., Peisert, H., and Chasse, T. (2011). Photodegradation of P3HT - A Systematic Study of Environmental Factors. *Chemistry of Materials*, 23(2):145–154. (Cité pages 30, 43, 48, 56, 58, 64, et 77)
- Hoke, E. T., Sachs-Quintana, I. T., Lloyd, M. T., Kauvar, I., Mateker, W. R., Nardes, A. M., Peters, C. H., Kopidakis, N., and McGehee, M. D. (2012). The Role of Electron Affinity in Determining Whether Fullerenes Catalyze or Inhibit Photooxidation of Polymers for Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2(11):1351–1357. (Cité pages 7, 50, 60, et 168)
- Hong, J.-A., Kim, R., Yun, H.-J., Park, J.-M., Shin, S. C., and Kim, Y.-H. (2013). A Benzodithiophene-based Semiconducting Polymer for Organic Thin Film Transistor. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(4):1170–1174. (Cité pages 19, 76, et 171)
- Hou, J., Chen, H.-Y. H.-Y., Zhang, S., Chen, R. I., Yang, Y., Wu, Y., and Li, G. (2009). Supporting information - Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43):15586–15587. (Cité en page 62)



- Huang, J., Miller, P. F., Wilson, J. S., De Mello, A. J., De Mello, J. C., and Bradley, D. D. C. (2005). Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4- ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) films. *Advanced Functional Materials*, 15(2):290–296. (Cité pages 8, 112, et 115)
- Jahnel, M., Thomschke, M., Ullbrich, S., Fehse, K., An, J. D., Park, H., Leo, K., Im, C., and Kirchhoff, V. (2015). On/off- ratio dependence of bulk hetero junction photodiodes and its impact on electro-optical properties. *Microelectronic Engineering*, 152:20–25. (Cité pages 90 et 144)
- Jansen-van Vuuren, R. D., Armin, A., Pandey, A. K., Burn, P. L., and Meredith, P. (2016). Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing. *Advanced Materials*, pages 4766–4802. (Cité en page ix)
- Jorgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S. a., Tromholt, T., Andreasen, B., and Krebs, F. C. (2012). Stability of polymer solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(5):580–612. (Cité en page ix)
- Juska, G., Arlauskas, K., Viliunas, M., and Kocka, J. (2000). Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. *Physical review letters*, 84(21):4946–9. (Cité pages 16 et 17)
- Karuthedath, S., Sauermann, T., Egelhaaf, H.-J., Wannemacher, R., Brabec, C. J., and L er, L. (2015). The effect of oxygen induced degradation on charge carrier dynamics in P3HT:PCBM and Si-PCPDTBT:PCBM thin films and solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3(7):3399–3408. (Cité pages 17, 56, et 57)
- Kato, Y., Jung, M.-C., Lee, M. V., and Qi, Y. (2014). Electrical and optical properties of transparent flexible electrodes: Effects of UV ozone and oxygen plasma treatments. *Organic Electronics*, 15(3):721–728. (Cité en page 8)
- Kawano, K. and Adachi, C. H. (2009). Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a Thermally stimulated current technique. *Advanced Functional Materials*, 19(24):3934–3940. (Cité en page 56)
- Keivanidis, P. E., Ho, P. K. H., Friend, R. H., and Greenham, N. C. (2010). The dependence of device dark current on the active-layer morphology of solution-processed organic photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 20(22):3895–3903. (Cité en page 7)
- Keivanidis, P. E., Khong, S. H., Ho, P. K. H., Greenham, N. C., and Friend, R. H. (2009). All-solution based device engineering of multilayer polymeric photodiodes: Minimizing dark current. *Applied Physics Letters*, 94(17):10–13. (Cité pages 8, 90, et 141)
- Kempe, M., Dameron, A., Moricone, T., and Reese, M. (2010). Evaluation and modeling of edge-seal materials for photovoltaic applications. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 000256–000261. IEEE. (Cité en page 107)

- 
- Kettle, J., Ding, Z., Horie, M., and Smith, G. (2016a). XPS analysis of the chemical degradation of PTB7 polymers for organic photovoltaics. *Organic Electronics*, 39:222–228. (Cité en page 81)
- Kettle, J., Waters, H., Horie, M., and Smith, G. C. (2016b). Alternative selection of processing additives to enhance the lifetime of OPVs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(8):085601. (Cité en page 168)
- Khelifi, S., Decock, K., Lauwaert, J., Vrielinck, H., Spoltore, D., Piersimoni, F., Manca, J., Belghachi, A., and Burgelman, M. (2011). Investigation of defects by admittance spectroscopy measurements in poly (3-hexylthiophene):(6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure. *Journal of Applied Physics*, 110(9). (Cité pages 50, 119, et 123)
- Khelifi, S., Voroshazi, E., Spoltore, D., Piersimoni, F., Bertho, S., Aernouts, T., Manca, J., Lauwaert, J., Vrielinck, H., and Burgelman, M. (2014). Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene:Fullerene (P3HT:PCBM) solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:244–252. (Cité pages 45, 55, 132, et 138)
- Kim, I. K., Pal, B. N., Ullah, M., Burn, P. L., Lo, S.-C., Meredith, P., and Namdas, E. B. (2015a). High-Performance, Solution-Processed Non-polymeric Organic Photodiodes. *Advanced Optical Materials*, 3:50–56. (Cité pages 8, 47, et 73)
- Kim, W., Kim, J. K., Kim, E., Ahn, T. K., Wang, D. H., and Park, J. H. (2015b). Conflicted effects of a solvent additive on PTB7:PC71BM bulk heterojunction solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(11):5954–5961. (Cité en page 49)
- Kimerling, L. C. (1974). Influence of deep traps on the measurement of free-carrier distributions in semiconductors by junction capacitance techniques. *Journal of Applied Physics*, 45(4):1839–1845. (Cité en page 31)
- Kirchartz, T. (2013). Influence of diffusion on space-charge-limited current measurements in organic semiconductors. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4(1):180–188. (Cité en page 123)
- Kirchartz, T., Gong, W., Hawks, S. a., Agostinelli, T., MacKenzie, R. C. I., Yang, Y., and Nelson, J. (2012). Sensitivity of the Mott–Schottky Analysis in Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14):7672–7680. (Cité en page 31)
- Kirchartz, T., Pieters, B. E., Kirkpatrick, J., Rau, U., and Nelson, J. (2011). Recombination via tail states in polythiophene:fullerene solar cells. *Physical Review B*, 83(11):115209. (Cité en page 33)
- Kneas, K. a., Demas, J. N., Nguyen, B., Lockhart, A., Xu, W., and DeGraff, B. a. (2002). Method for measuring oxygen diffusion coefficients of polymer films by luminescence quenching. *Analytical chemistry*, 74(5):1111–1118. (Cité en page 48)
- Knipp, D. and Northrup, J. E. (2009). Electric-Field-Induced Gap States in Pentacene. *Advanced Materials*, 21(24):2511–+. (Cité pages 50, 119, et 123)

- Koch, N., Vollmer, A., and Elschner, A. (2007). Influence of water on the work function of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). *Applied Physics Letters*, 90(4):1–4. (Cité pages 66 et 117)
- Kondakov, D. Y., Sandifer, J. R., Tang, C. W., and Young, R. H. (2003). Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss. *Journal of Applied Physics*, 93(2):1108–1119. (Cité pages 66 et 154)
- Koster, L. J. a., Mihailetschi, V. D., and Blom, P. W. M. (2006). Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(9):093511. (Cité en page 28)
- Koster, L. J. a., Mihailetschi, V. D., Ramaker, R., and Blom, P. W. M. (2005a). Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, 86(12):123509. (Cité en page 90)
- Koster, L. J. A., Smits, E. C. P., Mihailetschi, V. D., and Blom, P. W. M. (2005b). Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8):1–9. (Cité pages 5, 28, 38, et 39)
- Krusic, P. J., Wasserman, E., Keizer, P. N., Morton, J. R., and Preston, K. F. (1991). Radical Reactions of C60. *Science*, 254(5035):1183–1185. (Cité pages 54 et 74)
- Kumar, A., Sista, S., and Yang, Y. (2009). Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105(9):094512. (Cité en page 140)
- Lang, D. V., Chi, X., Siegrist, T., Sergent, A. M., and Ramirez, A. P. (2004). Bias-dependent generation and quenching of defects in pentacene. *Physical Review Letters*, 93(7):5–8. (Cité pages 65 et 154)
- Liao, H. H., Yang, C. M., Liu, C. C., Horng, S. F., Meng, H. F., and Shy, J. T. (2008). Dynamics and reversibility of oxygen doping and de-doping for conjugated polymer. *Journal of Applied Physics*, 103(2008):1–9. (Cité en page 49)
- Lim, F. J., Krishnamoorthy, A., and Ho, G. W. (2015). Device Stability and Light-Soaking Characteristics of High-Efficiency Benzodithiophene-Thienothiophene Copolymer-Based Inverted Organic Solar Cells with F-TiOx Electron-Transport Layer. *ACS applied materials & interfaces*. (Cité pages 46, 49, et 55)
- Lu, C. K. and Meng, H. F. (2007). Hole doping by molecular oxygen in organic semiconductors: Band-structure calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(23):2–7. (Cité pages 50, 122, et 123)
- L uer, L., Egelhaaf, H. J., Oelkrug, D., Cerullo, G., Lanzani, G., Huisman, B. H., and De Leeuw, D. (2004). Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 5(1-3):83–89. (Cité en page 48)

- 
- Manceau, M., Bundgaard, E., Carle, J. E., Hagemann, O., Helgesen, M., Søndergaard, R., Jørgensen, M., and Krebs, F. C. (2011). Photochemical stability of  $\pi$ -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12):4132. (Cité pages 61 et 168)
- Manceau, M., Rivaton, A., Gardette, J. L., Guillerez, S., and Lemaître, N. (2009). The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polymer Degradation and Stability*, 94(6):898–907. (Cité pages 53 et 62)
- Mandoc, M. M., Kooistra, F. B., Hummelen, J. C., De Boer, B., and Blom, P. W. M. (2007). Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 91(26):2005–2008. (Cité en page 28)
- Manor, A., Katz, E. A., Tromholt, T., and Krebs, F. C. (2011). Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 1(5):836–843. (Cité pages 68, 69, et 90)
- Marciniak, S., Crispin, X., Uvdal, K., Trzcinski, M., Birgerson, J., Groenendaal, L., Louwet, F., and Salaneck, W. R. (2004). Light induced damage in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives studied by photoelectron spectroscopy. *Synthetic Metals*, 141(1-2):67–73. (Cité en page 67)
- Mateker, W. R., Heumueller, T., Cheacharoen, R., Sachs-Quintana, I. T., McGehee, M. D., Warnan, J., Beaujuge, P. M., Liu, X., and Bazan, G. C. (2015a). Molecular Packing and Arrangement Govern the Photo-Oxidative Stability of Organic Photovoltaic Materials. *Chemistry of Materials*, 27(18):6345–6353. (Cité pages 48, 61, et 168)
- Mateker, W. R., Sachs-Quintana, I. T., Burkhard, G. F., Cheacharoen, R., and McGehee, M. D. (2015b). Minimal Long-Term Intrinsic Degradation Observed in a Polymer Solar Cell Illuminated in an Oxygen-Free Environment. *Chemistry of Materials*, 27(2):404–407. (Cité pages 30, 43, 45, et 46)
- McNeill, C. R. and Greenham, N. C. (2008). Charge transport dynamics of polymer solar cells under operating conditions: Influence of trap filling. *Applied Physics Letters*, 93(20):20–23. (Cité pages 31 et 144)
- Meier, M., Karg, S., Zuleeg, K., Brutting, W., and Schworer, M. (1998). Determination of trapping parameters in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting devices using thermally stimulated currents. *Journal of Applied Physics*, 84(1):87–92. (Cité en page 30)
- Mihailetchi, V. D., Blom, P. W. M., Hummelen, J. C., and Rispens, M. T. (2003). Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 94(2003):6849–6854. (Cité en page 90)
- Mingebach, M., Deibel, C., and Dyakonov, V. (2011). Built-in potential and validity of the Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 84(15):153201. (Cité en page 31)

- Mitin, V., Reggiani, L., and Varani, L. (2002). Generation-Recombination Noise in Semiconductors. In A. BaJandin, editor, *Noise and Fluctuations Control in Electronic Devices*, chapter 2, pages 1–19. American Scientific Publishers, Michigan, USA. (Cité en page 33)
- Monticone, S. and Tufeu, R. (1998). Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(16):2854–2862. (Cité en page 68)
- Morvillo, P., Ricciardi, R., Nenna, G., Bobeico, E., Diana, R., and Minarini, C. (2016). Elucidating the origin of the improved current output in inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 152:51–58. (Cité en page 6)
- Mozer, A. J., Sariciftci, N. S., Lutsen, L., Vanderzande, D., Österbacka, R., Westerling, M., and Juška, G. (2005). Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. *Applied Physics Letters*, 86(11):1–3. (Cité en page 16)
- Nicolai, H. T., Kuik, M., Wetzelaer, G. a. H., de Boer, B., Campbell, C., Risko, C., Brédas, J. L., and Blom, P. W. M. (2012). Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. *Nature Materials*, 11(10):882–887. (Cité pages 50, 63, 123, et 149)
- Nikiforov, M. P., Strzalka, J., and Darling, S. B. (2013). Delineation of the effects of water and oxygen on the degradation of organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110:36–42. (Cité en page 63)
- Ning, Y., Lv, L., Lu, Y., Tang, A., Hu, Y., Lou, Z., Teng, F., and Hou, Y. (2014). Investigation on Thermal Degradation Process of Polymer Solar Cells Based on Blend of PBDDTT-C and PC 70 BM. *International Journal of Photoenergy*, 2014:1–9. (Cité pages 62 et 63)
- Ning, Y., Lv, L., Lu, Y., Zhang, C., Fang, Y., Tang, A., Hu, Y., Lou, Z., Teng, F., and Hou, Y. (2015). Effects of photo-induced defects on the performance of PBDDTT-C/PC <sub>70</sub> BM solar cells. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 9(2):120–124. (Cité pages 47, 71, 79, et 107)
- Norrman, K., Gevorgyan, S. A., and Krebs, F. C. (2009). Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H 2 18 O Labeling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(1):102–112. (Cité en page 67)
- Norrman, K. and Krebs, F. C. (2006). Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and 18O 2 isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(2):213–227. (Cité en page 48)
- Norrman, K., Madsen, M. V., Gevorgyan, S. a., and Krebs, F. C. (2010). Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell. *Journal of the American Chemical Society*, 132(47):16883–92. (Cité pages 63 et 66)

- 
- Parker, I. D., Cao, Y., and Yang, C. Y. (1999). Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 85(1999):2441. (Cité en page 66)
- Peckham, T. J., Schmeisser, J., and Holdcroft, S. (2008). Relationships of acid and water content to proton transport in statistically sulfonated proton exchange membranes: Variation of water content via control of relative humidity. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(10):2848–2858. (Cité pages 66, 84, et 117)
- Peters, C. H., Sachs-Quintana, I. T., Mateker, W. R., Heumueller, T., Rivnay, J., Noriega, R., Beiley, Z. M., Hoke, E. T., Salleo, A., and McGehee, M. D. (2012). The mechanism of burn-in loss in a high efficiency polymer solar cell. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(5):663–8. (Cité pages 45 et 46)
- Pierre, A., Deckman, I., Lechêne, P. B., and Arias, A. C. (2015). High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes. *Advanced Materials*, 27(41):6411–6417. (Cité en page 44)
- Popescu, B. V., Popescu, D. H., Lugli, P., Locci, S., Arca, F., Tedde, S. F., Sramek, M., and Hayden, O. (2013). Modeling and simulation of organic photodetectors for low light intensity applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(6):1975–1981. (Cité pages 38 et 144)
- Postawa, Z., Czerwinski, B., Szewczyk, M., Smiley, E. J., Winograd, N., and Garrison, B. J. (2003). Enhancement of sputtering yields due to C 60 versus Ga bombardment of Ag{111} as explored by molecular dynamics simulations. *Analytical Chemistry*, 75(17):4402–4407. (Cité en page 20)
- Punke, M., Valouch, S., Kettlitz, S. W., Christ, N., Gärtner, C., Gerken, M., and Lemmer, U. (2007). Dynamic characterization of organic bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, 91(7):1–4. (Cité en page 144)
- Ramuz, M., Bürgi, L., Winnewisser, C., and Seitz, P. (2008). High sensitivity organic photodiodes with low dark currents and increased lifetimes. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 9(3):369–376. (Cité pages 8, 44, 66, et 67)
- Rao, A., Menon, M., Wang, K.-A., Eklund, P., Subbaswamy, K., Cornett, D., Duncan, M., and Amster, I. (1994). Photoinduced polymerization of solid C70 films. *Chemical Physics Letters*, 224(1-2):106–112. (Cité en page 19)
- Rappaport, N., Bar, Y., Solomeshch, O., and Tessler, N. (2006). Mobility spatial distribution function: Comparative method for conjugated polymers/molecules. *Applied Physics Letters*, 89(25):2004–2007. (Cité en page 17)
- Razzell-Hollis, J., Wade, J., Tsoi, W. C., Soon, Y., Durrant, J., and Kim, J.-S. (2014). Photochemical stability of high efficiency PTB7:PC70BM solar cell blends. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2(47):20189–20195. (Cité pages 19, 45, 53, 54, 60, 75, 76, 79, et 171)

- Reese, M. O., Gevorgyan, S. A., Jørgensen, M., Bundgaard, E., Kurtz, S. R., Ginley, D. S., Olson, D. C., Lloyd, M. T., Morvillo, P., Katz, E. A., Elschner, A., Haillant, O., Currier, T. R., Shrotriya, V., Hermenau, M., Riede, M., Kirov, K. R., Trimmel, G., Rath, T., Inganäs, O., Zhang, F., Andersson, M., Tvingstedt, K., Lira-Cantu, M., Laird, D., McGuinness, C., Gowrisanker, S., Pannone, M., Xiao, M., Hauch, J., Steim, R., DeLongchamp, D. M., Rössch, R., Hoppe, H., Espinosa, N., Urbina, A., Yaman-Uzunoglu, G., Bonekamp, J. B., Van Breemen, A. J. J. M., Girotto, C., Voroshazi, E., and Krebs, F. C. (2011). Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1253–1267. (Cité en page ix)
- Reese, M. O., Nardes, A. M., Rupert, B. L., Larsen, R. E., Olson, D. C., Lloyd, M. T., Shaheen, S. E., Ginley, D. S., Rumbles, G., and Kopidakis, N. (2010). Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory. *Advanced Functional Materials*, 20(20):3476–3483. (Cité pages 44, 74, et 75)
- Revaux, A., Bouthinon, B., Gras, A., Vaillant, J., Verilhac, J. M., and Serbutoviez, C. (2013). Influence of electrodes work function and conductivity on current-voltage characteristics of organic photodiodes. In *MNPC 2013*, volume 117, page 12021. (Cité en page 139)
- Rivaton, A., Chambon, S., Manceau, M., Gardette, J. L., Lemaître, N., and Guillerez, S. (2010). Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3):278–284. (Cité pages 19, 44, 45, 53, 60, 74, et 75)
- Rivaton, A., Tournebize, A., Gaume, J., Bussière, P.-O., Gardette, J.-L., and Therias, S. (2014). Photostability of organic materials used in polymer solar cells. *Polymer International*, 63(November):1335–1345. (Cité pages 30, 43, et 52)
- Rivnay, J., Inal, S., Collins, B. A., Sessolo, M., Stavrinidou, E., Strakosas, X., Tassone, C., DeLongchamp, D. M., and Malliaras, G. G. (2016). Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature Communications*, 7:11287. (Cité en page 84)
- Ryu, T. I., Yoon, Y., Kim, J.-H., Hwang, D.-H., Ko, M. J., Lee, D.-K., Kim, J. Y., Kim, H., Park, N.-G., Kim, B., and Son, H. J. (2014). Simultaneous Enhancement of Solar Cell Efficiency and Photostability via Chemical Tuning of Electron Donating Units in Diketopyrrolopyrrole-Based Push–Pull Type Polymers. *Macromolecules*, 47(18):6270–6280. (Cité en page 168)
- Sachs-Quintana, I. T., Heumüller, T., Mateker, W. R., Orozco, D. E., Cheacharoen, R., Sweetnam, S., Brabec, C. J., and McGehee, M. D. (2014). Electron barrier formation at the organic-back contact interface is the first step in thermal degradation of polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(25):3978–3985. (Cité pages 46 et 62)
- Salleo, A., Endicott, F., and Street, R. A. (2005). Reversible and irreversible trapping at room temperature in poly(thiophene) thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 86(26):1–3. (Cité pages 65 et 154)

- 
- Saracco, E., Bouthinon, B., Verilhac, J. M., Celle, C., Chevalier, N., Mariolle, D., Dhez, O., and Simonato, J. P. (2013). Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure. *Advanced Materials*, 25(45):6534–6538. (Cité pages 44, 49, 71, et 112)
- Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., and Wudl, F. (1992). Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258:1474–1476. (Cité en page 4)
- Sarkas, H. W., Kwan, W., Flom, S. R., Merritt, C. D., and Kafafi, Z. H. (1996). Enhanced Photooxidative Stability of Conjugated Polymers via C 60 Doping. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(13):5169–5171. (Cité en page 60)
- Schafferhans, J., Baumann, A., Wagenpfahl, A., Deibel, C., and Dyakonov, V. (2010). Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. *Organic Electronics*, 11(10):1693–1700. (Cité pages 50, 51, 56, 112, 119, et 124)
- Scher, H. and Montroll, E. W. (1975). Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Physical Review B*, 12(6):2455–2477. (Cité pages 14 et 31)
- Schiff, E. A. (1995). Diffusion-controlled bimolecular recombination of electrons and holes in a-Si:H. *J. Non-Cryst. Solids*, 190(1-2):1–8. (Cité en page 26)
- Schmidt, M., Korte, L., Laades, A., Stangl, R., Schubert, C., Angermann, H., Conrad, E., and Maydell, K. v. (2007). Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells. *Thin Solid Films*, 515(19 SPEC. ISS.):7475–7480. (Cité en page 38)
- Schuster, D. I., Baran, P. S., Hatch, R. K., Khan, A. U., and Wilson, S. R. (1998). The role of singlet oxygen in the photochemical formation of C60O. *Chemical Communications*, /(22):2493–2494. (Cité en page 54)
- Seemann, A., Egelhaaf, H.-J., Brabec, C. J., and Hauch, J. A. (2009). Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes. *Organic Electronics*, 10(8):1424–1428. (Cité en page 55)
- Seemann, A., Sauermann, T., Lungenschmied, C., Armbruster, O., Bauer, S., Egelhaaf, H. J., and Hauch, J. (2011). Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Solar Energy*, 85(6):1238–1249. (Cité pages 49, 51, 55, 56, 119, 127, 132, 137, et 138)
- Shaw, P. E., Ruseckas, A., and Samuel, I. D. W. (2008). Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20(18):3516–3520. (Cité en page 4)
- Shoae, S. and Durrant, J. R. (2015). Oxygen diffusion dynamics in organic semiconductor films. *J. Mater. Chem. C*, 3(39):10079–10084. (Cité en page 48)
- Shockley, W. and Read, W. T. (1952). Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(46):835–842. (Cité en page 28)



- Shrotriya, V., Li, G., Yao, Y., Chu, C.-W., and Yang, Y. (2006). Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 88(7):073508. (Cité en page 7)
- Shuttle, C. G., O'Regan, B., Ballantyne, A. M., Nelson, J., Bradley, D. D. C., De Mello, J., and Durrant, J. R. (2008). Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell. *Applied Physics Letters*, 92(9):90–93. (Cité en page 27)
- Silver, M. and Sharma, R. (1967). Carrier generation and recombination in anthracene. *J. Chem. Phys.*, 46(2):692–696. (Cité en page 28)
- Sperlich, A., Kraus, H., Deibel, C., Blok, H., Schmidt, J., and Dyakonov, V. (2011). Reversible and irreversible interactions of poly(3-hexylthiophene) with oxygen studied by spin-sensitive methods. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(46):13513–13518. (Cité en page 48)
- Srikant, V. and Clarke, D. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(1998):5447. (Cité en page 68)
- Stangl, R., Leendertz, C., and Haschke, J. (2010). Numerical Simulation of Solar Cells and Solar Cell Characterization Methods: the Open-Source on Demand Program AFORS-HET. (Cité en page 38)
- Stavriniidou, E., Leleux, P., Rajaona, H., Khodagholy, D., Rivnay, J., Lindau, M., Sanaur, S., and Malliaras, G. G. (2013). Direct measurement of ion mobility in a conducting polymer. *Advanced Materials*, 25(32):4488–4493. (Cité en page 84)
- Street, R., Song, K., Northrup, J., and Cowan, S. (2011). Photoconductivity measurements of the electronic structure of organic solar cells. *Physical Review B*, 83(16):1–13. (Cité en page 32)
- Street, R. A. (2013). Kinetics of light induced defect creation in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(4):1–4. (Cité pages 55, 58, 59, et 138)
- Street, R. A., Cowan, S., and Heeger, A. J. (2010). Experimental test for geminate recombination applied to organic solar cells. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(12):11–13. (Cité pages 26 et 145)
- Street, R. A., Krakaris, A., and Cowan, S. R. (2012). Recombination Through Different Types of Localized States in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 22(21):4608–4619. (Cité pages 56, 57, 63, 90, et 137)
- Street, R. A. and Schoendorf, M. (2010). Interface state recombination in organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 81:205307. (Cité pages 27 et 28)
- Studenikin, S. A., Golego, N., and Cocivera, M. (2000). Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 87(5):2413. (Cité pages 68, 115, et 133)

- 
- Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y., and Seki, K. (2000). Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies.pdf. *Journal of Applied Physics*, 87(1):295–298. (Cité en page 169)
- Sweetnam, S., Prasanna, R., Burke, T. M., Bartelt, J. A., and McGehee, M. D. (2016). How the Energetic Landscape in the Mixed Phase of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells Evolves with Fullerene Content. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(12):6427–6434. (Cité pages 11 et 148)
- Sworakowski, J., Lipiński, J., and Janus, K. (2016). On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical measurements. A simple picture based on the electrostatic model. *Organic Electronics*, 33:300–310. (Cité en page 148)
- Tanaka, M., Moritani, K., Hirota, T., Toyoda, N., Yamada, I., Inui, N., and Mochiji, K. (2010). Enhanced surface sensitivity in secondary ion mass spectrometric analysis of organic thin films using size-selected Ar gas-cluster ion projectiles. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(10):1405–1410. (Cité en page 20)
- Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1):37–46. (Cité en page 11)
- Taylor, R., Barrow, M. P., and Drewello, T. (1998). C 60 degrades to C 120 O. *Chemical communications (Cambridge, England)*, pages 2497–2498. (Cité en page 54)
- Tournebize, A., Bussière, P.-O., Wong-Wah-Chung, P., Thérias, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., Beaupré, S., and Leclerc, M. (2013). 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. *Advanced Energy Materials*, 3(4):478–487. (Cité en page 90)
- Tress, W. and Inganäs, O. (2013). Simple experimental test to distinguish extraction and injection barriers at the electrodes of (organic) solar cells with S-shaped current-voltage characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117:599–603. (Cité en page 139)
- Tromholt, T., Madsen, M. V., Carlé, J. E., Helgesen, M., and Krebs, F. C. (2012). Photochemical stability of conjugated polymers, electron acceptors and blends for polymer solar cells resolved in terms of film thickness and absorbance. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15):7592–7601. (Cité en page 73)
- Tromholt, T., Manceau, M., Helgesen, M., Carlé, J. E., and Krebs, F. C. (2011). Degradation of semiconducting polymers by concentrated sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1308–1314. (Cité en page 58)
- Turkovic, V., Engmann, S., Tsierkezos, N., Hoppe, H., Ritter, U., and Gobsch, G. (2014). Long-Term Stabilization of Organic Solar Cells Using Hindered Phenols as Additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(21):18525–18537. (Cité en page 168)

- Varache, R., Leendertz, C., Gueunier-Farret, M., Haschke, J., Muñoz, D., and Korte, L. (2015). Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141:14–23. (Cité en page 38)
- Vassallo, A. M., Pang, L. S. K., Cole-Clarke, P. A., and Wilson, M. A. (1991). Emission R I R Study of Ca Thermal Stability and Oxidation. *J. Am. Chem. SOC. Nature Smallev. R. E. J. Phvs. Chem. J. Chem. Phys*, 113(90):7820–7821. (Cité pages 19, 76, et 171)
- Verbakel, F., Meskers, S. C. J., and Janssen, R. A. J. (2006). Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle- polystyrene hybrid material. *Applied Physics Letters*, 89(10):1–4. (Cité pages 68, 115, et 133)
- Visoly-Fisher, I., Mescheloff, A., Gabay, M., Bounioux, C., Zeiri, L., Sansotera, M., Goryachev, A. E., Braun, A., Galagan, Y., and Katz, E. A. (2015). Concentrated sunlight for accelerated stability testing of organic photovoltaic materials: Towards decoupling light intensity and temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134:99–107. (Cité en page 58)
- Vitoratos, E., Sakkopoulos, S., Dalas, E., Paliatsas, N., Karageorgopoulos, D., Petraki, F., Kennou, S., and Choulis, S. (2009). Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. *Organic Electronics*, 10(1):61–66. (Cité en page 68)
- Völkel, a., Street, R., and Knipp, D. (2002). Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors. *Physical Review B*, 66(19):1–8. (Cité pages 50 et 119)
- Voroshazi, E., Verreet, B., Buri, A., Müller, R., Di Nuzzo, D., and Heremans, P. (2011). Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells. *Organic Electronics*, 12(5):736–744. (Cité en page 66)
- Walter, T., Herberholz, R., Müller, C., and Schock, H. W. (1996). Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se2 based heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 80(8):4411–4420. (Cité en page 32)
- Wang, H., Ail, U., Gabrielsson, R., Berggren, M., and Crispin, X. (2015a). Ionic Seebeck effect in conducting polymers. *Advanced Energy Materials*, 5(11):1–6. (Cité en page 84)
- Wang, J., Hu, Z., Zhong, Z., Wang, L., Zou, J., Su, Y., Gao, D., Zheng, H., Wang, J., Peng, J., and Cao, Y. (2015b). Stressing organic light-emitting diode under constant-brightness driving mode. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 21:192–197. (Cité pages 66 et 84)
- Wang, Z., Zhang, F., Li, L., An, Q., Wang, J., and Zhang, J. (2014). The underlying reason of DIO additive on the improvement polymer solar cells performance. *Applied Surface Science*, 305(2014):221–226. (Cité pages 6 et 47)

- 
- Wantz, G., Derue, L., Dautel, O., Rivaton, A., Hudhomme, P., and Dagrón-Lartigau, C. (2014). Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking. *Polymer International*, 63(8):1346–1361. (Cité en page 7)
- Wetzelaer, G. a. H., Kuik, M., Lenes, M., and Blom, P. W. M. (2011). Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 99(15):153506. (Cité en page 33)
- White, M. S., Olson, D. C., Shaheen, S. E., Kopidakis, N., and Ginley, D. S. (2006). Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Applied Physics Letters*, 89(14):87–90. (Cité en page 8)
- Wood, S., Wade, J., Shahid, M., Collado-Fregoso, E., Bradley, D. D. C., Durrant, J. R., Heeney, M., and Kim, J.-S. (2015). Natures of optical absorption transitions and excitation energy dependent photostability of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based photovoltaic copolymers. *Energy Environ. Sci.*, 8:3222–3232. (Cité en page 168)
- Wu, Z., Wu, B., Tam, H. L., and Zhu, F. (2016). An insight on oxide interlayer in organic solar cells: From light absorption and charge collection perspectives. *Organic Electronics: physics, materials, applications*, 31:266–272. (Cité en page 8)
- Yang, X., Van Duren, J. K. J., Janssen, R. a. J., Michels, M. a. J., and Loos, J. (2004). Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(6):2151–2158. (Cité en page 62)
- Yen, J. C. (1975). An investigation of the electrical properties of zinc oxide thin films influenced by oxygen adsorption. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(1):47. (Cité pages 115 et 133)
- Yu, G., Gao, J., and Hummelen, J. (1995). Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270:1789–1791. (Cité en page 7)
- Yu, G. and Heeger, a. J. (1995). Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 78(7):4510. (Cité en page 3)
- Zhang, F., Zhuo, Z., Zhang, J., Wang, X., Xu, X., Wang, Z., Xin, Y., Wang, J., Wang, J., Tang, W., Xu, Z., and Wang, Y. (2012). Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97:71–77. (Cité en page 73)
- Zhou, Y., Shim, J. W., Fuentes-Hernandez, C., Sharma, A., Knauer, K. a., Giordano, A. J., Marder, S. R., and Kippelen, B. (2012). Direct correlation between work function of indium-tin-oxide electrodes and solar cell performance influenced by ultraviolet irradiation and air exposure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(34):12014. (Cité pages 115 et 139)

- Zhuo, J.-M., Zhao, L.-H., Png, R.-Q., Wong, L.-Y., Chia, P.-J., Tang, J.-C., Sivaramakrishnan, S., Zhou, M., Ou, E. C.-W., Chua, S.-J., Sim, W.-S., Chua, L.-L., and Ho, P. K.-H. (2009). Direct Spectroscopic Evidence for a Photodoping Mechanism in Polythiophene and Poly(bithiophene- alt -thienothiophene) Organic Semiconductor Thin Films Involving Oxygen and Sorbed Moisture. *Advanced Materials*, pages NA–NA. (Cité pages 49, 50, 63, 64, 77, 119, et 123)
- Zuefle, S., Neukom, M. T., Altazin, S., Zinggeler, M., Chrapa, M., Offermans, T., and Ruhstaller, B. (2015). An Effective Area Approach to Model Lateral Degradation in Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(20):1500835. (Cité en page 106)









## Résumé

---

Les récents travaux sur l'intégration de polymères organiques dans des composants électroniques ont permis de développer des photodiodes rapides et sensibles, fabriquées sur des substrats souples et de grande surface. Cependant, la stabilité pose un problème majeur pour l'industrialisation de ces composants et contraint à l'utilisation d'une encapsulation coûteuse. Au cours de leur utilisation, les photodiodes sont soumises à de nombreux stress pouvant réduire leur durée de vie: la lumière (UV-visible), l'oxygène, la vapeur d'eau, la température, ou des stress électriques et mécaniques liés à leur utilisation. Ces différents facteurs tendent notamment à détériorer les matériaux qui composent l'empilement des photodiodes, induisant des dégradations de leurs performances électriques. Une compréhension précise des mécanismes physiques et chimiques mis en jeu pour chaque facteur est alors nécessaire pour pouvoir, in fine, améliorer leur stabilité. Cette thèse a pour but de mettre en évidence les mécanismes de dégradations des photodiodes en fonctionnement et s'attache à décorréler les différents facteurs de dégradation. Pour ce faire, différents vieillissements de photodiodes ont été effectués dans le noir et sous illumination dans différentes atmosphères : inerte, air sec et air ambiant. Une analyse des dégradations des figures de mérite, à l'aide notamment de simulations numériques, a permis de formuler des hypothèses permettant d'expliquer les dégradations observées. Enfin, des caractérisations électriques, matériaux et électroniques complémentaires ont pu être effectuées afin de mettre en évidence les mécanismes de dégradation suggérés par la simulation. Une augmentation de la densité de pièges dans la structure, placés à différentes profondeurs selon les vieillissements, a notamment pu être proposée. Ces pièges, induits principalement par l'oxygène, provoquent une diminution du photo-courant ainsi qu'une augmentation de l'injection et de la capacité.

**Mots clés:** Vieillissement, électronique organique, photodiodes

## Abstract

---

Over the past few years, great improvement has been made in organic, polymer-based devices performances. Unfortunately, problems with their stabilities still persist, constraining the use of costly encapsulations. In operating conditions, photodiodes are exposed to many stresses, reducing their lifetime: light (UV-visible), water, oxygen, temperature, electrical bias or even mechanical stress. These various factors lead to the progressive deterioration of polymers used in devices that induce degradations and performances losses. Hence, unravelling the physics behind the degradation mechanisms is needed in order to improve their stability. Most importantly, it is crucial to understand the role of each factor (such as oxygen, light, water) in degrading the performances of the devices. In this work we aim to decorrelate the influence of the different ageing effects by investigating the impact of environment and light on electrical characteristics of operating photodiodes. For this purpose, different photodiodes ageing have been performed in dark, under light and in different atmospheres such as inert gas, dry air, and ambient air. Scenario could be proposed to explain the degradation based on the analysis of the device figures of merit of the device and numerical simulations. Finally, complementary electrical and chemical characterizations have been performed in order to highlight the degradation mechanisms. We show that oxygen induces traps in the bandgap of the active layer that reduces photocurrent and increases charges injection and capacitance.

**Keywords:** Ageing, organic electronics, photodiodes