



HAL
open science

Conception, réalisation et caractérisation de photodétecteurs organiques pour le proche infrarouge

Bruno Flament

► **To cite this version:**

Bruno Flament. Conception, réalisation et caractérisation de photodétecteurs organiques pour le proche infrarouge. Electronique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0303 . tel-03126628

HAL Id: tel-03126628

<https://theses.hal.science/tel-03126628>

Submitted on 1 Feb 2021

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

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

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

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

Par **Bruno FLAMENT**

**Conception, réalisation et caractérisation
de photodétecteurs organiques pour le proche infrarouge**

Sous la direction de : Lionel HIRSCH et Raphael CLERC

Soutenue le 10/12/2019

Membres du jury :

Mme. VIGNAU Laurence, Professeur à l'ENSCBP, Bordeaux
M. CORNIL Jérôme, Directeur de recherche au FNRS, Mons
M. SIMON Jean-Jacques, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille
Mme. SEGUY Isabelle, Chargé de recherche au LAAS, Toulouse
M. CLERC Raphael, Professeur à l'Université Jean-Monnet-Saint-Étienne
M. HIRSCH Lionel, Directeur de recherche au CNRS, Bordeaux

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon encadrant, Lionel Hirsch, pour m'avoir permis de faire cette thèse mais également pour m'avoir suivi tout au long du projet. Plus que mes qualités, tu as su identifier mes défauts et mes points faibles et tu as fait énormément pour essayer de les corriger. Merci pour ta disponibilité et ton ouverture à la discussion.

J'aimerais ensuite remercier Sylvain, Laurence, Cédric, Guillaume, Isabelle, Damien et Mamatimin pour leur aide et leurs idées durant ces trois dernières années.

Quand je suis arrivé la première fois à Bordeaux, c'était pour un stage d'un mois à l'ISM. A cette période, je ne parlais pas encore anglais correctement ou du moins je le pensais. Il se trouve que mon bureau se situait dans un openspace où la majorité des occupants étaient des doctorants étrangers ce qui m'a permis de réaliser mon niveau d'anglais. Mon passage par l'ISM a été déterminant dans mon choix de réaliser ma thèse à Bordeaux. Merci à Frédéric Castet, Manoj, Cornelia, Yiannis, Alejandro, Kasia, Claire, Miguel, Diana et tous les autres pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement. Merci également à Jérôme Cornil pour m'avoir donné cette opportunité de stage.

Pendant ma première année de thèse et tout en m'intégrant à l'équipe de l'IMS cette fois, j'ai continué à rencontrer ces amis et en particulier Manoj, Yiannis et Cornelia avec lesquels j'ai passé énormément de temps. Je vous remercie pour votre présence, votre soutien et bien entendu votre amitié.

La recherche est un domaine où les gens vont et viennent rapidement et beaucoup sont déjà parti continuer leur aventure ailleurs. Je ne compte plus le nombre d'amis qui sont passé par mon bureau et plus généralement par l'IMS. Ma thèse est arrivée à son terme et je voudrais remercier toutes ces personnes pour avoir été présentes pendant tout ce temps et je l'espère sincèrement, pour le futur.

Tout d'abord, je voudrais remercier Marcin K. pour m'avoir formé au début de ma thèse. Je remercie également Aurélien, Uyxing, Yolande, Geoffroy, Adrica, Florence, William, PH, Frank, Marco, Simon G., Marina et Jeremy P. pour m'avoir intégré à votre groupe. Leurs départs ont marqué de nouvelles arrivées. Je voudrais remercier Cindy, Martin, Simon S., Alexandre, Isabel, Onuma, Luis, Subha, Abduleziz, Gilles, Rafa, Zuzanna, Jeremy B., Elodie, Andrew, Marcin M. et Robin S.

Je tiens également à remercier les stagiaires qui sont passés par le labo. Je pense à Léa, Kate, Ben, Julie, Bachir, Amine, Tristan, Sébastien, Quentin M., Quentin W., Quan, Jonghyun, Yu Chien, Sairam et j'en oublie. Merci à tous !

Je souhaite également adresser mes remerciements à des amis rencontrés en dehors du cadre du travail. Je remercie donc Catherine, Ester, Oriana, Casimir, Wijk, Margot, Diane, David, Jacqueline, Faustine, Elisa, Pascaline et tous les autres.

Et puis ceux qui me connaissent depuis avant la thèse. Je pense à Kevin, Robin B., Sandrine, Guillaume, Donovan, Julien que je connais depuis 14 ans pour certains ! Plus récemment, je tiens à remercier les Canards, Manu, Tiff, Charlotte, Loic, Laurent, Sébastien H., Camille et Nadège. Merci également à toute ma famille et merci à tous pour votre présence et vos encouragements !

Parmi tous ces amis, j'aimerais faire quelques remerciements personnalisés.

Tout d'abord à Léa. De collègue de bureau, tu es rapidement devenue une amie puis une confidente. Je te remercie pour ta bonne humeur et ta joie de vivre. Je regrette de n'avoir pas t'avoir fait plus danser tant que c'était encore possible. Tu me manques énormément et je ne t'oublierai jamais. Merci.

Ensuite à Cindy. Tu es toujours débordante d'énergie et de motivation et c'est un plaisir d'avoir fait ta connaissance. Tu comptes énormément pour moi. Je devrais t'écouter plus souvent car tu donnes de bons conseils mais je suis 'légèrement' borné quand je veux. Je serai toujours là pour toi. Merci.

Egalement à Marco. Tu es également un ami extraordinaire. Ta personnalité est unique et ne doute pas que c'est une bonne chose. J'accepte rarement l'aide qu'on me propose mais merci de continuer à le faire. N'hésite pas à demander si tu as besoin d'aide pour quoi que ce soit. Merci.

Finalement à Zuzanna. Tu es arrivée seulement récemment dans le laboratoire. Ta joie de vivre et ta bonne humeur communicative nous a permis de devenir rapidement de bons amis. Bon courage pour ta thèse et dans la vie de tous les jours. Merci.

A vous tous, merci d'avoir été présents et j'espère que nous nous reverrons très vite !

MERCI A TOUS !!

Table des matières

Introduction	13
Chapitre I Les photodétecteurs organiques	19
I.1 Découverte des semi-conducteurs.....	19
I.2 Propriétés de conduction des semi-conducteurs organiques.....	19
I.3 Principe de fonctionnement des photodétecteurs organiques	21
I.3.1 Absorption de la lumière.....	22
I.3.2 Diffusion et dissociation de l'exciton	23
I.3.3 Collection des charges aux électrodes	24
I.4 Figures de mérites des photodétecteurs.....	25
I.4.1 Le courant d'obscurité et les différents bruits de mesure.....	25
I.4.2 La sensibilité et le rendement quantique externe	26
I.4.3 La détectivité spécifique	27
I.4.4 Linéarité et plage dynamique.....	27
I.4.5 Mesure de transitoires de la tension de circuit ouvert d'un photodétecteur ...	27
I.5 Mesures complémentaires	29
I.5.1 Mesure de la mobilité	29
I.5.2 La sonde de Kelvin.....	31
I.6 Les photodétecteurs organiques.....	31
I.6.1 L'hétérojonction donneur:accepteur	31
I.6.2 Le courant d'obscurité dans les photodétecteurs	34
I.6.3 La permittivité diélectrique dans les semi-conducteurs organiques.....	35
I.6.4 Déplacer l'absorption vers l'infra-rouge	36
I.6.5 Les photodétecteurs infra-rouge	38
I.6.6 Les différentes pistes d'améliorations	39
I.6.7 Les applications des photodétecteurs	39
I.7 Conclusions.....	40
I.8 Bibliographie.....	41
Chapitre II Étude des propriétés physico-chimiques des différents matériaux – Sélection des matériaux à approfondir	51
II.1 Aperçu des molécules étudiées.....	51

II.1.1	Choix des molécules synthétisées.....	51
II.1.2	HOMO-LUMO	54
II.2	UV/Vis et microscopie	57
II.3	Travail de sortie	61
II.4	Mobilité des trous.....	62
II.5	Conclusion	63
II.6	Bibliographie.....	63
Chapitre III	Optimisation de photodétecteurs pour le proche infrarouge à base de DPPDTS-EH.....	69
III.1	Point de départ.....	69
III.1.1	Protocole de fabrication des photodétecteurs de référence	69
III.1.2	Bancs de mesures.....	70
III.2	Optimisation au préalable – Le DPPDTS-C16	73
III.2.1	La vitesse de rotation du spin-coater.....	73
III.2.2	La concentration en solution.....	73
III.2.3	Le rôle de l’additif.....	75
III.2.4	Caractérisation des photodétecteurs.....	76
III.3	Le DPPDTS-EH	77
III.3.1	Comparaison avec le DPPDTS-C16	77
III.3.2	Nouveau batch de DPPDTS-EH.....	79
III.4	Etude des performances.....	81
III.4.1	Modification du ratio D:A.....	81
III.4.2	Rôle des additifs	86
III.4.3	Impact des couches interfaciales	95
III.5	Le phénomène de gain	100
III.6	Conclusion	101
III.7	Bibliographie.....	102
Chapitre IV	Le PDPPTT, performances d’un matériau commercial.....	111
IV.1	Influence du solvant et de l’additif.....	111
IV.2	Détermination de la couche interfaciale optimale.....	117
IV.2.1	Le courant d’obscurité	117

IV.2.2	Le photocourant et la sensibilité.....	118
IV.3	Modification de la couche active.....	120
IV.3.1	Effet sur la morphologie.....	120
IV.3.2	Performances des photodétecteurs.....	123
IV.4	Effet du recuit.....	124
IV.5	Etude de reproductibilité.....	125
IV.6	Conclusion.....	126
IV.7	Bibliographie.....	127
Chapitre V	Conclusions et perspectives.....	133
V.1	Le DPPDTS-EH et le PDPPTT.....	133
V.2	Le BDOPV-DTS.....	135
V.2.1	Choix du couple D:A.....	135
V.2.2	BDOPV-DTS:BBTD-DTS.....	137
V.3	Bibliographie.....	139

Introduction

Introduction

L'émergence des matériaux organiques semi-conducteurs a ouvert une nouvelle voie de recherche sur les dispositifs opto-électroniques tels que les cellules solaires, les transistors, les diodes électroluminescentes ou encore les photodétecteurs. Ces dispositifs sont déjà très répandus et sont composés majoritairement de matériaux inorganiques tels que le Silicium (Si), le Germanium (Ge) et l'Arséniure d'Indium et de Gallium (InGaAs). Ces derniers sont les plus répandus et offrent d'excellentes performances mais leur fabrication fait appel à des procédés technologiques onéreux. Depuis plus de 20 ans, de nombreuses études ont été effectuées afin d'améliorer les performances des matériaux organiques. Ces derniers sont désormais une alternative aux matériaux inorganiques car ils peuvent rivaliser avec leurs homologues inorganiques.

En plus de leur compétitivité en termes de performances, les matériaux organiques possèdent de nombreux avantages qui leur sont propres. Parmi ceux-ci, nous pouvons tout d'abord mentionner la possibilité de les mettre en œuvre par des procédés en voie liquide. Il s'agit là d'un atout indéniable car le simple fait de pouvoir formuler des encres de semi-conducteurs permet la réalisation de dispositifs électroniques par impression. Cette technologie est parfaitement maîtrisée pour le graphisme et maintenant aussi pour l'impression 3D. Elle offre surtout la possibilité de fabriquer des composants à faible coût et à faible empreinte environnementale si les encres sont formulées à base de solvants non toxiques bien évidemment. La plupart des semi-conducteurs organiques présentent des coefficients d'absorption élevés, de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . De fait, une couche de seulement 100-200 nm permet d'absorber la quasi-totalité des photons incidents. L'utilisation de matériaux organiques permet donc de réduire la quantité de matériau utilisée en déposant des couches minces. Les dispositifs auront donc un coût réduit. La finesse des couches déposées permet de rendre les dispositifs plus flexibles. Il est donc envisageable de les incorporer sur tous types de surfaces : grandes ou petites, rigides ou flexibles.

Il est également intéressant de noter que les propriétés optiques de ces matériaux sont "facilement" modifiables par les chimistes organiciens. Que ce soit tout simplement en utilisant une molécule différente ou encore en modifiant une molécule existante. Ces matériaux pourront être utilisés sur une large gamme de longueur d'onde, de l'ultra-violet jusque l'infra-rouge et chaque longueur d'onde détectée aura son application. Dans le cas des cellules solaires, les matériaux devront avoir une absorption sur toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire. Les photodétecteurs au contraire requièrent souvent une absorption plus monochromatique. Des techniques récentes permettent la détection des différentes couleurs du visible sans utilisation de filtres (obligatoire dans le cas des photodétecteurs inorganiques) pour leur utilisation au sein d'un scanner.

Les premiers prototypes à base de matériaux organiques commencent à apparaître sur le marché. Nous pouvons citer les écrans de télévision incurvés ou encore les téléphones avec

des bords courbés. Le dernier produit révélé par Samsung, le Galaxy X, est un téléphone pliable et sera commercialisé au cours de l'année 2019. En ce qui concerne les photodétecteurs organiques, des applications commencent à apparaître comme des lecteurs d'empreintes veineuses fabriqués par la compagnie ISORG (pour Image Sensor Organic).

Ma thèse se situe à la suite d'une thèse réalisée par Dr. Marcin Kielar sur les photodétecteurs dans le visible. Notre but est de déplacer la détection de lumière dans l'infrarouge. Dans le cahier des charges, nous voulons détecter une longueur d'onde supérieure à 850 nm. En ce qui concerne le photodétecteur, nous cherchons à obtenir un courant d'obscurité inférieur à 10^{-8} A/cm², un EQE supérieur à 50% (à -2V) et une détectivité spécifique d'au moins 10^{12} Jones avec un procédé de fabrication utilisant uniquement des dépôts par voie liquide.

Cette thèse a été financée par l'ANR et la région Aquitaine. Elle fait partie du projet TAPIR (pour Technologie Alternative pour les Photodétecteurs InfraRouges). Le projet réunit cinq partenaires universitaires et un industriel. Il est divisé en trois étapes (voir Figure 0-1).

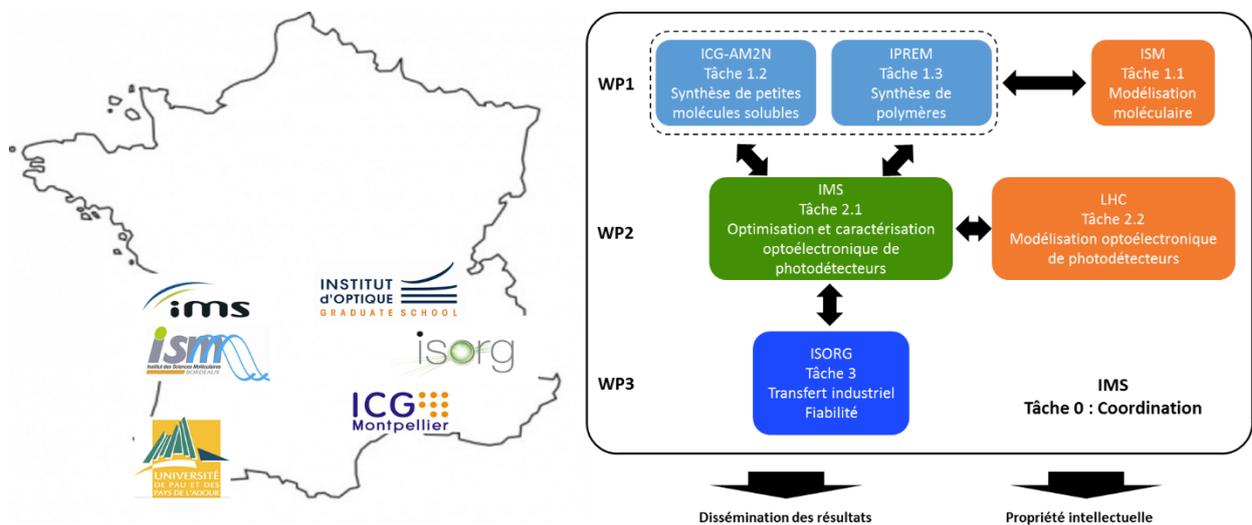


Figure 0-1: Différents partenaires du projet et répartition des tâches.

La première étape est la synthèse des matériaux. La synthèse des polymères a été réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de l'université de Pau et des Pays de l'Adour et les petites molécules ont été synthétisées par l'équipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM). Afin de guider la synthèse, l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'université de Bordeaux a réalisé une étude théorique afin de déterminer les matériaux possédant les meilleures propriétés pour leur utilisation au sein de photodétecteurs.

La deuxième étape est l'étude des photodétecteurs. C'est cette partie, de la fabrication à la caractérisation des photodétecteurs, qui reprend mes travaux et qui sont discutés dans ce manuscrit. Cette étude a été réalisée dans le laboratoire d'Intégration des Matériaux aux

Systèmes (IMS). Une étude théorique de ces dispositifs a été réalisée en parallèle par le Laboratoire Hubert Curien de l'université Jean Monnet - Institut d'Optique.

Finalement, la dernière étape prévoit le transfert de cette technologie chez l'industriel ISORG. Le but final étant l'intégration de ces dispositifs au sein d'Interface Homme Machine (IHM) sans contact dans le domaine médical. Cette absence de contact empêcherait la propagation d'agents pathogènes.

Au total, onze matériaux, issus du projet (petites molécules et polymères), ont été testés en tant que photodétecteurs pour l'infrarouge.

Dans ce manuscrit, nous commencerons par introduire le domaine de l'électronique organique. Nous parlerons également du fonctionnement des photodétecteurs et nous en établirons l'état de l'art. Dans le Chapitre 2, nous montrerons l'étude réalisée sur les différents matériaux du projet afin de déterminer ceux qui seront optimisés au Chapitre 3. Le Chapitre 4 développera l'optimisation d'un matériau commercial (le PDPPTT). Pour finir, nous conclurons sur ces études et nous offrirons des perspectives intéressantes.

Chapitre I :

Les photodétecteurs organiques

Table des matières

Chapitre I	Les photodétecteurs organiques.....	19
I.1	Découverte des semi-conducteurs.....	19
I.2	Propriétés de conduction des semi-conducteurs organiques.....	19
I.3	Principe de fonctionnement des photodétecteurs organiques	21
I.3.1	Absorption de la lumière.....	22
I.3.2	Diffusion et dissociation de l'exciton	23
I.3.3	Collection des charges aux électrodes	24
I.4	Figures de mérites des photodétecteurs	25
I.4.1	Le courant d'obscurité et les différents bruits de mesure.....	25
I.4.2	La sensibilité et le rendement quantique externe	26
I.4.3	La détectivité spécifique	27
I.4.4	Linéarité et plage dynamique.....	27
I.4.5	Mesure de transitoires de la tension de circuit ouvert d'un photodétecteur ...	27
I.5	Mesures complémentaires.....	29
I.5.1	Mesure de la mobilité	29
I.5.2	La sonde de Kelvin.....	31
I.6	Les photodétecteurs organiques.....	31
I.6.1	L'hétérojonction donneur:accepteur	31
I.6.2	Le courant d'obscurité dans les photodétecteurs	34
I.6.3	La permittivité diélectrique dans les semi-conducteurs organiques.....	35
I.6.4	Déplacer l'absorption vers l'infra-rouge	36
I.6.5	Les photodétecteurs infra-rouge	38
I.6.6	Les différentes pistes d'améliorations	39
I.6.7	Les applications des photodétecteurs	39
I.7	Conclusions.....	40
I.8	Bibliographie.....	41

Chapitre I Les photodétecteurs organiques

Dans ce chapitre, nous allons remettre en contexte ce travail depuis la mise en évidence des semi-conducteurs et la découverte de l'effet photovoltaïque jusqu'à nos jours. Nous décrirons également les principes fondamentaux qui régissent le fonctionnement des photodétecteurs ainsi que les figures de mérite des photodétecteurs. Finalement nous décrirons les avancées majeures qui ont permis l'amélioration de cette technologie.

I.1 Découverte des semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont à l'origine de l'industrie de la microélectronique dont les produits ont investi notre quotidien. Si nous voulons comprendre où nous en sommes arrivés aujourd'hui, il faut donc remonter à la découverte des propriétés de ces matériaux.

La première trace écrite mentionnant l'effet semi-conducteur remonte à 1833 quand Michael Faraday a observé une augmentation de la conductivité électrique avec la température qui est un comportement opposé à celui des métaux¹. Cette augmentation de conductivité électrique avec la température est une caractéristique typique des semi-conducteurs. Aux alentours de la même période, A. E. Becquerel a fait la découverte de l'effet photovoltaïque en 1839². Ou plus généralement, la génération d'un courant électrique sous l'effet de la lumière.

Il faudra néanmoins attendre jusqu'en 1883 pour obtenir la première cellule solaire. Elle a été fabriquée par Charles Fritts à base de sélénium et d'or³ mais comme son rendement était très faible pour un coût élevé, cette structure a été rapidement abandonnée.

C'est en 1911 qu'est introduit le terme 'semi-conducteur' (de l'allemand 'halbleiter'). Il est utilisé pour décrire les matériaux possédant une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants.

Il faudra attendre 1954 et la découverte au préalable en 1940 de la jonction p-n par Russel Ohl⁴ pour que trois chercheurs (Gerald Pearson, Darryl Chapin et Calvin Fuller) fabriquent des cellules à base de silicium dopé donnant une efficacité de conversion de 6%⁵.

La mise en évidence de la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs organiques a été reportée par A. Pochettino en 1906⁶ mais c'est seulement en 1977, lorsque Alan Heeger, Hideki Shirakawa et Alan MacDiarmid découvrent la conductivité électrique du polyacétylène dopé^{7,8} qu'il y a un gain d'intérêt de la communauté scientifique pour étudier ces matériaux dans des dispositifs tels que des cellules solaires (OPV), des diodes électroluminescentes (OLED) ou encore des photodétecteurs (OPD) organiques.

I.2 Propriétés de conduction des semi-conducteurs organiques

La découverte des propriétés de conduction électrique des matériaux organiques^{7,8} a permis le développement de l'électronique organique, c'est-à-dire la création de dispositifs électroniques incorporant des matériaux organiques à la base de leur fonctionnement.

Ces matériaux organiques ont comme caractéristique d'être π -conjugués. Un matériau conjugué est composé d'une alternance de liaisons simples et doubles. C'est cette conjugaison qui est à l'origine de la conductivité électrique de ces matériaux. Elle confère une certaine mobilité aux électrons en présence d'un champ électrique. La Figure I-1 montre l'évolution de la structure électronique de l'éthylène jusqu'au trans-polyacétylène (polymère dont l'unité monomère est l'éthylène). Nous observons l'apparition d'une structure de bande suite à l'ajout d'unités monomères successives.

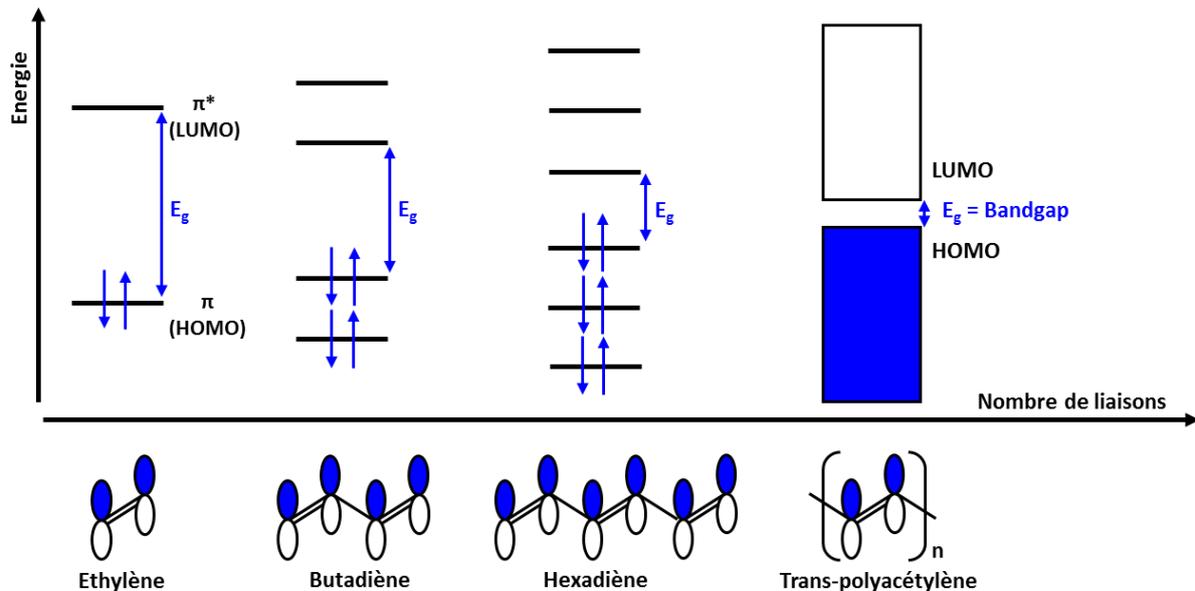


Figure I-1: Schéma énergétique représentant l'évolution de la structure électronique de l'éthylène jusqu'au trans-polyacétylène.

Lors de la liaison de deux atomes de carbone voisins dans l'éthylène, les orbitales atomiques vont subir une hybridation pour former les orbitales moléculaires. La configuration électronique d'un atome de carbone dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$. Lors de la formation de la liaison C-C, les niveaux $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ se mélangent et forment une liaison sigma entre les deux atomes par hybridation sp^2 . Les orbitales atomiques non hybridées $2p_z$ sont orientées perpendiculairement au plan de la molécule d'éthylène et formeront les orbitales moléculaires π .

Lors de la formation du butadiène (assimilé à deux éthylènes en interaction), il y a une levée de dégénérescence des deux niveaux électroniques π de l'éthylène avec pour chacun la création de deux nouveaux niveaux. Ces deux niveaux correspondent aux combinaisons liantes et anti-liantes des orbitales des unités éthylènes. En effet, l'énergie des orbitales moléculaires résulte de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Le niveau liant est donc stabilisé tandis que le niveau anti-liant est déstabilisé. Les électrons occuperont les orbitales les plus stables (liantes) et les orbitales anti-liantes seront inoccupées. Comme la force des liaisons π est plus faible (faible recouvrement latéral des orbitales π) que pour les liaisons σ (recouvrement important des orbitales σ dans l'axe de la liaison), ce sont les

orbitales moléculaires π qui forment les niveaux de valence. L'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie est appelée HOMO tandis que l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie est appelée LUMO. La séparation HOMO-LUMO, aussi appelée bande interdite, dicte les propriétés optiques et électriques des matériaux.

La levée de dégénérescence des orbitales moléculaires π de l'éthylène va provoquer la réduction de la bande interdite. Avec l'augmentation de la taille des oligomères, nous observons une transition de niveaux d'énergie discrets vers un continuum d'énergie pour former une structure de bandes. Les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques conjugués proviennent du gap relativement faible promu par la conjugaison dans le système. Un bon transport de charge dans un film implique également un recouvrement des orbitales moléculaires π de chaînes voisines. Il faut toutefois que l'électron soit localisé dans la bande de conduction pour avoir des propriétés conductrices et dans la bande de valence pour un trou.

La bande interdite est une valeur importante des photodiodes car elle nous renseigne sur l'énergie nécessaire pour qu'un photon soit absorbé et permettre l'excitation d'un électron de la HOMO vers la LUMO du matériau absorbant.

I.3 Principe de fonctionnement des photodétecteurs organiques

Les photodétecteurs et les cellules solaires sont tous deux répertoriés dans la catégorie des photodiodes. Ils possèdent des principes de fonctionnement identique mais ils sont utilisés à des points de fonctionnement différent.

Dans le cas des cellules solaires, nous cherchons à convertir une puissance lumineuse en une puissance électrique. Le régime de fonctionnement se situe donc entre 0V et la tension à circuit ouvert (V_{oc}) où la tension et le courant sont de signes opposés. La puissance sera donc négative car la cellule solaire fournit de la puissance au circuit extérieur.

Dans le cas d'un photodétecteur, nous cherchons à convertir un signal lumineux en un signal électrique (courant ou tension). Pour maximiser le photocourant, le point de fonctionnement se situe en polarisation inverse (négative).

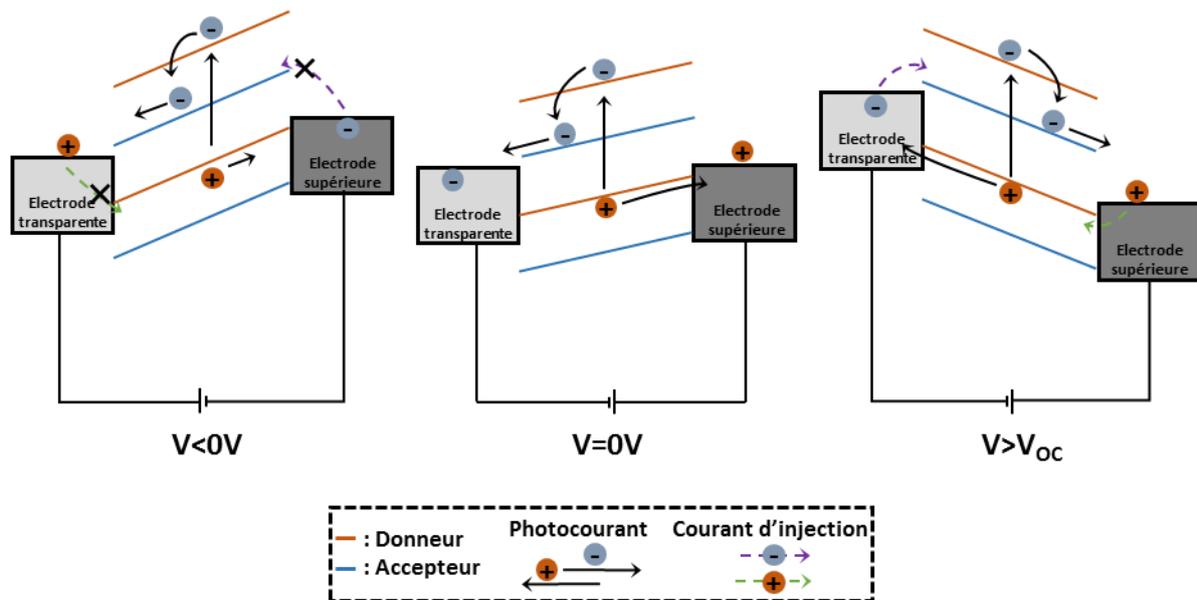


Figure I-2: Schéma représentant les différents régimes de fonctionnement d'une photodiode en fonction de la tension appliquée.

Reprenons en détail le fonctionnement de ces dispositifs. Il résulte de la succession de trois étapes majeures. Chaque étape étant cruciale, le fonctionnement général sera limité par l'étape la plus faible. La première étape consiste à absorber la lumière incidente pour créer un exciton. Ensuite, l'exciton doit diffuser jusqu'à l'interface entre un donneur et un accepteur d'électrons afin de permettre la dissociation de l'exciton comme discuté précédemment. Une fois dissociés, les électrons et les trous devront être collectés aux électrodes et injectés dans le circuit extérieur.

I.3.1 Absorption de la lumière

Lorsqu'un photon d'énergie suffisante arrive au niveau du matériau absorbant, il provoque l'excitation d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau inoccupé au sein de ce matériau. L'énergie minimum pour observer cette excitation correspond à l'énergie de la bande interdite du matériau et correspond à une longueur d'onde maximum. Cette énergie (E) peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation 1}$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence associée à un photon, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde.

Cette excitation entraîne l'apparition d'une charge positive, appelée trou, dans la bande HOMO et d'un électron dans la bande LUMO. Cette paire électron-trou (e-h) reste liée de manière électrostatique et forme ce que nous appelons un 'exciton'. Elle possède une énergie de liaison de l'ordre de quelques centaines de meV^{14,15}. Cette forte liaison est due à la faible constante diélectrique des matériaux organiques ($\epsilon \approx 3$) comparée aux matériaux inorganiques

(i.e. $\epsilon \approx 12$ pour le silicium). Cette différence implique que l'énergie à température ambiante ($kT \approx 25 \text{ meV}$) n'est plus suffisante pour permettre la dissociation de l'exciton dans les matériaux organiques. Il est donc nécessaire de trouver un mécanisme énergétiquement favorable permettant la dissociation de ces excitons. Tang et al. ont trouvé la solution à ce problème en 1986¹⁰ en intégrant un deuxième matériau à la couche active.

L'efficacité d'absorption est caractérisée par le coefficient d'absorption (α). Ce coefficient est extrait à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{Équation 2}$$

où I est l'intensité lumineuse après absorption, I_0 l'intensité lumineuse initiale, α le coefficient d'absorption en cm^{-1} et x l'épaisseur du film en cm. Les matériaux organiques ont des valeurs de coefficient d'absorption de l'ordre de $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ³¹. Du fait de cette valeur élevée, la longueur d'absorption (α^{-1}) sera fortement réduite dans les matériaux organiques, c'est-à-dire la longueur moyenne que la lumière peut parcourir avant d'être absorbée complètement par le matériau. Nous pouvons donc travailler à partir de films d'épaisseurs plus faibles ($\approx 100 \text{ nm}$) que pour les matériaux inorganiques et plus particulièrement le silicium (\approx quelques μm). Cela permet de diminuer la quantité de matière utilisée dans le dispositif (coût réduit) et de réaliser des dispositifs sur substrats flexibles.

Notons que lors de la fabrication du photodétecteur, au moins une des électrodes doit être transparente pour que la lumière puisse être absorbée par la couche active.

1.3.2 Diffusion et dissociation de l'exciton

La longueur de diffusion de l'exciton détermine la partie efficace des excitons créés qui pourront participer au courant mesuré. En effet, si un exciton est créé à une distance supérieure à sa longueur de diffusion d'une interface, il ne pourra pas être dissocié. Il y a donc un fort impact de la morphologie. Comme nous l'avons vu précédemment, la longueur de diffusion varie de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres en fonction du matériau. L'utilisation d'une hétérojonction en volume permet d'augmenter la probabilité de dissociation de l'exciton. En effet, comme les deux matériaux forment un réseau interpénétré, la distance moyenne à parcourir pour atteindre une interface est réduite.

Cette longueur dépend entre-autre du temps de vie de cet état excité et du transport de l'exciton au sein du matériau.

Le transport de l'exciton intermoléculaire se fait par 'hopping'. Ce déplacement de l'excitation peut se faire par plusieurs mécanismes comme illustrés à la Figure I-3. Le transfert d'énergie par résonance type Förster est basé sur un couplage dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur. Il se produira s'il y a un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Le transfert d'énergie type Dexter est un échange d'électron entre le donneur et l'accepteur. Ces deux phénomènes requièrent de faibles

distances afin d'effectuer ce transfert d'énergie. Le type Dexter est particulièrement sensible car il nécessite un recouvrement élevé entre les différentes orbitales moléculaires.

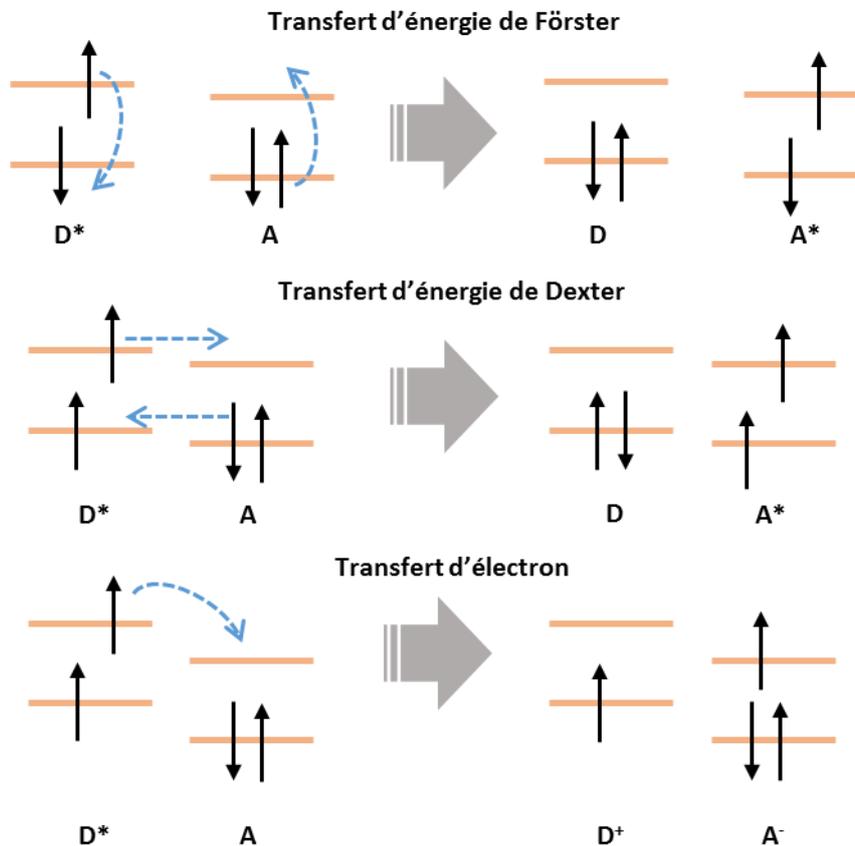


Figure I-3: Différents procédés de diffusion de l'exciton. Adapté de ⁷⁴

Le transfert d'électron se fait à l'interface entre un donneur et un accepteur d'électrons. Si la différence d'énergie entre les LUMO est suffisante, ce transfert provoquera la dissociation de l'exciton.

I.3.3 Collection des charges aux électrodes

Une fois l'exciton dissocié, le premier point important à noter est la nécessité d'avoir un chemin de percolation jusqu'à l'électrode. En effet, si une charge se retrouve piégée au sein de la couche active, elle sera désexcitée sans avoir été détectée. La morphologie de la couche active est donc importante non seulement pour aider à la séparation de l'exciton mais également pour pouvoir collecter les charges séparées. Il est très difficile de caractériser la morphologie interne mais certaines techniques ont tout de même été développées. La première est la tomographie à électrons, cette technique se base sur un microscope à transmission d'électrons. Différentes images prises sous différents angles sont utilisées afin de reconstruire une image 3D⁷⁵. Gitty Frey et al. ont utilisé les propriétés de diffusion de précurseurs d'oxydes métalliques (qui diffuse par la phase amorphe) pour observer la morphologie par microscopie d'électron à balayage⁷⁶. Les différents types de recombinaisons empêchant la collection des charges sont détaillés au point I.4.5.

I.4 Figures de mérites des photodétecteurs

Avant de nous pencher sur l'état de l'art des photodétecteurs organiques, il est important de décrire les caractéristiques (appelées Figures de mérites) permettant une description de leurs performances. La plupart de ces figures de mérites sont extraites à partir des courbes courant-tension décrivant le comportement de ces photodétecteurs. Avant de décrire ces paramètres plus en détail, nous avons représenté à la Figure I-4 une courbe IV caractéristique des photodiodes ainsi que différents paramètres décrits par la suite.

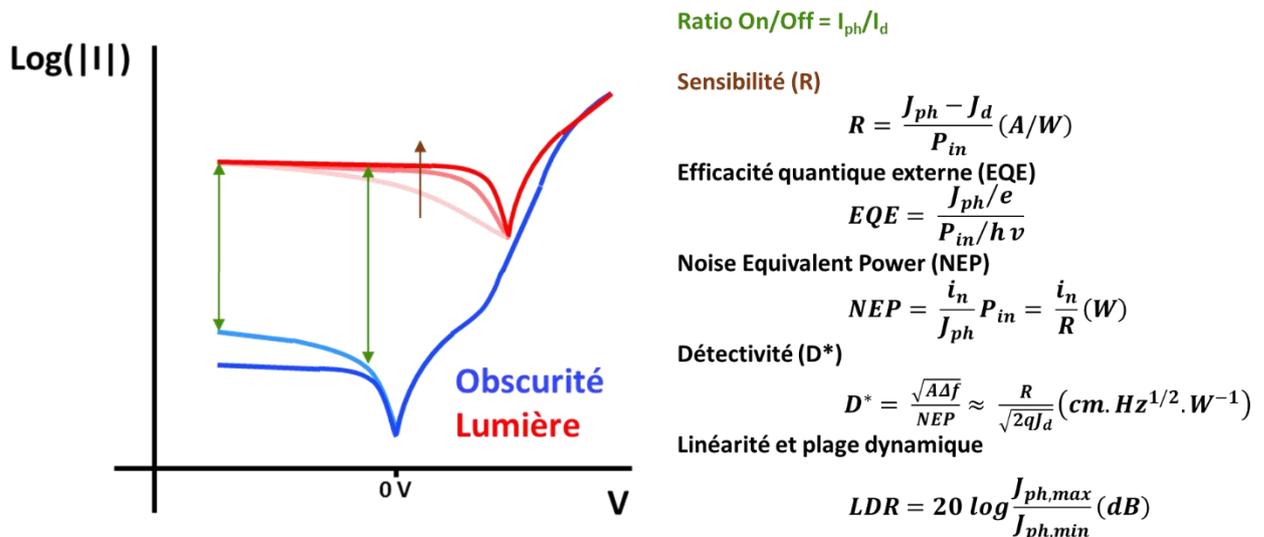


Figure I-4: Représentation semi-log des courbes IV de photodiodes et des paramètres pouvant être extraits de ces courbes.

Les courbes bleues correspondent au courant d'obscurité et les rouges au photocourant. Dans une photodiode idéale, le courant en tension négative varie très peu avec la tension appliquée. Lorsque nous nous éloignons de l'idéalité, nous obtenons plutôt les courbes bleues (rouges) claires. Ces dernières indiquent par exemple la présence d'une barrière à l'extraction des charges autour de la tension de circuit ouvert (V_{oc}).

I.4.1 Le courant d'obscurité et les différents bruits de mesure

Le courant d'obscurité (I_{dark}) est un des paramètres les plus importants des photodétecteurs. En effet, si ce courant est trop élevé il nous empêchera de détecter des signaux lumineux de faibles intensités. Pour avoir une valeur indépendante de la géométrie du photodétecteur, nous utiliserons la densité de courant d'obscurité (J_{dark}) en A/cm^2 afin d'enlever la contribution de la surface active.

Le courant d'obscurité est souvent assimilé au courant de bruit. Ce bruit possède plusieurs contributions :

- (1) Le bruit de Johnson ou bruit thermique. Ce bruit est dû à l'agitation thermique des porteurs de charges au sein d'un matériau conducteur. Il est lié à la résistance parallèle ($R_{//}$) et à la température.
- (2) Le bruit de Poisson ou bruit de grenaille. Le phénomène à l'origine de ce bruit est la fluctuation aléatoire des charges associée au caractère quantique des électrons et des photons. De ce fait, le flux de charge mesuré n'est pas constant.
- (3) Le bruit de Flicker. C'est un bruit apparaissant à basse fréquence car il est inversement proportionnel à la fréquence. Ce bruit est donc dépendant de la fréquence de mesure.

Très souvent, le bruit de Flicker et le bruit de Johnson sont négligés par rapport au bruit de grenaille. Cette approximation engendre une sous-estimation du courant de bruit comme nous l'expliquerons plus tard.

1.4.2 La sensibilité et le rendement quantique externe

La sensibilité (R) d'un détecteur est assimilée à l'intensité du signal mesuré en fonction du signal émis en comparaison du bruit de mesure. Elle peut être obtenue à partir des valeurs de densité de courant à la lumière ($J_{lumière}$) reportée sur la courbe IV à laquelle on soustrait J_{dark} pour obtenir le photocourant (J_{ph}). Cette approximation est correcte uniquement quand le courant d'obscurité est beaucoup plus faible que le courant à la lumière.

$$R = J_{ph}/P_{lumière} \quad \text{Équation 3}$$

Avec $P_{lumière}$ la puissance lumineuse par unité de surface (ou irradiance) de la source d'excitation en W/cm^2 et R en A/W .

Le rendement quantique externe (EQE) correspond au rapport entre le nombre de photoélectrons et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée. Il représente donc la quantité de photons effectivement collectés aux électrodes.

Avec le flux d'électrons $m = J_{ph}/e$ en $s^{-1}cm^{-2}$, e étant la charge élémentaire en Coulomb.

Et le flux de photon $n = P_{lumière}/h\nu$ également en $s^{-1}cm^{-2}$, h étant la constante de Planck et ν la fréquence de vibration de la lumière incidente. On obtient donc pour l'EQE :

$$EQE = \frac{J_{ph}/e}{P_{lumière}/h\nu} \quad \text{Équation 4}$$

Ce paramètre est relié à la sensibilité par la relation ci-dessus.

Un autre paramètre permettant d'évaluer la sensibilité d'un photodétecteur est la Puissance Equivalente de Bruit (NEP – Noise Equivalent Power). Il correspond à l'intensité de la lumière incidente nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit (SNR) égal à un.

$$NEP = \frac{i_n}{J_{ph}} P_{lumière} = \frac{i_n}{R} \quad \text{Équation 5}$$

Où i_n est le courant de bruit.

1.4.3 La détectivité spécifique

Afin de rendre la valeur de sensibilité plus pertinente, un nouveau paramètre correspondant au rapport signal sur bruit généré par un photodétecteur avec une surface active (A) de 1 cm^2 , une puissance incidente de 1 W et une bande passante (Δf) de 1 Hz a été défini. C'est la détectivité spécifique (D^*). Elle est exprimée en $\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ ou Jones.

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP} \quad \text{Équation 6}$$

Cette détectivité est souvent reportée dans la littérature mais très souvent surévaluée^{77,78}. En effet, de nombreux articles de la littérature font l'hypothèse que D^* est indépendant de la fréquence. Néanmoins la fréquence joue un rôle important sur les performances d'un photodétecteur. Un bon exemple est la sensibilité qui tend vers 0 A/W quand la fréquence est supérieure au temps de réponse du photodétecteur. Dans la plupart des cas, une approximation est utilisée en négligeant les contributions au courant de bruit liées au bruit thermique et au bruit de Flicker (bruit dépendant de la fréquence). Le courant de bruit est donc sous-estimé et par conséquent la détectivité est surévaluée. Voici en formule à quoi cela ressemble.

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_{dark}}} \quad \text{Équation 7}$$

Avec q la charge élémentaire, R la sensibilité et J_{dark} la densité de courant d'obscurité.

Le temps de réponse est également relié à la caractéristique RC du photodétecteur, au temps de vie de l'excitation ainsi qu'à la densité de piège dans la couche active.

1.4.4 Linéarité et plage dynamique

La linéarité est la mesure du courant (à la tension de fonctionnement) ou de la tension à circuit ouvert (V_{oc}) en fonction de l'irradiance de la source lumineuse. En raison de la proportionnalité entre le photocourant mesuré et l'irradiance, c'est généralement cette valeur qui est mesurée. Sur un graphe log-log, la partie linéaire correspond à la gamme où la pente est unitaire. A partir des valeurs extraites, un autre paramètre peut être calculé, la plage dynamique (LDR- Linear Dynamic Range). Son unité est le décibel (dB).

$$LDR = 20 \log \frac{J_{ph,max}}{J_{ph,min}} \quad \text{Équation 8}$$

1.4.5 Mesure de transitoires de la tension de circuit ouvert d'un photodétecteur

Lorsqu'on applique une impulsion lumineuse suffisamment longue à un dispositif et qu'on mesure la tension de circuit ouvert (V_{oc}), nous pouvons observer l'augmentation du V_{oc} jusqu'à l'apparition d'un plateau. L'obtention de ce plateau signifie qu'un état stationnaire est atteint dans le système. Le V_{oc} est la tension à courant nulle et donc, à l'état stationnaire, la

somme des différentes contributions de courant au sein du dispositif est nulle. Parmi ces contributions, nous retrouvons le photocourant, le courant de recombinaison et le courant de fuite. Afin d'observer les propriétés du matériau et non celles du dispositif, il est nécessaire d'avoir un courant de fuite faible^{79,80}. Dans ce cas particulier, le taux de génération de charges est égal au taux de recombinaison de charges. Lors du retrait de l'impulsion lumineuse, nous pouvons donc obtenir des informations sur les phénomènes de recombinaisons et le temps de vie des porteurs de charges. Pour faire cette mesure, nous avons besoin d'un oscilloscope et d'un générateur de fonction, le tout relié en série avec l'échantillon à mesurer et synchronisé avec l'excitation de la LED (Figure I-5). La fréquence de mesure doit également être ajustée car si elle est trop rapide, le signal n'aura pas le temps de retourner à l'équilibre.

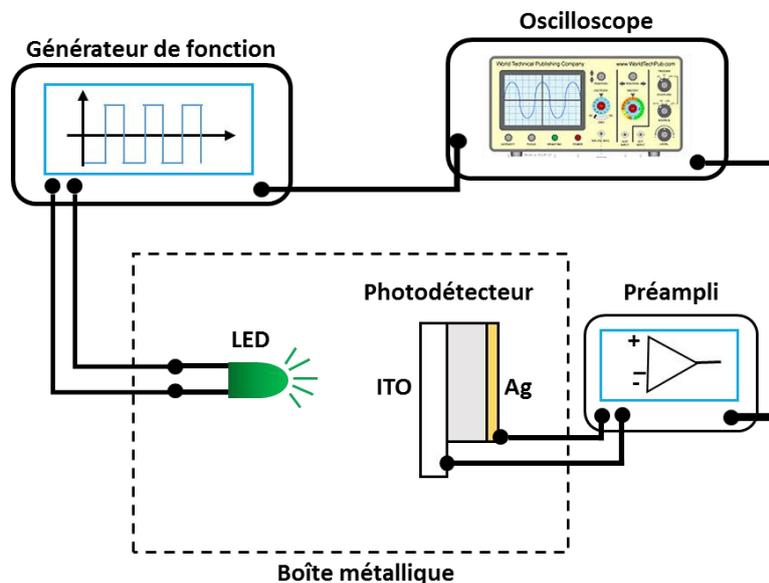


Figure I-5: Schéma représentant le banc d'acquisition des transitoires de tension de circuit ouvert.

Il est difficile de faire la différence entre les recombinaisons, le courant de fuite ainsi que le courant passant dans l'oscilloscope lors de la mesure. Afin de réduire les contributions de ces deux courants, nous utilisons un préamplificateur avec une impédance d'entrée de $1\text{T}\Omega$ pour étudier les transitoires de tension de circuit ouvert.

Il existe plusieurs types de recombinaisons des charges. Les recombinaisons selon le modèle de Shockley-Read-Hall sont liées à la présence de pièges dans la bande interdite des matériaux organiques. Ces pièges assisteront la recombinaison des charges. Dans ce cas, la charge piégée est 'immobile' et donc ce type de recombinaison est monomoléculaire. Dans le modèle de Langevin, les recombinaisons apparaissent dues à la faible mobilité des charges dans les matériaux organiques. En effet, comme les charges bougent plus lentement, la probabilité qu'un trou puisse capturer un électron à proximité sera plus élevée. Il y a une forte dépendance de ces recombinaisons avec la densité de porteurs de charges. Ces recombinaisons se produisent principalement à l'interface entre le matériau donneur et le

matériau accepteur car les deux charges participant à la recombinaison sont mobiles. Elles peuvent également être provoquées en présence de contacts sélectifs^{81,82}. Ce type de recombinaison est dit bimoléculaire.

Le temps de vie calculé à partir des mesures de transitoires de tension de circuit ouvert est une somme des contributions du temps de vie des trous et des électrons. Ce temps correspond au temps de vie du porteur de charge de charge possédant le temps de vie le plus court. Il influence le V_{OC} par la formule suivante.

$$\tau_{eff} = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad \text{Équation 9}$$

Avec τ_{eff} le temps de vie effectif, k_B la constante de Boltzmann, T la température et q la charge élémentaire.

Un autre paramètre étudié est la fréquence de coupure, elle est définie comme la fréquence de l'impulsion lumineuse à laquelle le signal stationnaire perd 50% (-3 dB) de son intensité maximale.

1.5 Mesures complémentaires

Dans cette partie, nous expliquerons le principe de fonctionnement de différents types de caractérisations qui ont été utilisées dans ces travaux de thèse.

1.5.1 Mesure de la mobilité

Toutes les valeurs de mobilités indiquées dans ce manuscrit ont été calculées à partir des courbes courant-tension mesurées en transistors. Les architectures utilisées sont illustrées à la Figure I-6.

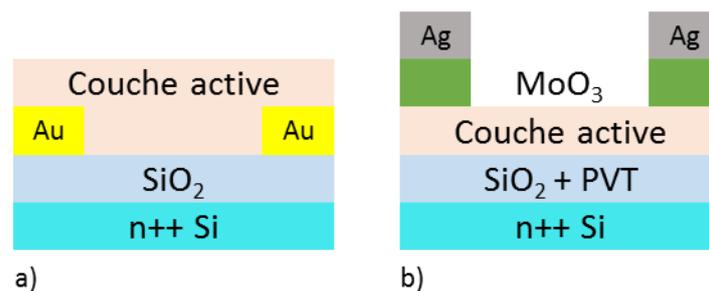


Figure I-6: Architecture des transistors utilisés pour la mesure de la mobilité des trous avec une électrode bottom-contact (a) et une électrode top-contact (b).

Les transistors bottom-contact ont été utilisés au départ pour des raisons de simplicité de mise en œuvre. En effet, les substrats de silicium ont déjà leur électrode déposée et nécessitent uniquement le dépôt de la couche active par-dessus. Cependant, en raison du travail de sortie élevé de l'or (5,3 eV⁸³), seule la mobilité des trous peut être extraite. Dans les cas des contacts supérieurs, les électrodes sont choisies afin de faciliter l'injection du porteur de charge dont nous souhaitons mesurer la mobilité. Ce sera du MoO₃/Ag si nous voulons injecter des trous

(Figure I-6-b) et de l'Al dans le cas des électrons. Notons que les mesures de mobilités seront comparables uniquement lorsque la même architecture a été utilisée.

La mobilité des charges peut être mesurée dans deux régimes distincts des transistors : le régime linéaire ou le régime saturé. Le modèle utilisé pour les calculs considère un contact ohmique entre les électrodes et la couche active. Dans ce cas, les formules suivantes peuvent être utilisées.

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{diel}WV_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \quad \text{Équation 10}$$

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_{diel}W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad \text{Équation 11}$$

Ces deux formules donnent la mobilité en régime linéaire (μ_{lin}) et en régime saturé (μ_{sat}). C_{diel} est la capacité diélectrique de la grille. W la largeur et L la longueur du canal entre les deux électrodes. I_D le courant mesuré au drain, V_{DS} la tension entre le drain et la source et V_{GS} la tension entre la grille et la source. La mobilité s'exprime en $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

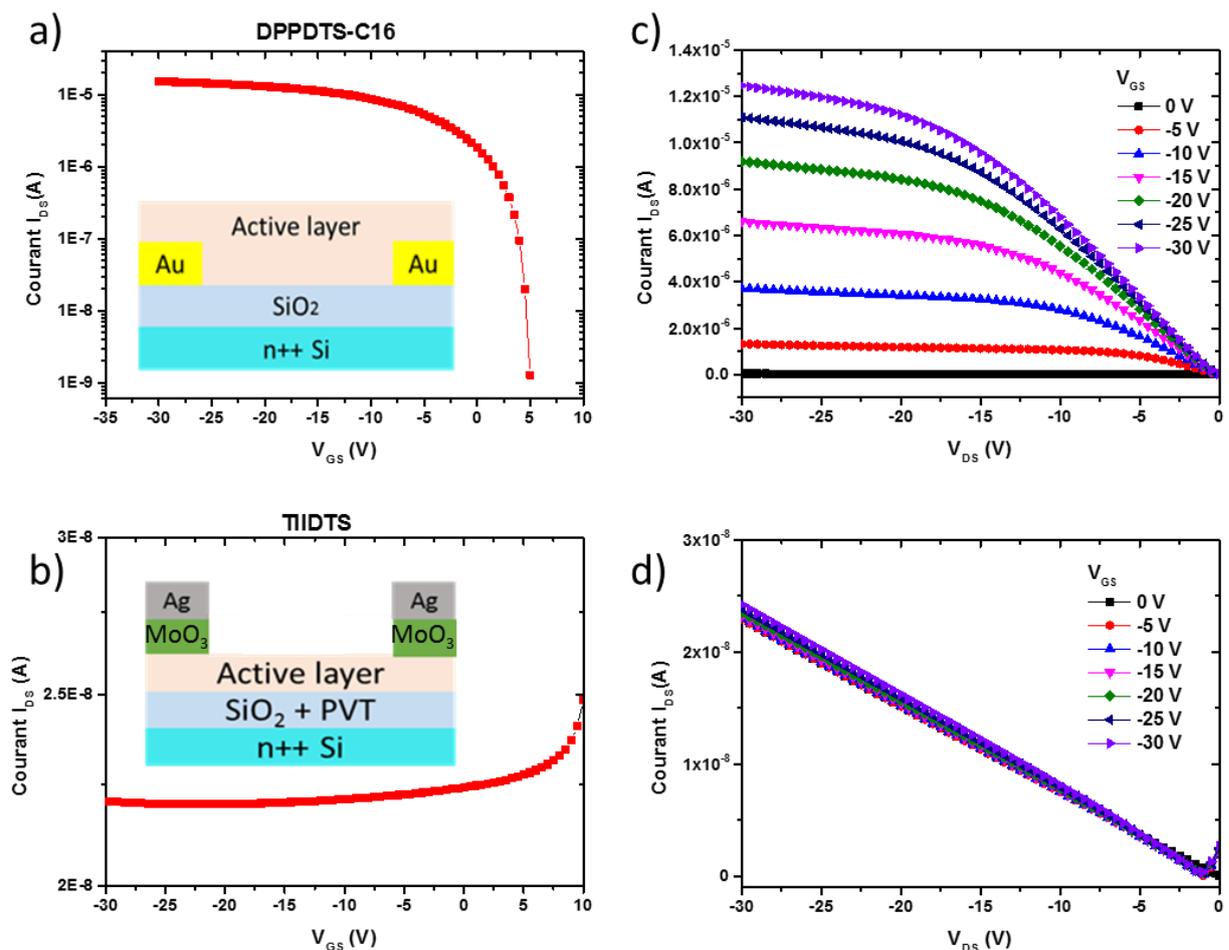


Figure I-7: a-b) Courbes de transfert et c-d) Courbes de sortie de transistors à base de DPPDTS-C16 (a-c) et TIIDTS (b-d).

Nous voyons à la Figure I-7 que seuls les transistors à base de DPPDTS-C16 ont une courbe caractéristique de transistor avec un régime linéaire et saturé.

I.5.2 La sonde de Kelvin

La sonde de Kelvin est un appareil permettant la mesure du potentiel de surface. Un condensateur plan est formé entre une électrode de référence d'or et la surface à mesurer. L'électrode de référence vibre au-dessus de l'échantillon de façon à modifier la géométrie du condensateur plan et donc sa capacité.

Le premier travail consiste à calibrer le potentiel de l'électrode de référence avec du graphite pyrolytique hautement orienté (**HOPG, possédant un travail de sortie entre 4,6 et 4,65 eV^{84,85}**) fraîchement clivé. En effet, comme la mesure est effectuée à l'air, le travail de sortie de l'électrode d'or de référence peut varier en fonction de son état d'oxydation.

Ensuite, il faut remplacer le HOPG par l'échantillon à mesurer. Tant que le potentiel de l'électrode n'atteint pas le même potentiel que l'échantillon, la vibration de l'électrode de référence induira un courant de charge et de décharge du condensateur que l'on mesure à l'aide d'un oscilloscope. L'asservissement en tension permet d'ajuster le potentiel de l'électrode de façon à l'amener au même potentiel que celui de l'échantillon. Ainsi, comme les deux électrodes du condensateur ont le même potentiel, la variation de la géométrie n'induit pas de courant de charge et de décharge. La différence de potentiel par rapport au HOPG permet ainsi de déduire le potentiel de surface de l'échantillon.

La valeur mesurée correspond au niveau de Fermi du matériau. Si c'est un métal, cela correspondra au travail de sortie de l'électrode. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, le travail de sortie n'est pas une grandeur intrinsèque car le niveau de Fermi dépend du dopage du matériau.

Notons la nécessité de la présence d'un matériau conducteur sous le matériau à caractériser pour pouvoir effectuer la mesure.

I.6 Les photodétecteurs organiques

Dans cette section nous discuterons des photodétecteurs organiques ainsi que des différentes techniques utilisées pour améliorer les performances de ces dispositifs. Les termes utilisés dans cette section tels que le courant d'obscurité, la sensibilité, la détectivité, etc, sont définis à la section I.4.

I.6.1 L'hétérojonction donneur:accepteur

Avant d'en arriver aux architectures utilisées à l'heure actuelle, plusieurs découvertes importantes ont eu lieu dans le domaine des cellules solaires. Ces découvertes sont liées aux

propriétés des matériaux organiques utilisés et sont donc également applicables aux photodétecteurs.

Le premier photodétecteur organique a été développé en 1981 par Kudo et al.⁹ Dans cette étude, ils utilisent deux colorants: la merocyanine et la rhodamine B. Ces matériaux sont déposés par évaporation et sont utilisés en structure directe. Dans cet article, nous pouvons déjà remarquer l'application d'une de ces découvertes : l'utilisation de deux matériaux au sein de la couche active. Cependant, ce n'est que quelques années plus tard que la nécessité d'avoir deux matériaux est évoquée. En 1986, Tang et al. publient un article sur une cellule solaire en bicouche avec un rendement de 1% et ils précisent: « L'interface entre les deux matériaux organiques [...] est cruciale aux propriétés photovoltaïques de la cellule. »¹⁰.

Les matériaux semi-conducteurs organiques possèdent une faible valeur de permittivité diélectrique. Les charges excitées sont donc plus fortement liées et ne peuvent pas être dissociées spontanément (*i.e.* l'énergie thermique à température ambiante n'est plus suffisante pour dissocier les charges)¹¹⁻¹³ contrairement aux semi-conducteurs inorganiques. L'électron excité est en interaction coulombienne avec le trou (charge positive) qui résulte de cette excitation et ils forment une paire appelée 'exciton'. Ces excitons possèdent une énergie de liaison de l'ordre de quelques centaines de meV^{14,15}. Ces charges restent donc liées entre elles et il faut trouver une technique pour les dissocier.

Afin de favoriser la dissociation de l'exciton, la solution la plus efficace et la plus utilisée consiste à utiliser un deuxième matériau au sein de la couche active sous forme d'une hétérojonction simple (superposition de deux couches) ou d'une hétérojonction en volume (mélange intime entre deux matériaux). Le caractère donneur ou accepteur d'un matériau semi-conducteur organique se reflète par la position de ses niveaux d'énergies frontières (la HOMO et la LUMO) vis-à-vis d'un autre matériau semi-conducteur. Les matériaux donneurs d'électrons sont caractérisés par une affinité électronique plus faible par rapport aux matériaux accepteurs d'électrons. Quant aux matériaux donneurs de trous, ils possèdent un potentiel d'ionisation plus petit par rapport aux matériaux accepteurs de trous. Le potentiel d'ionisation caractérise l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la HOMO jusqu'au niveau du vide tandis que l'affinité électronique est l'énergie libérée pour capturer un électron du vide et le placer sur sa LUMO.

L'un des matériaux sera un donneur d'électron et l'autre sera un accepteur d'électron. Le transfert de charge d'un semi-conducteur vers un composé fullerène (composé de 60 carbones reliés entre eux en forme de ballon de football, C₆₀) a été mis en évidence par Sariciftci et al. en 1992¹⁶. En effet, lors du mélange de Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) avec le C₆₀, la photoluminescence du polymère est inhibée. Un an plus tard, les mêmes chercheurs ont utilisé ces matériaux au sein de photodiodes¹⁷. Ils obtiennent des courbes intensités potentielles (IV) avec un courant d'obscurité de 1.10⁻⁹ A/cm² et un ratio I_{ON}/I_{OFF} de 6000 à -1V. Ils démontrent ainsi l'efficacité

du fullerène en tant qu'accepteur d'électrons pour son utilisation au sein de photodiodes. Ce matériau reste néanmoins peu soluble malgré sa solubilité dans certains solvants aromatiques¹⁸ et est principalement déposé par évaporation thermique. Il est donc principalement utilisé sous forme d'hétérojonction simple.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur la fonctionnalisation du fullerène pour le rendre plus soluble^{19,20}. C'est Hummelen et al. qui ont effectué la fonctionnalisation du fullerène en PC₆₁BM en 1995²¹. Ces dérivés du fullerène seront par la suite utilisés en hétérojonction en volume^{16,22-25}, i.e. les deux matériaux sont mélangés en solution avant leur dépôt par voie liquide, comme nous pouvons le voir sur la Figure I-8. Le principe étant d'augmenter l'interface entre ces deux matériaux au sein du film pour favoriser la dissociation et la collection des charges.

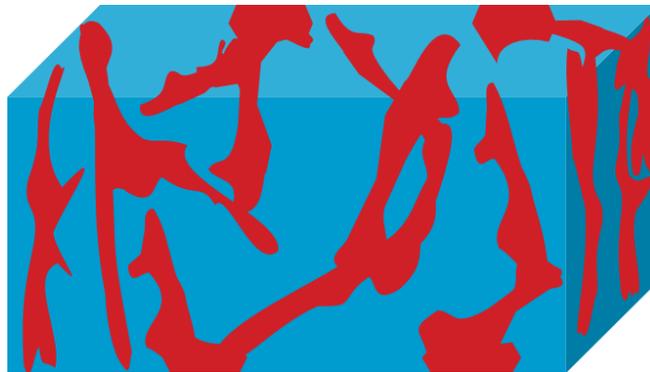


Figure I-8: Hétérojonction en volume entre un polymère et un dérivé du fullerène.

Lors de la formation d'un film par voie liquide d'un mélange de deux matériaux, des agrégats peuvent se former et nuire au transport des charges dans le dispositif. Il est donc intéressant d'avoir des matériaux qui pourront s'auto-organiser. C'est le cas du polymère conjugué poly(3-hexylthiophène) (P3HT) qui possède deux orientations, 'in-plane' et 'out-of-plane'²⁶. Cette orientation dépendra de la régiorégularité et de la masse molaire du P3HT utilisé et aura un effet direct sur les propriétés de transport du polymère. L'ajout de chaînes latérales est une manière d'influencer l'auto-organisation des matériaux²⁷.

L'utilisation d'une hétérojonction en volume tient compte du temps de vie de l'exciton et donc de sa longueur de diffusion au sein de la couche absorbante. En effet, si l'exciton est créé à une trop grande distance de l'interface entre le donneur et l'accepteur, il est possible que la paire électron-trou liée se recombine avant d'avoir pu être dissociée. Lorsque l'on passe d'un système en hétérojonction simple à un système en hétérojonction en volume, les distances moyennes à parcourir sont drastiquement réduites. Stephen R. Forrest et al. ont montré que la longueur de diffusion de l'exciton est de l'ordre de 50-1000 Å²⁸. La longueur de diffusion de l'exciton dépend principalement des matériaux et de la morphologie de la couche qui conditionne le recouvrement des orbitales. Ce paramètre a d'ailleurs été largement étudié

dans la littérature²⁹⁻³¹. C'est en prenant en compte ce phénomène que Narayan et al.³² ont choisi de disperser du dioxyde de Titane (TiO₂) nanocristallin dans un polymère semi-conducteur. De cette façon, ils ont obtenu des photodétecteurs avec une sensibilité de 50mA/W et un courant d'obscurité de 10nA à -9V. Ils ont en fait utilisé un principe similaire à celui développé par B. O'Regan et M. Grätzel en recouvrant de colorant une couche nanoporeuse de TiO₂ pour la réalisation de cellules solaires à colorant³³. Une autre méthode réalisée en 2000 par Peumans et al.³⁴ est d'utiliser une architecture en multicouche en alternant des films très fins de 5-80 Å de donneur et d'accepteur. Ils ont ainsi obtenu un photodétecteur avec un rendement quantique externe de 75% sur tout le spectre du visible.

1.6.2 Le courant d'obscurité dans les photodétecteurs

A cause de sa symétrie quasi sphérique, le PC₆₁BM a un très faible coefficient d'absorption dans le domaine du visible. Pour pallier cet effet et élargir le spectre d'absorption de la couche active le PC₆₁BM est remplacé par d'autres molécules avec un caractère accepteur d'électron³⁵⁻³⁷. Notons que ce changement d'accepteur est principalement utilisé dans le cas des cellules solaires³⁸.

Néanmoins, pour un photodétecteur, le courant d'obscurité ainsi que la sensibilité sont les paramètres principaux influençant leurs performances. Le courant d'obscurité doit être le plus faible possible tandis que la sensibilité doit être maximisée. Dans cette perspective, les dérivés accepteurs non-fullerène sont également intéressants. Dans un premier temps, ils permettent d'ouvrir les possibilités en termes de matériaux absorbant comme il n'est plus nécessaire de se limiter aux matériaux donneurs. Il a également été observé que les films formés avec ces matériaux peuvent avoir des épaisseurs élevées³⁹⁻⁴¹, ce qui est intéressant dans le cas des photodétecteurs afin de diminuer le courant d'obscurité.

D'autres méthodes existent également afin de réduire le courant d'obscurité. L'utilisation de couches interfaciales à l'interface entre la couche active et les électrodes possède de nombreux avantages⁴². En plus d'augmenter la sélectivité à la collection des charges, ces couches ont également comme rôles : l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface avec les électrodes afin d'améliorer l'extraction des charges, la réduction des recombinaisons de charges aux interfaces avec les électrodes, un espaceur optique, l'augmentation de la stabilité entre la couche active et les électrodes.

Différentes couches interfaciales auront donc un effet plus ou moins important sur le courant d'obscurité. Par exemple, Treat et al. ont observé une diminution du courant d'obscurité d'un facteur 10 en remplaçant la couche de Poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) par du Thiocyanate de cuivre (CuSCN)⁴³.

D'un autre côté, Liu et al. ont montré que l'ajout d'une couche interfaciale composée de quantum dots de Tellure de Cadmium (CdTe) permet de réduire le courant d'obscurité d'un ordre de grandeur⁴⁴ avec une détectivité supérieure à 10¹¹ Jones entre 350 et 900 nm.

Une autre méthode utilisée afin de réduire le courant d'obscurité est l'impression par transfert de certaines couches du dispositif. Cette méthode consiste à déposer séparément une couche avant de la transférer sur le substrat en passant par un intermédiaire à base de Polydiméthylsulfoxyde (PDMS)⁴⁵⁻⁴⁸. En plus de supprimer la nécessité d'utiliser des solvants orthogonaux lors des dépôts successifs par voie liquide, cette technique réduit la probabilité que les défauts du film se retrouvent au même endroit et donc la présence de 'trous', qui sont en partie responsable du courant d'obscurité. Néanmoins, l'adaptation de cette technique à l'échelle industrielle reste compliquée dû à l'augmentation des tailles des surfaces imprimées.

Le remplacement de l'évaporation thermique des matériaux par un dépôt en solution moins coûteux est particulièrement recherché pour le transfert industriel de cette technologie. De nombreux exemples de dispositifs entièrement fabriqués par impression ont été reportés dans la littérature^{47,49-51}. Xiong et al. ont obtenu une sensibilité de 0,37 A/W et un courant d'obscurité de 3 nA/cm² à -0,2V ainsi qu'un EQE proche de 50% à 850 nm⁴⁷, ils montrent également un courant d'obscurité diminué de deux ordres de grandeur en déposant l'électrode supérieure par 'impression par transfert' en comparaison avec une électrode évaporée.

1.6.3 La permittivité diélectrique dans les semi-conducteurs organiques

Une autre méthode concerne l'augmentation de la permittivité diélectrique des semi-conducteurs organiques afin de réduire l'énergie de liaison excitonique. En effet, la faible valeur de la permittivité diélectrique des matériaux organiques, vis-à-vis des matériaux inorganiques, est l'un des facteurs limitant la progression des performances de ces matériaux comme expliqué précédemment. Une étude théorique de 2012 par Koster et al. démontre que dans le cas où la permittivité diélectrique d'un matériaux organique serait supérieure à 10, l'absorption d'un photon ne formerait plus un exciton et la nécessité d'avoir deux matériaux au sein de la couche active ne serait plus nécessaire⁵². Un point important à noter est la dépendance en fréquence de cette valeur. Notons que la plupart des articles publiés étudient la permittivité diélectrique à basse fréquence or les phénomènes d'absorption et de dissociation de l'exciton se produisent à hautes fréquences (fréquences optiques).

Plusieurs groupes ont montré l'intérêt de substituer des groupements alkyls par des éthylènes glycols^{53,54} pour augmenter la permittivité diélectrique des matériaux organiques. Parmi ceux-ci, Armin et al. ont étudié l'influence de la substitution des chaînes alkyles par des chaînes éthylènes glycols sur la permittivité diélectrique en parallèle avec la longueur de la chaîne polymérique (monomère, dimère et polymère)⁵³. Ces éthylènes glycols permettent d'obtenir un meilleur recouvrement des orbitales π - π dû à la plus grande polarisabilité de ces groupements. Ils observent ainsi une amélioration de la permittivité diélectrique à basse fréquence mais également à haute fréquence, bien que moins prononcée comme nous pouvons le voir à la Figure I-9. Dans le cas du monomère, il y a une très faible voire aucune amélioration de la permittivité à haute fréquence, le dimère montre la plus grande

amélioration de la permittivité diélectrique à haute fréquence et celle-ci est légèrement moins marquée pour le polymère.

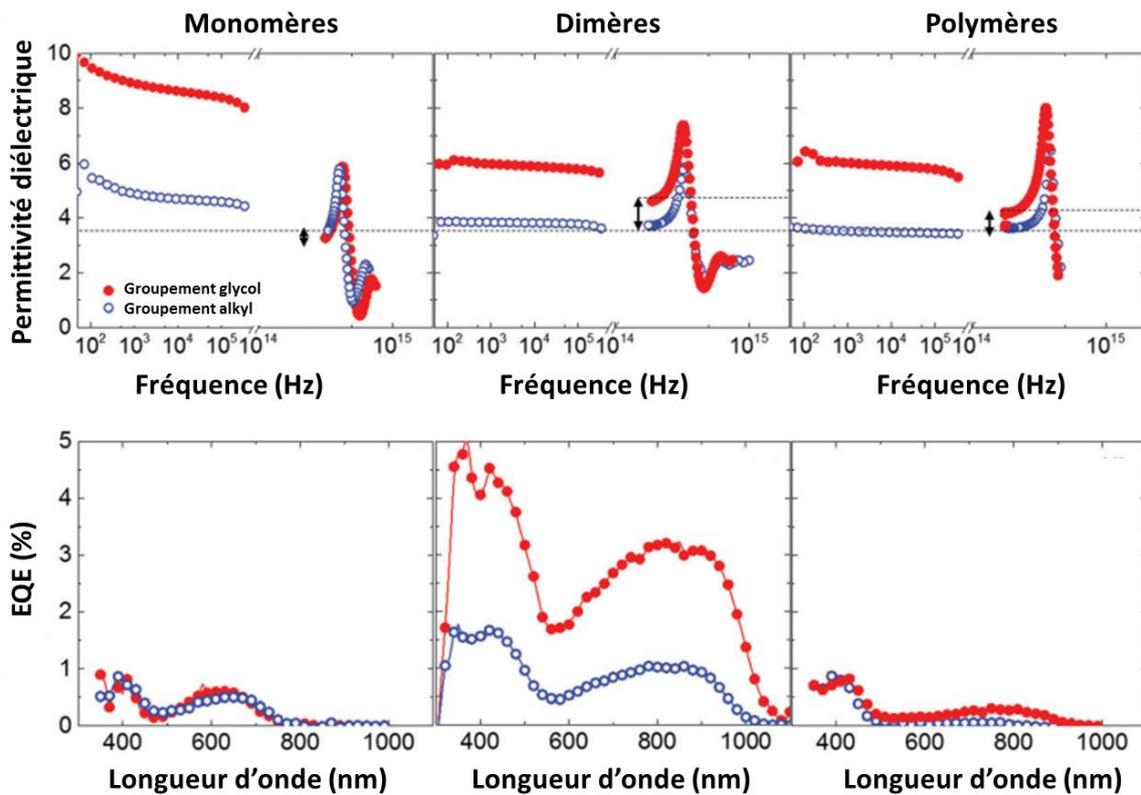


Figure I-9: Permittivité diélectrique à basse et haute fréquence (haut) et EQE (bas) dans le cas du monomère (gauche), du dimère (milieu) et du polymère (droite). Adapté de ⁵³

En comparant les rendements quantiques externes (EQE) des dispositifs, nous n'observons aucune augmentation dans le cas du monomère. Le dimère montre une forte augmentation de l'EQE et le polymère affiche une faible amélioration dans les faibles longueurs d'ondes. Ces observations prouvent que c'est bien la permittivité diélectrique à haute fréquence qui joue un rôle sur les performances de ces dispositifs car ces fréquences correspondent aux fréquences optiques.

1.6.4 Déplacer l'absorption vers l'infra-rouge

Jusqu'ici, nous avons discuté des photodétecteurs en général sans préciser de longueur d'onde particulière. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons étudié des dispositifs détectant dans l'infra-rouge proche. Il nous faut donc des matériaux qui absorbent à des longueurs d'ondes plus faibles que celles des matériaux utilisés pour la détection de la lumière visible. Ces matériaux auront donc une énergie de la bande interdite plus faible. Il faut donc trouver des méthodes pour réduire cette énergie.

Beaucoup d'attention de la communauté scientifique a été accordée à la recherche de matériaux absorbant dans l'infra-rouge car ces matériaux possèdent énormément d'intérêt

pour les cellules solaires organiques. En effet, environ la moitié de l'énergie solaire est émise dans la région du proche infra-rouge³⁵. Afin de convertir une plus grande partie de l'énergie solaire en électricité, il est donc intéressant de déplacer l'absorption des matériaux dans l'infra-rouge.

L'engouement de la communauté scientifique a permis la découverte de nombreux matériaux à faible bande interdite (jusqu'à ≈ 1 eV)^{55,56} aussi bien pour leur utilisation en cellule solaire⁵⁷⁻⁵⁹ qu'en photodétecteur^{60,61,49,62-64}. Le principe de base est de diminuer l'énergie de la bande interdite des matériaux synthétisés.

L'un des avantages des matériaux organiques est la "facilité" avec laquelle leur structure peut être modifiée. Une des méthodes pour réduire la bande interdite de ces matériaux est de lier ensemble une unité riche en électron et une unité pauvre en électron pour former un dimère. Cette technique est autant utilisée pour les polymères que pour les petites molécules, comme illustré sur la Figure I-10.

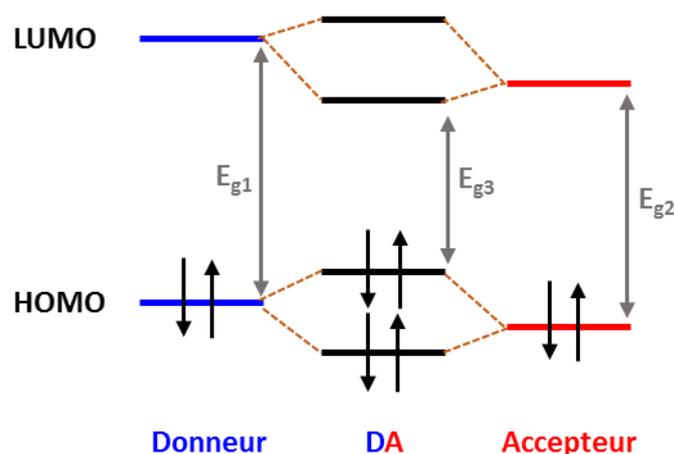


Figure I-10: Evolution de la structure électronique du matériau lors de la liaison d'une unité donneur et d'une unité accepteur d'électrons.

Cette méthode est également utilisée afin de réduire l'énergie de liaison de l'exciton. En effet, dans une molécule donneur:accepteur, l'orbitale HOMO sera plus localisée sur le donneur tandis que la LUMO sera située sur l'accepteur. Cette séparation spatiale entre les orbitales frontières et donc entre les charges réduit leur interaction et donc l'énergie qui les lie.

Si l'on souhaite réduire l'énergie de la bande interdite d'un matériau en particulier, il est également possible de lui greffer des substituants avec un caractère plus ou moins électro-accepteur ou électro-donneur. Ces groupements auront une influence sur les niveaux d'énergie de la molécule. Perzon et al. ont réussi à réduire l'énergie de la bande interdite proche de 1 eV en combinant ces deux méthodes⁶⁵.

Parmi ces matériaux, nous retrouvons des dérivés à base de BBT (bis-benzothiadiazole), DPP (diketopyrrolopyrrole), DAP (diazapentalene), TII (thienoisindigo), BDOPV

(benzodifurandione oligo(p-phenylene vinylene) comme accepteurs d'électrons et CPDT (cyclopentadithiophene), DTP (dithienopyrrole), DTS (dithienosilole) comme donneurs d'électrons. Ce sont des dérivés de ces matériaux que nous utiliserons tout au long de ce manuscrit, aussi bien sous forme de polymères que de petites molécules. Une description plus détaillée concernant le choix de ces matériaux est réalisée au Chapitre 2.

1.6.5 Les photodétecteurs infra-rouge

Maintenant que nous connaissons les stratégies pour obtenir des matériaux avec une absorption dans l'infra-rouge, regardons de plus près à leurs performances en photodétecteurs. Bien entendu, toutes les découvertes citées précédemment au point 1.6.1 et les améliorations qui en découlent sont applicables pour les photodétecteurs infra-rouge.

Yao et al. ont fabriqué des photodétecteurs infra-rouge à partir d'un dérivé du Polythieno[3,4-b]thiophene (PTT) synthétisé au sein de leur groupe⁶⁶. Ils obtiennent un polymère avec une bande interdite de 1,3 eV et observent un pied de bande de l'absorption à 970 nm. En excitant ce matériau mélangé avec du PC₆₀BM à 850 nm, ils mesurent un rendement quantique externe proche de 30% à -2V. Lorsqu'ils font la mesure à -5V, cette valeur augmente à environ 40% mais au détriment du courant d'obscurité plus élevé.

Les recherches afin de réduire l'énergie de la bande interdite ont porté leurs fruits et de nos jours, il est devenu courant de trouver des photodétecteurs avec des absorptions supérieures à 1000 nm.

Déjà en 2009, Gong et al. ont reporté des polymères avec un pied de bande à 1450 nm⁶⁰. En raison de la faible bande interdite des matériaux absorbant dans l'infra-rouge, la barrière à l'injection des charges des électrodes vers la couche active en polarisation inverse est diminuée et un courant d'obscurité plus élevé est observé dans ces dispositifs. Il est donc primordial d'ajouter des couches interfaciales afin de bloquer l'injection de ces charges^{67,68}. En 2010, Gong et al. ont montré que l'ajout de deux couches interfaciales, l'une bloqueuse de trous et l'autre bloqueuse d'électrons, permettait de réduire le courant d'obscurité de trois ordres de grandeur en comparaison au photodétecteurs ne possédant pas ces couches^{60,61}. Ils obtiennent ainsi un courant d'obscurité inférieur à 10 nA/cm² à -1V avec une couche active à base de poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl) -4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b'] dithiophene) -alt -4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) et de (6,6)-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM).

Zhou et al. ont reporté en 2015 des photodétecteurs fonctionnant jusqu'à 1000 nm⁶². Ils montrent également une réduction du courant d'obscurité de trois ordres de grandeurs en remplaçant la couche interfaciale de PEDOT:PSS par du poly[N, N'-bis(4-butylphenyl)- N, N'-bis(phenyl)-benzidine] (poly-TPD) comme couche de transport de trous. Han et al. sont allés encore plus loin en étendant la réponse à la lumière jusque 1600 nm⁶³ avec une sensibilité de 2.10⁻⁴ A/W à 1600 nm. Récemment, Verstraeten et al. ont obtenu un EQE entre 30 et 40% sur

toute la gamme de 300 à 1100 nm⁶⁴ en utilisant le PTTBAI en combinaison avec le PC₇₀BM néanmoins le courant d'obscurité reste supérieur à 1.10^{-7} A/cm².

I.6.6 Les différentes pistes d'améliorations

Beaucoup de matériaux possèdent une gamme d'absorption très large. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas des matériaux infra-rouges. En effet, l'énergie d'absorption est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'absorption i.e. pour une même différence d'énergie, si la valeur d'énergie est plus faible cela correspondra à une plus large gamme de longueurs d'ondes.

Différentes méthodes sont utilisées afin de rendre la détection de lumière plus monochromatique. Parmi ces méthodes, nous pouvons trouver :

- (1) L'utilisation de matériaux avec une absorption étroite couplée à une cavité optique pour modifier la distribution optique dans le dispositif
- (2) Le Rétrécissement de la Collection des Charges (Charge Collection Narrowing – CCN) pour modifier le rendement quantique interne du dispositif

Une cavité optique prend en compte les interférences dues à la présence d'une électrode semi-transparente et d'une électrode réfléchissante. La réflexion de la lumière sur cette dernière provoque l'apparition d'un phénomène d'interférence entre les deux électrodes. Afin d'optimiser l'absorption de la longueur d'onde souhaitée, les épaisseurs des différentes couches interfaciales sont modulées afin d'obtenir le pic d'interférence constructive au sein de la couche active. Le CCN quant à lui utilise les variations du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. En fonction de ce coefficient, la lumière à une certaine longueur d'onde ne sera pas complètement absorbée après une même distance parcourue au sein de la couche active. Ils utilisent donc des couches actives épaisses afin de collecter les charges provenant uniquement de l'excitation des longueurs d'ondes parvenant à pénétrer plus profondément dans le film. Les charges créées à l'interface ne pourront pas être collectées à l'électrode opposée.

I.6.7 Les applications des photodétecteurs

Les applications des photodétecteurs sont nombreuses. Parmi celles-ci nous pouvons citer les capteurs d'images. Un simple capteur d'image peut être utilisé dans différentes applications en fonction de sa longueur d'onde de détection. Ainsi, l'utilisation d'un photodétecteur organique détectant la lumière verte couplée avec des photodétecteurs à base de silicium et un circuit de transistor CMOS (pour Complementary Metal Oxide Semi-conductor) permet l'obtention d'un capteur d'image hybride pour le visible⁶⁹. L'utilisation de deux filtres est également nécessaire pour obtenir le rouge et le bleu. Il est également possible de faire de l'imagerie de rayon X. Dans ce cas, l'utilisation d'un scintillateur réémettant dans l'UV/Violet^{70,71} est nécessaire et c'est cette lumière qui est détectée. En ce qui concerne la

détection infrarouge, le premier capteur d'image hybride est composé d'une couche active de P3HT:PC₆₀BM sensibilisée avec des quantum dots (QD) de PbS⁷².

La détection de la lumière est également utilisée pour des applications médicales. Par exemple, elle est utilisée dans la mesure de la fréquence cardiaque. L'utilisation de diodes électroluminescentes verte et rouge en combinaison avec un photodétecteur organique (détectant la lumière réfléchiée avec ou sans oxygène dans le sang) permet de faire cette mesure⁷³. Des recherches sont également en cours afin de développer un œil artificiel.

Dans le cadre de notre projet dans l'infrarouge, nous cherchons à créer des photodétecteurs dans le proche infrarouge permettant l'interaction aux interfaces hommes/machines (HMI). En effet, la plupart de ces interfaces utilisent les mains pour interagir avec les machines. Dans le milieu médical, cela permettrait d'éliminer le contact homme/machine et donc d'empêcher la propagation des pathogènes. Des capteurs d'images pour relever les empreintes veineuses sont également étudiés chez ISORG.

1.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique du domaine des photodétecteurs organiques depuis la découverte des matériaux semi-conducteurs organiques. Nous avons également développé les différentes techniques de synthèse permettant l'obtention de matériaux absorbant dans l'infrarouge. En ce qui concerne les photodétecteurs, la découverte majeure est la nécessité d'utiliser deux matériaux dans la couche active pour dissocier l'exciton (à cause de la faible permittivité diélectrique des matériaux semi-conducteurs organiques), que ce soit une bicouche ou un mélange interpénétré de ces deux matériaux. Les différentes pistes d'amélioration des photodétecteurs en général et plus particulièrement pour la détection de l'infrarouge ont été présentées. De notre point de vue, l'augmentation de la valeur de permittivité diélectrique afin de réduire l'énergie de liaison de l'exciton est un domaine de recherche important afin d'améliorer les performances de ces détecteurs. Nous avons également décrit les principes de fonctionnement des photodétecteurs, les différents paramètres permettant de les caractériser ainsi que deux techniques pour mesurer la mobilité et le travail de sortie de ces matériaux.

Dans la suite de ce manuscrit, nous commencerons par présenter l'étude des propriétés optiques et électroniques de chaque matériau synthétisé au cours de ce projet. A partir de celle-ci, nous déterminerons les matériaux qui feront l'objet d'une optimisation plus poussée par la suite. Ensuite, nous étudierons un matériau commercial qui possède une mobilité de trous élevée. Enfin, nous conclurons sur nos résultats et discuterons de perspectives intéressantes.

I.8 Bibliographie

- (1) Faraday, M. *Experimental Research in Electricity*, 2nd ed.; Richard et John Edward Taylor: London, 1839; Vol. 1.
- (2) Becquerel, A. E. Mémoire Sur Les Effets Électriques Produits Sous l'influence Des Rayons Solaires. *Comptes Rendus Séances Hebd.* **1839**, *9*, 561–567.
- (3) Fritts, C. E. On a New Form of Selenium Cell, and Some Electrical Discoveries Made by Its Use. *Am. J. Sci.* **1883**, *Series 3 Vol. 26* (156), 465–472. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465>.
- (4) Ohl, R. S. Light-Sensitive Electric Device. US2402662A, June 25, 1946.
- (5) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25* (5), 676–677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>.
- (6) Pochettino, A.; Trabacchi, G. C. Sul Modo Di Comportarsi Del Selenio Rispetto Alle Correnti Alternanti. *Acad Lincei Rend* **1906**, *15*, 335–346.
- (7) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098–1101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- (8) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (16), 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- (9) Kudo, K.; Moriizumi, T. Spectrum-controllable Color Sensors Using Organic Dyes. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *39* (8), 609–611. <https://doi.org/10.1063/1.92820>.
- (10) Tang, C. W. Two-layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183–185. <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- (11) So, F. F.; Forrest, S. R. Evidence for Exciton Confinement in Crystalline Organic Multiple Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (20), 2649–2652. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2649>.
- (12) Deussen, M.; Scheidler, M.; Bäessler, H. Electric Field-Induced Photoluminescence Quenching in Thin-Film Light-Emitting Diodes Based on Poly(Phenyl-p-Phenylene Vinylene). *Synth. Met.* **1995**, *73* (2), 123–129. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)03307-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03307-6).
- (13) Vissenberg, M. C. J. M.; de Jong, M. J. M. Theory of Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Disordered Molecular Solids. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (5), 2667–2670. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2667>.
- (14) Brédas, J.-L.; Cornil, J.; Heeger, A. J. The Exciton Binding Energy in Luminescent Conjugated Polymers. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (5), 447–452. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080517>.
- (15) Knupfer, M. Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors. *Appl. Phys. A* **2003**, *77* (5), 623–626. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2182-9>.
- (16) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258* (5087), 1474–1476. <https://doi.org/10.1126/science.258.5087.1474>.
- (17) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. Semiconducting Polymer-buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (6), 585–587. <https://doi.org/10.1063/1.108863>.

- (18) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of C₆₀ in a Variety of Solvents. *J Phys Chem* **1993**, *97*, 3379–3383.
- (19) Brettreich, M.; Hirsch, A. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley Online Library.; 2005.
- (20) Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. Synthesis of a C₆₀-Oligophenylenevinylene Hybrid and Its Incorporation in a Photovoltaic Device. *Chem. Commun.* **1999**, No. 7, 617–618. <https://doi.org/10.1039/A900829B>.
- (21) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (3), 532–538. <https://doi.org/10.1021/jo00108a012>.
- (22) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789–1791. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- (23) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (6), 841–843. <https://doi.org/10.1063/1.1345834>.
- (24) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 58–77. <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>.
- (25) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (34), 3839–3856. <https://doi.org/10.1002/adma.200903697>.
- (26) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685–688. <https://doi.org/10.1038/44359>.
- (27) Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45* (1), 11–27. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0011>.
- (28) Forrest, S. R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 1793–1896. <https://doi.org/10.1021/cr941014o>.
- (29) Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. Exciton Diffusion and Dissociation in a Poly(P-phenylenevinylene)/C₆₀ Heterojunction Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68* (22), 3120–3122. <https://doi.org/10.1063/1.115797>.
- (30) Pettersson, L. A. A.; Roman, L. S.; Inganäs, O. Modeling Photocurrent Action Spectra of Photovoltaic Devices Based on Organic Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86* (1), 487–496. <https://doi.org/10.1063/1.370757>.
- (31) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (7), 3693–3723. <https://doi.org/10.1063/1.1534621>.
- (32) Narayan, K. S.; Singh, Th. B. Nanocrystalline Titanium Dioxide-Dispersed Semiconducting Polymer Photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (23), 3456–3458. <https://doi.org/10.1063/1.124126>.
- (33) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.

- (34) Peumans, P.; Bulović, V.; Forrest, S. R. Efficient, High-Bandwidth Organic Multilayer Photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (26), 3855–3857. <https://doi.org/10.1063/1.126800>.
- (35) Li, Y.; Zhong, L.; Gautam, B.; Bin, H.-J.; Lin, J.-D.; Wu, F.-P.; Zhang, Z.; Jiang, Z.-Q.; Zhang, Z.-G.; Gundogdu, K.; et al. A Near-Infrared Non-Fullerene Electron Acceptor for High Performance Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (7), 1610–1620. <https://doi.org/10.1039/C7EE00844A>.
- (36) Cui, Y.; Yang, C.; Yao, H.; Zhu, J.; Wang, Y.; Jia, G.; Gao, F.; Hou, J. Efficient Semitransparent Organic Solar Cells with Tunable Color Enabled by an Ultralow-Bandgap Nonfullerene Acceptor. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (43), 1703080. <https://doi.org/10.1002/adma.201703080>.
- (37) Ma, X.; Mi, Y.; Zhang, F.; An, Q.; Zhang, M.; Hu, Z.; Liu, X.; Zhang, J.; Tang, W. Efficient Ternary Polymer Solar Cells with Two Well-Compatible Donors and One Ultranarrow Bandgap Nonfullerene Acceptor. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (11), 1702854. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702854>.
- (38) Li, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Zhang, S.; Mukherjee, S.; Ade, H.; Hou, J. Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (42), 9423–9429. <https://doi.org/10.1002/adma.201602776>.
- (39) Arca, F.; Kohlstädt, E.; Tedde, S. F.; Lugli, P.; Hayden, O. Large Active Area Organic Photodiodes for Short-Pulse X-Ray Detection. *IEEE Trans. Electron Devices* **2013**, *60* (5), 1663–1667. <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2250974>.
- (40) Eckstein, R.; Rödlmeier, T.; Glaser, T.; Valouch, S.; Mauer, R.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Aerosol-Jet Printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1* (8), 1500101. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500101>.
- (41) Gasparini, N.; Salvador, M.; Heumueller, T.; Richter, M.; Classen, A.; Shrestha, S.; Matt, G. J.; Holliday, S.; Strohm, S.; Egelhaaf, H.-J.; et al. Polymer:Nonfullerene Bulk Heterojunction Solar Cells with Exceptionally Low Recombination Rates. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (22), 1701561. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701561>.
- (42) Houston, J. E.; Richeter, S.; Clément, S.; Evans, R. C. Molecular Design of Interfacial Layers Based on Conjugated Polythiophenes for Polymer and Hybrid Solar Cells: Molecular Design of Interfacial Layers. *Polym. Int.* **2017**, *66* (10), 1333–1348. <https://doi.org/10.1002/pi.5397>.
- (43) Treat, N. D.; Yaacobi-Gross, N.; Faber, H.; Perumal, A. K.; Bradley, D. D. C.; Stingelin, N.; Anthopoulos, T. D. Copper Thiocyanate: An Attractive Hole Transport/Extraction Layer for Use in Organic Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (1), 013301. <https://doi.org/10.1063/1.4926408>.
- (44) Liu, X.; Zhou, J.; Zheng, J.; Becker, M. L.; Gong, X. Water-Soluble CdTe Quantum Dots as an Anode Interlayer for Solution-Processed near Infrared Polymer Photodetectors. *Nanoscale* **2013**, *5* (24), 12474–12479. <https://doi.org/10.1039/C3NR03602B>.
- (45) Yang, C.-M.; Tsai, P.-Y.; Horng, S.-F.; Lee, K.-C.; Tzeng, S.-R.; Meng, H.-F.; Shy, J.-T.; Shu, C.-F. Infrared Photocurrent Response of Charge-Transfer Exciton in Polymer Bulk Heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (8), 083504. <https://doi.org/10.1063/1.2839397>.

- (46) Zhou, Y.; Khan, T. M.; Shim, J. W.; Dindar, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Kippelen, B. All-Plastic Solar Cells with a High Photovoltaic Dynamic Range. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (10), 3492. <https://doi.org/10.1039/c3ta15073a>.
- (47) Xiong, S.; Tong, J.; Mao, L.; Li, Z.; Qin, F.; Jiang, F.; Meng, W.; Liu, T.; Li, W.; Zhou, Y. Double-Side Responsive Polymer near-Infrared Photodetectors with Transfer-Printed Electrode. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (7), 1414–1419. <https://doi.org/10.1039/C5TC04111B>.
- (48) Xiong, S.; Li, L.; Qin, F.; Mao, L.; Luo, B.; Jiang, Y.; Li, Z.; Huang, J.; Zhou, Y. Universal Strategy To Reduce Noise Current for Sensitive Organic Photodetectors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (10), 9176–9183. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16788>.
- (49) Pierre, A.; Deckman, I.; Lechêne, P. B.; Arias, A. C. High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (41), 6411–6417. <https://doi.org/10.1002/adma.201502238>.
- (50) Azzellino, G.; Grimoldi, A.; Binda, M.; Caironi, M.; Natali, D.; Sampietro, M. Fully Inkjet-Printed Organic Photodetectors with High Quantum Yield. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (47), 6829–6833. <https://doi.org/10.1002/adma.201303473>.
- (51) Eckstein, R.; Strobel, N.; Rödlmeier, T.; Glaser, K.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (5), 1701108. <https://doi.org/10.1002/adom.201701108>.
- (52) Koster, L. J. A.; Shaheen, S. E.; Hummelen, J. C. Pathways to a New Efficiency Regime for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (10), 1246–1253. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200103>.
- (53) Armin, A.; Stoltzfus, D. M.; Donaghey, J. E.; Clulow, A. J.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Gentle, I. R.; Meredith, P. Engineering Dielectric Constants in Organic Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (15), 3736–3747. <https://doi.org/10.1039/C7TC00893G>.
- (54) Brebels, J.; Douvogianni, E.; Devisscher, D.; Thiruvallur Eachambadi, R.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Hummelen, J. C.; Maes, W. An Effective Strategy to Enhance the Dielectric Constant of Organic Semiconductors – CPDTPD-Based Low Bandgap Polymers Bearing Oligo(Ethylene Glycol) Side Chains. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (3), 500–511. <https://doi.org/10.1039/C7TC05264B>.
- (55) Qi, J.; Qiao, W.; Wang, Z. Y. Advances in Organic Near-Infrared Materials and Emerging Applications. *Chem. Rec. N. Y. N* **2016**, *16* (3), 1531–1548. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600013>.
- (56) London, A. E.; Huang, L.; Zhang, B. A.; Oviedo, M. B.; Tropp, J.; Yao, W.; Wu, Z.; Wong, B. M.; Ng, T. N.; Azoulay, J. D. Donor–Acceptor Polymers with Tunable Infrared Photoresponse. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (19), 2922–2930. <https://doi.org/10.1039/C7PY00241F>.
- (57) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; et al. A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446. <https://doi.org/10.1038/ncomms2411>.
- (58) Zhou, E.; Hashimoto, K.; Tajima, K. Low Band Gap Polymers for Photovoltaic Device with Photocurrent Response Wavelengths over 1000 Nm. *Polymer* **2013**, *54* (24), 6501–6509. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.09.058>.
- (59) Cao, X.; Tong, J.; He, Z.; Zhang, M.; Zhang, X.; Ma, J.; Gao, P.; Li, J.; Zhang, P.; Wang, C.; et al. An Extremely Narrow Band Gap Conjugated Polymer for Photovoltaic Devices Covering UV to Near-Infrared Light. *Dyes Pigments* **2018**, *158*, 319–325.

- (60) Gong, X.; Tong, M.; Xia, Y.; Cai, W.; Moon, J. S.; Cao, Y.; Yu, G.; Shieh, C.-L.; Nilsson, B.; Heeger, A. J. High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 Nm to 1450 Nm. *Science* **2009**, *325* (5948), 1665–1667. <https://doi.org/10.1126/science.1176706>.
- (61) Gong, X.; Tong, M.-H.; Park, S. H.; Liu, M.; Jen, A.; Heeger, A. J. Semiconducting Polymer Photodetectors with Electron and Hole Blocking Layers: High Detectivity in the Near-Infrared. *Sensors* **2010**, *10* (7), 6488–6496. <https://doi.org/10.3390/s100706488>.
- (62) Zhou, X.; Yang, D.; Ma, D. Extremely Low Dark Current, High Responsivity, All-Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 Nm to 1000 Nm. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3* (11), 1570–1576. <https://doi.org/10.1002/adom.201500224>.
- (63) Han, J.; Qi, J.; Zheng, X.; Wang, Y.; Hu, L.; Guo, C.; Wang, Y.; Li, Y.; Ma, D.; Qiao, W.; et al. Low-Bandgap Donor–Acceptor Polymers for Photodetectors with Photoresponsivity from 300 Nm to 1600 Nm. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *5* (1), 159–165. <https://doi.org/10.1039/C6TC05031J>.
- (64) Verstraeten, F.; Gielen, S.; Verstappen, P.; Kesters, J.; Georgitzikis, E.; Raymakers, J.; Cheyns, D.; Malinowski, P.; Daenen, M.; Lutsen, L.; et al. Near-Infrared Organic Photodetectors Based on Bay-Annulated Indigo Showing Broadband Absorption and High Detectivities up to 1.1 Mm. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (43), 11645–11650. <https://doi.org/10.1039/C8TC04164D>.
- (65) Perzon, E.; Zhang, F.; Andersson, M.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. A Conjugated Polymer for Near Infrared Optoelectronic Applications. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (20), 3308–3311. <https://doi.org/10.1002/adma.200700557>.
- (66) Yao, Y.; Liang, Y.; Shrotriya, V.; Xiao, S.; Yu, L.; Yang, Y. Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 3979–3983. <https://doi.org/10.1002/adma.200602670>.
- (67) Shafian, S.; Hwang, H.; Kim, K. Near Infrared Organic Photodetector Utilizing a Double Electron Blocking Layer. *Opt. Express* **2016**, *24* (22), 25308–25316. <https://doi.org/10.1364/OE.24.025308>.
- (68) Yang, D.; Ma, D. Development of Organic Semiconductor Photodetectors: From Mechanism to Applications. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (1). <https://doi.org/10.1002/adom.201800522>.
- (69) Lim, S.-J.; Leem, D.-S.; Park, K.-B.; Kim, K.-S.; Sul, S.; Na, K.; Lee, G. H.; Heo, C.-J.; Lee, K.-H.; Bulliard, X.; et al. Organic-on-Silicon Complementary Metal–Oxide–Semiconductor Colour Image Sensors. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7708. <https://doi.org/10.1038/srep07708>.
- (70) Takada, E.; Fujii, K.; Imai, H.; Okada, H.; Namito, Y.; Nakamura, T. Response of Organic Photodiode Fabricated Directly on Plastic Scintillator to X-Rays. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2015**, *52* (1), 104–108. <https://doi.org/10.1080/00223131.2014.933135>.
- (71) Starkenburg, D. J.; Johns, P. M.; Baciak, J. E.; Nino, J. C.; Xue, J. Thin Film Organic Photodetectors for Indirect X-Ray Detection Demonstrating Low Dose Rate Sensitivity at Low Voltage Operation. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122* (22), 225502. <https://doi.org/10.1063/1.4999759>.
- (72) Rauch, T.; Böberl, M.; Tedde, S. F.; Fürst, J.; Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. Near-Infrared Imaging with Quantum-Dot-Sensitized Organic Photodiodes. *Nat. Photonics* **2009**, *3* (6), 332–336. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.72>.

- (73) Yokota, T.; Zalar, P.; Kaltenbrunner, M.; Jinno, H.; Matsuhisa, N.; Kitanosako, H.; Tachibana, Y.; Yukita, W.; Koizumi, M.; Someya, T. Ultraflexible Organic Photonic Skin. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (4), e1501856. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501856>.
- (74) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. Exciton Diffusion in Organic Semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 1867–1888. <https://doi.org/10.1039/C5EE00925A>.
- (75) Bavel, S. S. van; Sourty, E.; With, G. de; Loos, J. Three-Dimensional Nanoscale Organization of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* **2009**, *9* (2), 507–513. <https://doi.org/10.1021/nl8014022>.
- (76) Obuchovsky, S.; Levin, M.; Levitsky, A.; Frey, G. L. Morphology Visualization of P3HT:Fullerene Blends by Using Subsurface Atomic Layer Deposition. *Org. Electron.* **2017**, *49*, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.050>.
- (77) I. Ku, K.; J. Hyung, J.; B. Jinwoo, L.; Y. Jin, C. Detectivity Analysis for Organic Photodetectors. *Org. Electron.* **2018**, *57*, 89–92.
- (78) Fang, Y.; Armin, A.; Meredith, P.; Huang, J. Accurate Characterization of Next-Generation Thin-Film Photodetectors. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 1–4.
- (79) Thakur, A. K.; Wantz, G.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Hirsch, L. Temperature Dependence of Open-Circuit Voltage and Recombination Processes in Polymer–Fullerene Based Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (8), 2131–2135. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.012>.
- (80) Thakur, A. K.; Baboz, H.; Wantz, G.; Hodgkiss, J.; Hirsch, L. Relation between Charge Carrier Density and Lifetime in Polymer-Fullerene Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (4), 044502. <https://doi.org/10.1063/1.4746787>.
- (81) Dibb, G. F. A.; Jamieson, F. C.; Maurano, A.; Nelson, J.; Durrant, J. R. Limits on the Fill Factor in Organic Photovoltaics: Distinguishing Nongeminate and Geminate Recombination Mechanisms. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (5), 803–808. <https://doi.org/10.1021/jz400140p>.
- (82) Wheeler, S.; Deledalle, F.; Tokmoldin, N.; Kirchartz, T.; Nelson, J.; R. Durrant, J. Influence of Surface Recombination on Charge-Carrier Kinetics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells with Nickel Oxide Interlayers. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *4*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.024020>.
- (83) Sachtler, W. M. H.; Dorgelo, G. J. H.; Holscher, A. A. The Work Function of Gold. *Surf. Sci.* **1966**, *5* (2), 221–229. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90083-5).
- (84) Sommerhalter, Ch.; Matthes, Th. W.; Glatzel, Th.; Jäger-Waldau, A.; Lux-Steiner, M. Ch. High-Sensitivity Quantitative Kelvin Probe Microscopy by Noncontact Ultra-High-Vacuum Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (2), 286–288. <https://doi.org/10.1063/1.124357>.
- (85) Palermo, V.; Palma, M.; Tomović, Z.; Watson, M. D.; Friedlein, R.; Müllen, K.; Samorì, P. Influence of Molecular Order on the Local Work Function of Nanographene Architectures: A Kelvin-Probe Force Microscopy Study. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **2005**, *6* (11), 2371–2375. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500181>.

Chapitre II :

Etude des propriétés physico-chimiques des différents matériaux – Sélection des matériaux à approfondir

Table des matières

Chapitre II Étude des propriétés physico-chimiques des différents matériaux – Sélection des matériaux à approfondir	51
II.1 Aperçu des molécules étudiées.....	51
II.1.1 Choix des molécules synthétisées.....	51
II.1.2 HOMO-LUMO	54
II.2 UV/Vis et microscopie	57
II.3 Travail de sortie	61
II.4 Mobilité des trous.....	62
II.5 Conclusion	63
II.6 Bibliographie.....	63

Chapitre II Étude des propriétés physico-chimiques des différents matériaux – Sélection des matériaux à approfondir

Dans ce chapitre, nous allons décrire les propriétés des différents matériaux qui ont été testés. Tout d'abord, nous expliquerons comment ces matériaux ont été sélectionnés parmi la myriade de possibilités. Nous discuterons ensuite de leurs propriétés pour en arriver à sélectionner quelques matériaux parmi ceux-ci qui feront l'objet d'une étude plus approfondie dans les prochains chapitres.

II.1 Aperçu des molécules étudiées

II.1.1 Choix des molécules synthétisées

II.1.1.a Les petites molécules - Donneurs

Afin de déterminer les matériaux à synthétiser, une étude théorique a été menée par Dr. Katarzyna Brymora de l'ISM à Bordeaux en ce qui concerne les petites molécules¹. Le but de cette étude est de trouver les matériaux possédant la plus faible bande interdite pour déplacer l'absorption dans l'infrarouge mais également la plus grande efficacité d'absorption des photons à cette valeur d'énergie.

La bande interdite est représentée dans le modèle théorique par l'énergie de la première transition énergétique autorisée. C'est une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et ces niveaux correspondent respectivement à la HOMO et la LUMO de la molécule. L'efficacité d'absorption est quantifiée par la force d'oscillateur et dépend du couplage électronique entre la HOMO et la LUMO du matériau.

La structure des molécules recherchées est D- π -A- π -D, D représentant le donneur, A l'accepteur et π l'espaceur π -conjugué. Les calculs réalisés se basent sur le modèle de résonance entre la forme aromatique et la forme quinoïdale de la molécule π -conjuguée (voir exemple à la Figure II-1). Ces deux formes représentent deux extrêmes de la molécule et elles coexistent à tout moment au sein du matériau. Dans le cas de nos matériaux, nous devons considérer 3 états du système. La forme aromatique (neutre, DAD) et deux zwitterions selon que la charge est transférée à partir d'un donneur (D^+A^-D) ou de l'autre (DA^-D^+). Nous ne rentrerons pas dans les détails du modèle mais il permet de quantifier de manière qualitative le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur.

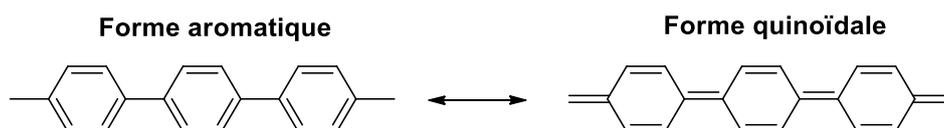


Figure II-1: Représentation des structures de résonance entre la forme aromatique et la forme quinoïdale d'une molécule π -conjuguée.

Parmi les différents groupements étudiés, plusieurs paramètres influencent la bande interdite : le couple D:A, la longueur de la conjugaison et la nature de l'espaceur. En ce qui concerne les groupements accepteurs, nous retenons deux dérivés : le benzobisthiadiazole (BBTD) et le benzodithiophenedione (BDTD). La substitution du BBTD par le BDTD (en couple avec un même donneur) provoque un léger déplacement de l'absorption dans le bleu mais il augmente fortement la probabilité d'absorption. Pour ce qui concerne les donneurs, le cyclopentadithiophène (CPDT) ainsi que ses dérivés silylés (dithienosilole, DTS) et azotés (dithienopyrrole, DTP) ont retenu notre attention par leurs absorptions supérieures à 1000 nm. Dû à un rendement faible lors d'une étape requise à la synthèse du BDTD, ce sont les dérivés de BBTD (-CPDT, -DTS et -DTP) qui ont été synthétisés. Leurs structures sont représentées à la Figure II-2. Ces petites molécules (BBTD-DTS, -CPDT, -DTP ainsi que l'IDT(TCV)₂ et IEICO-4Cl) ont été synthétisées à l'ICGM à Montpellier. Les niveaux d'énergie obtenus par la simulation pour les dérivés de BBTD (-CPDT, -DTS, -DTP) suivent la même tendance que ceux mesurés par voltamétrie cyclique (Tableau II-1).

Tableau II-1: Valeurs des HOMO/LUMO des dérivés du BBTD, par simulation avec la fonctionnelle B3LYP/6-311G(d) et mesurées par voltamétrie cyclique.

	B3LYP/6-311G(d)		Voltamétrie cyclique	
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
BBTD-CPDT	-4,64	-3,58	-4,9	-3,95
BBTD-DTS	-4,7	-3,61	-4,8	-4
BBTD-DTP	-4,59	-3,55	-4,75	-3,95

II.1.1.b Les petites molécules - Accepteurs

A la suite de la synthèse des dérivés à base de BBTD et dû à la synthèse du BDTD donnant un faible rendement final, il a été décidé de s'orienter vers la synthèse de dérivés accepteurs non fullerènes (NFA) afin d'obtenir des matériaux avec une LUMO plus basse que le PC₆₀BM. Pour ces matériaux, le choix n'a pas été orienté par des simulations mais par la littérature existante^{2,3}. Deux molécules ont donc été sélectionnées et synthétisées, le 2,2'-((2Z,2'Z)-(((4,4,9-tris(4-hexylphenyl)-9-(4-pentylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-bdithiophene-2,7-diyl]bis-(4-((2-ethylhexyl)oxy)thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-dichloro-3-oxo-2,3-di-hydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (IEICO-4Cl) et l'indaceneodithiophene tricyanovinylene (IDT(TCV)₂) en tant qu'accepteurs car leurs LUMO sont de -4,23 eV² et -4,18 eV³ respectivement. Ces matériaux ont été synthétisés car ils possèdent des LUMO plus basses que le PC₆₀BM (-3,8 eV). Leurs niveaux d'énergies sont adaptés pour les petites molécules citées au point II.1.1.a. La Figure II-2 montre les structures chimiques de ces deux matériaux.

II.1.1.c Les polymères

Afin de faire le choix des polymères à synthétiser, les propriétés d'absorption de ceux-ci sont simulées pour un nombre croissant d'unités monomères ($n = 1$ à 5). Ces propriétés sont ensuite extrapolées pour un nombre n tendant vers l'infini. Tout comme pour les petites molécules, les énergies de transitions HOMO-LUMO et les forces d'oscillateur de plusieurs polymères ont été calculées. Différents copolymères ont donc été simulés. Parmi ceux qui ont été sélectionnés, le groupement DTS est utilisé comme monomère donneur. Ce groupement donneur est associé à différents monomères ayant un caractère accepteur afin de réduire l'énergie d'absorption et déplacer l'absorption dans l'infrarouge. Les groupements sélectionnés sont le dicetopyrrolopyrrole (DPP), le diazapentalène (DAP), le thienoisindigo (TII) et le benzodifurandione oligo(*p*-phenylene vinylene) (BDOPV) (Figure II-2).

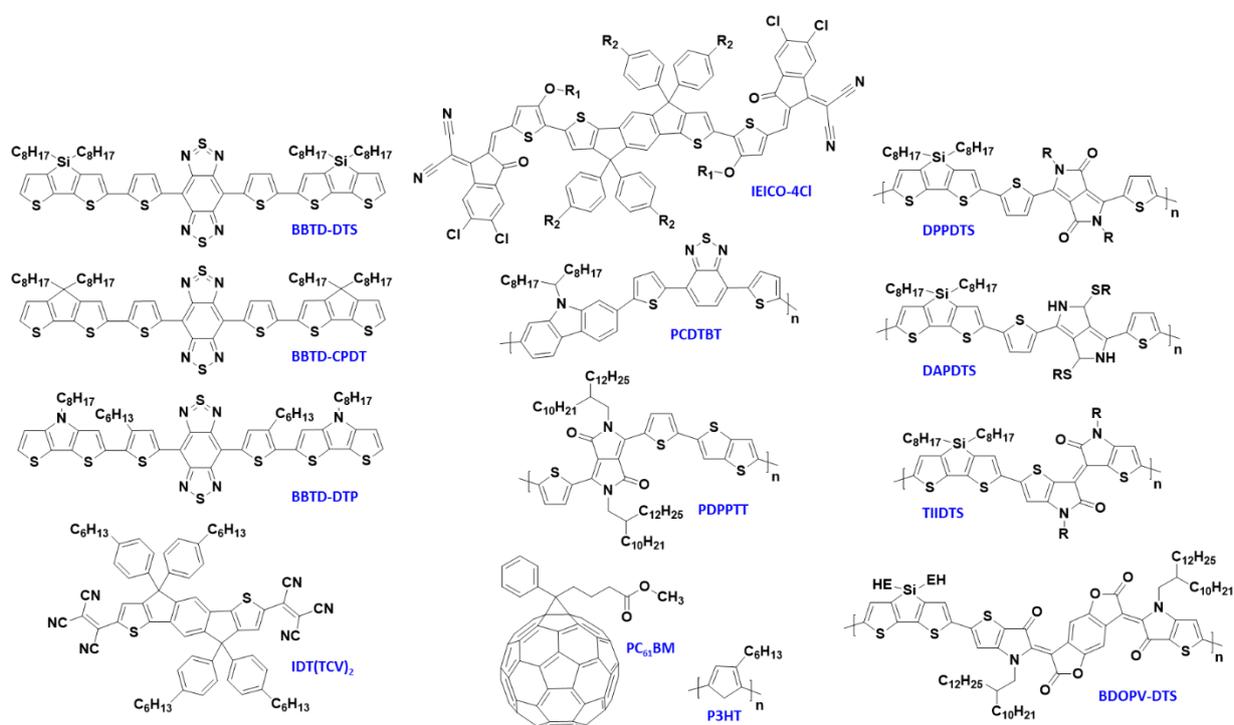


Figure II-2: Structures chimiques des différents matériaux synthétisés et/ou utilisés au cours de ces travaux de thèse.

Les polymères (DPPDTS, DAPDTS, TIIDTS et BDOPV-DTS) ont été synthétisés à l'IPREM à Pau. Nous avons également utilisé plusieurs matériaux commerciaux dont le PC₆₀BM qui est le principal matériau utilisé en tant qu'accepteur d'électrons au sein de la couche active. Les quantités de matériau synthétisées sont indiquées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2: Quantités reçues pour chacun des matériaux synthétisés pendant la durée du projet.

	DPPDTS-C16	DPPDTS-C12	DPPDTS-EH	DAPDTS	TIIDTS	BDOPV-DTS	BBTD-CPDT	BBTD-DTS	BBTD-DTP	IEICO-4Cl	IDT(TCV)2
Quantité (mg)	250	140	100+300	250	100	160+50	100	150	200	200	200

En se basant sur les précédents travaux réalisés dans notre équipe sur les photodétecteurs organiques, nous avons utilisé le PCDTBT comme photodétecteur de référence dans le visible. Nous avons également pu développer des photodétecteurs infra-rouge avec le PDPPTT. Ce polymère est déjà utilisé dans la littérature en tant que cellules solaires avec une efficacité de conversion supérieure à 9%⁴ et l'architecture a été développée afin d'améliorer les performances en tant que photodétecteurs.

II.1.2 HOMO-LUMO

Maintenant que les matériaux ont été sélectionnés et synthétisés, nous pouvons regarder leur structure électronique et plus généralement à la HOMO et la LUMO de ces matériaux. Ces niveaux sont importants car ils conditionnent le transfert de l'électron (ou du trou) nécessaire à la dissociation de l'exciton (voir Figure I-3 du Chapitre 1). Ils déterminent également les propriétés d'absorption de ces matériaux. En effet, la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO correspond à la bande interdite du matériau et correspond à l'énergie minimum des photons pouvant être absorbés (si nous ne tenons pas compte de l'absorption à transfert de charge). Les matériaux utilisés au sein du dispositif tels que les électrodes ou les couches interfaciales sont également choisis en fonction de ces valeurs.

La mesure de ces niveaux a été réalisée par nos collaborateurs par voltamétrie cyclique et permet l'obtention du gap électronique du matériau. Cette dernière consiste à balayer en tension un film du matériau et d'en mesurer le courant résultant par rapport à une électrode de référence. A partir de cette mesure, nous pouvons extraire le potentiel d'oxydation et de réduction du matériau. L'oxydation (réduction) correspond à l'extraction (collection) d'un électron i.e. le potentiel d'ionisation (affinité électronique), et est assimilé à la HOMO (LUMO). La résolution des niveaux d'énergie à partir de cette technique est d'une centaine de meV⁵. Un exemple de graphe de voltamétrie cyclique est représenté à la Figure II-3 pour plusieurs petites molécules.

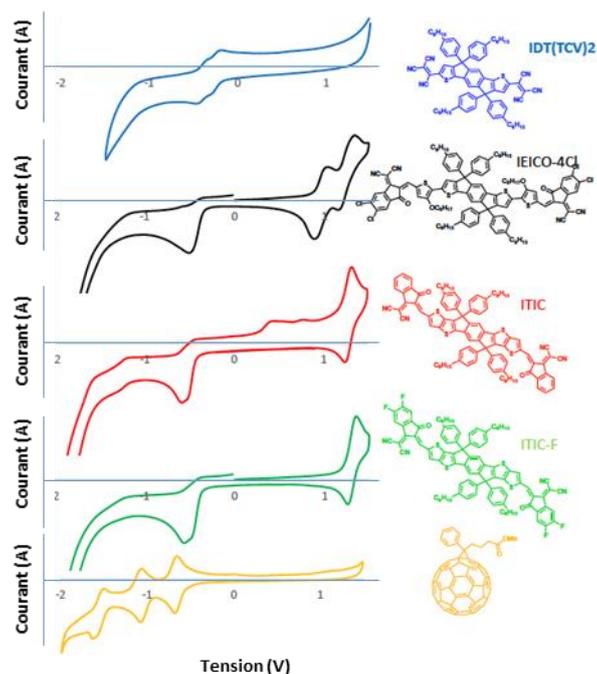


Figure II-3: Spectre de voltamétrie cyclique de différentes petites molécules et du PC₆₀BM.

Une autre méthode afin de déterminer les niveaux d'énergie des matériaux est la spectroscopie à photoélectron ultraviolet (UPS) couplée à la spectroscopie de photoémission inversée (IPES). Cette technique permet également la mesure du gap électronique du matériau. L'UPS permet de déterminer la HOMO tandis que l'IPES permet la mesure de la LUMO. La résolution des niveaux d'énergie de l'UPS (environ 150 meV^{6,7}) est comparable avec la voltamétrie cyclique. La résolution est plus faible avec l'IPES (environ 500 meV⁶) car la probabilité d'occupation de la LUMO par un électron est faible.

La voltamétrie cyclique peut être utilisée pour obtenir les niveaux d'énergie à partir d'un matériau en solution ou sous forme de film tandis que l'UPS/IPES est effectuée uniquement à partir de films de matériau. L'UPS/IPES est une mesure de surface. Il est donc important de tenir compte du vieillissement du film et donc ces conditions de stockage avant la mesure. Dans notre cas, les échantillons ont été stockés à l'air dans une boîte à l'abri de la lumière.

II.1.2.a Donneur d'électrons

La synthèse des dérivés BBTD (-CPDT, -DTS et -DTP) (petites molécules) et DPPDTS-C16, -C12, -EH, DAPDTS, TIIDTS (polymères) a été réalisée dans le but d'obtenir des matériaux donneurs d'électrons. Le choix de l'accepteur pour ces matériaux a été le PC₆₀BM. Les mesures réalisées par voltamétrie cyclique sont représentées à la Figure II-4. Pour les petites molécules, la mesure est effectuée dans une solution 10⁻³ M dans le tétrahydrofurane (THF) et le sel utilisé est le Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) avec une concentration de 10⁻¹ M. Le même sel est utilisé pour les polymères mais cette fois la mesure est effectuée à partir d'un film du matériau dans l'acétonitrile (CH₃CN).

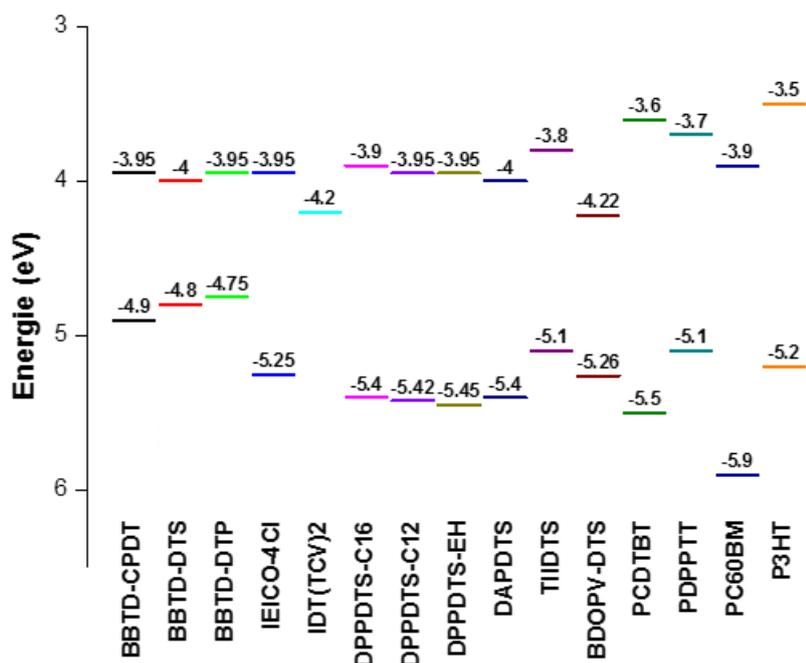


Figure II-4: Représentation des niveaux énergétiques des différents matériaux utilisés. Niveaux d'énergies du PDPPTT⁴, PCDTBT⁸, P3HT⁹. Niveaux d'énergies mesurés par voltamétrie cyclique.

En regardant les niveaux d'énergie ci-dessus, nous voyons que la LUMO du PC₆₀BM est trop élevée pour la plupart de ces matériaux, ce qui peut expliquer que certains des couples étudiés n'ont pas fonctionné. Des mesures d'UPS/IPES ont été réalisées à Berlin par Patrick Amsalem et Norbert Koch sur les dérivés de DPPDTS-R et sur BBTD-DTS sous forme de films ainsi que sur le PC₆₀BM (Figure II-5).

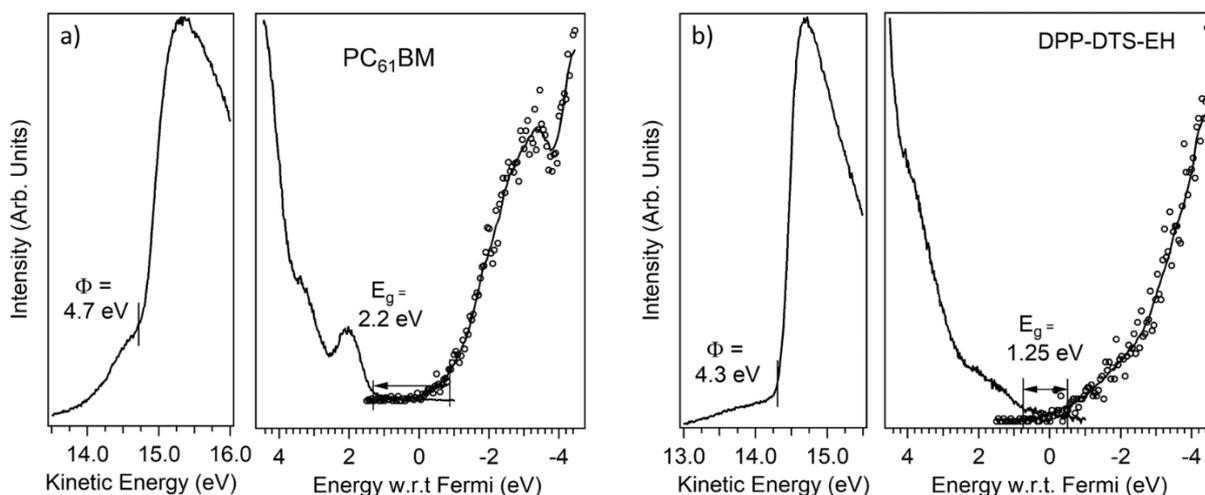


Figure II-5: Spectre UPS/IPES du PC₆₁BM (a) et du DPPDTS-EH (b).

Une augmentation de la LUMO a été mesurée pour ces matériaux, ce qui les rend compatibles avec le PC₆₀BM (Figure II-6).

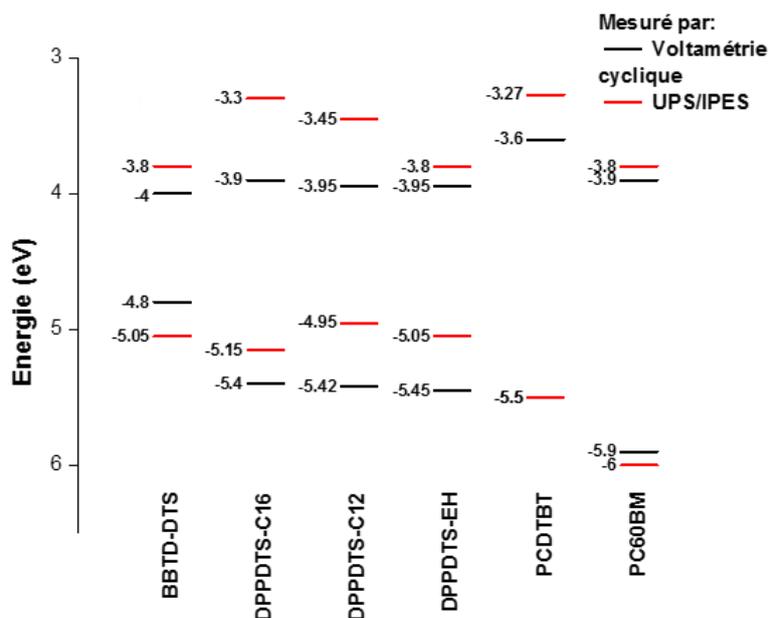


Figure II-6: Représentation des niveaux énergétiques de BBTD-DTS, DPPDTS-C16, -C12 et -EH, PCDTBT et PC₆₀BM par voltamétrie cyclique (en noir) et par UPS/IPES (en rouge).

II.1.2.b Accepteur d'électrons

Dans le cas de IEICO-4Cl, IDT(TCV)₂ et BDOPV-DTS, ce sont des accepteurs qui étaient visés. Nous observons bien la stabilisation de la LUMO dans le cas de IDT(TCV)₂ et de BDOPV-DTS par rapport aux dérivés donneurs d'électrons.

Nous observons une excellente correspondance entre les niveaux d'énergie du BDOPV-DTS et les dérivés de BBTD-R. Ces couples ont également été testés et feront l'objet d'une discussion dans ce manuscrit.

Contrairement à la valeur de la LUMO de IEICO-4Cl de -4,23 eV reportée dans la littérature², la LUMO du IEICO-4Cl n'a pas été stabilisée (-3,95 eV). Il sera donc utilisé en tant que donneur, par exemple, en couple avec le IDT(TCV)₂ ou le PC₆₀BM.

II.2 UV/Vis et microscopie

Le premier prérequis pour l'utilisation de ces matériaux pour la photodétection infra-rouge est qu'ils absorbent dans l'infra-rouge. A la Figure II-7, nous pouvons observer les spectres d'absorbance normalisés pour tous ces matériaux.

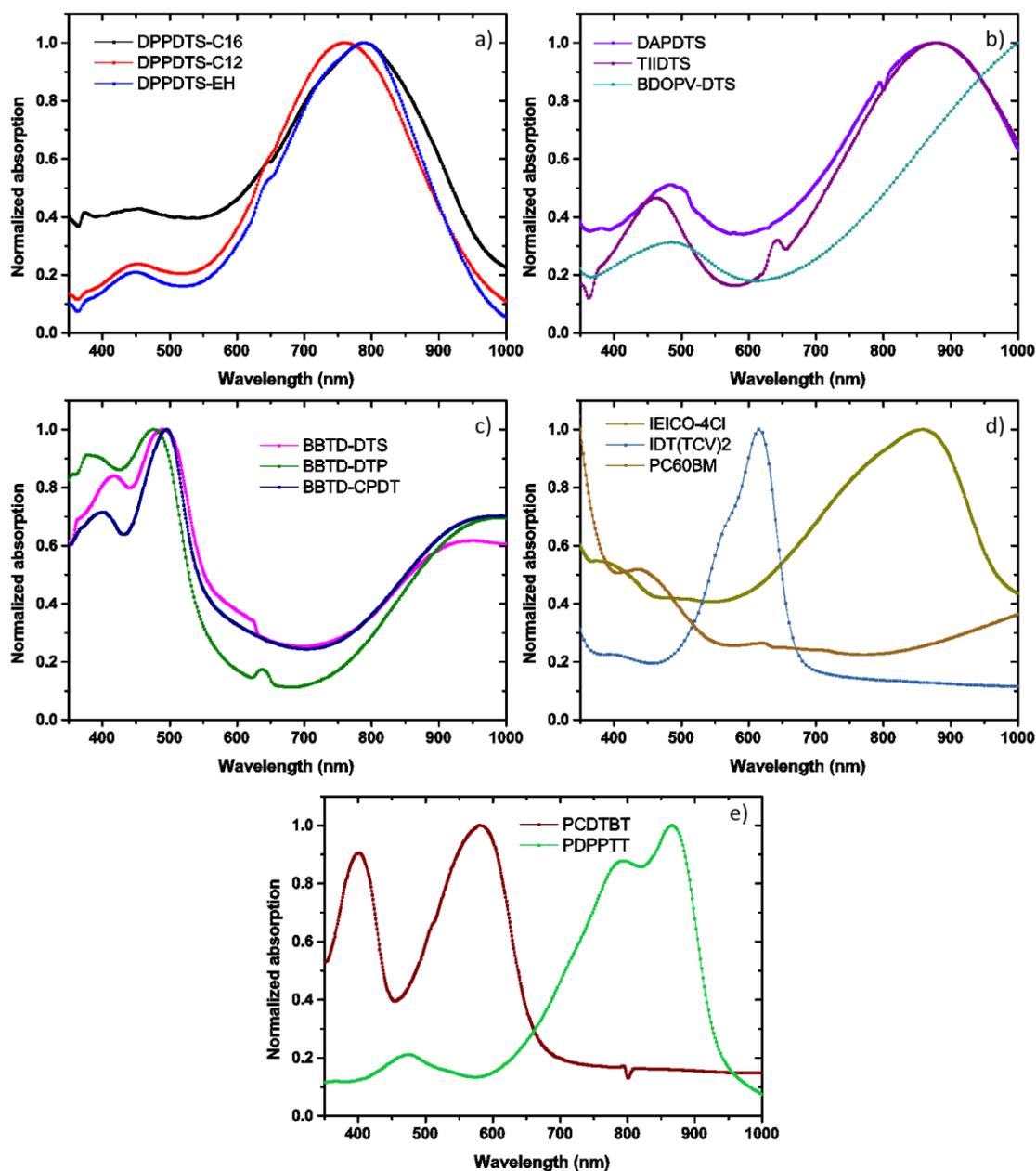


Figure II-7: Spectre d'absorbance UV/Visible sous forme de films. a) Polymères dérivés du DPPDTS b) Autres polymères du projet c) Petites molécules dérivées du BBT-D d) Matériaux utilisés en tant qu'accepteurs d'électrons dans la couche active e) Polymères commerciaux ayant servi de références.

Les spectres présentés Figure II-7(a), montrent que le DPPDTS-C12 a un pic d'absorption à 760 nm contrairement aux DPPDTS-C16 et -EH qui ont tous les deux un pic d'absorption à 790 nm. En effet, les chaînes latérales ont un effet sur l'empilement moléculaire et la morphologie du polymère¹⁰ ce qui provoque le déplacement de l'absorption dans l'infrarouge quand les chaînes latérales sont plus longues ou ramifiées. L'absorption est déplacée encore plus loin dans l'infrarouge pour TIIDTS et DAPDTS dont l'accepteur au sein du polymère est substitué.

Ils ont un pic d'absorption à 880 nm (Figure II-7(b)). Le BDOPV-DTS absorbe le plus loin dans l'infrarouge avec un pic à 1090 nm comme nous pouvons le voir à la Figure II-8.

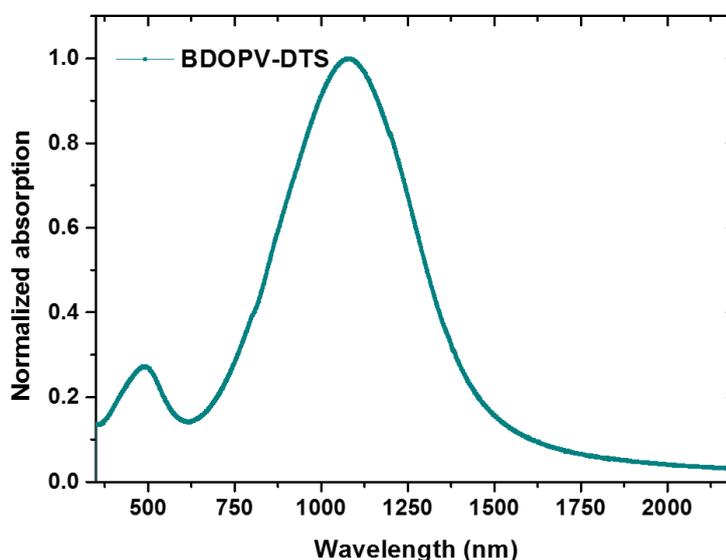


Figure II-8: Spectre d'absorbance UV/Visible sous forme de film de BDOPV-DTS. Mesure réalisée à l'IPREM par Dr Wissem Khelifi.

En ce qui concerne la série des petites molécules à base de BBTD (Figure II-7(c)), la substitution du groupement DTS par DTP ou CPDT déplace le pic d'absorption de 950 nm pour DTS à 1000 nm pour les deux autres. Le IEICO-4Cl dont le spectre est représenté à la Figure II-7(d) possède un pic d'absorption à 860 nm. L'utilisation de ce matériau en tant qu'accepteur est intéressante car elle permet l'absorption de la lumière infrarouge par les deux matériaux présents dans la couche active.

Toute la gamme de longueurs d'ondes mentionnée ci-dessus pour ces matériaux correspond au proche infrarouge. Néanmoins, deux des matériaux utilisés n'absorbent pas dans l'infrarouge, ce sont le PC₆₀BM et le IDT(TCV)₂. En effet, IDT(TCV)₂ a un pic d'absorption à 615 nm, ce qui est cohérent avec l'énergie de la bande interdite de ce matériau. Le PC₆₀BM absorbe encore à plus faible longueur d'onde avec un pic à 450 nm.

Les derniers matériaux représentés dans la Figure II-7(e) sont le PCDTBT et le PDPPTT. Ce sont tous les deux des matériaux commerciaux. Le PCDTBT a été utilisé pour les photodétecteurs de référence dans le vert avec un pic d'absorption à 580 nm. C'est ce matériau, optimisé au cours d'un projet antérieur, qui nous a servi de modèle afin de réaliser la calibration des mesures et la fabrication des photodétecteurs pour le proche infrarouge. Le PDPPTT a également été testé et optimisé. Cette optimisation fait l'objet d'un chapitre de ce manuscrit. Les photodétecteurs à base de PDPPTT peuvent désormais servir de référence dans l'infrarouge avec un pic d'absorption à 865 nm.

Les spectres d'absorbance représentés ci-dessus sont normalisés afin de pouvoir comparer plus facilement les propriétés d'absorption de ces matériaux. Dans les spectres bruts, l'intensité d'absorption est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche absorbante et à la force d'oscillateur. Cette dernière est d'autant plus élevée quand le recouvrement des orbitales concernées par la transition électronique augmente. L'intensité d'absorption dépend de paramètres tels que le solvant utilisé, le matériau sur lequel est déposé la couche, la concentration en solution, la vitesse de rotation du spin-coater,...

Dans le cas des photodétecteurs, des épaisseurs aux alentours de 300 nm ont été optimisées avec la référence de PCDTBT pour réduire le courant d'obscurité tout en gardant une bonne sensibilité. En effet, pour des cellules solaires en architecture inverse, nous observons une diminution du J_{SC} lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. Ceci peut être dû à une augmentation des recombinaisons de charges au sein de la couche active¹¹. En effet, lorsque l'épaisseur augmente, le temps moyen nécessaire aux charges pour atteindre une électrode augmente également et les charges ont donc une plus grande probabilité de se recombinaison. Donc malgré une amélioration de l'absorption de la couche active, les performances finales sont réduites.

Pour atteindre des épaisseurs suffisamment élevées avec les matériaux du projet, nous avons dû utiliser des concentrations élevées en combinaison avec des faibles vitesses de rotation de la tournette. Prenons le cas du DPPDTS-EH. Il faut être à une concentration de 20mg/ml en polymère et une vitesse de 800 rpm (rotation par minute) à la tournette pour obtenir des films de 250 nm d'épaisseur. Malgré cela, nous observons des impuretés à la surface (Figure II-9), probablement dues à la formation d'agrégats car nous sommes à la limite de solubilité du polymère.

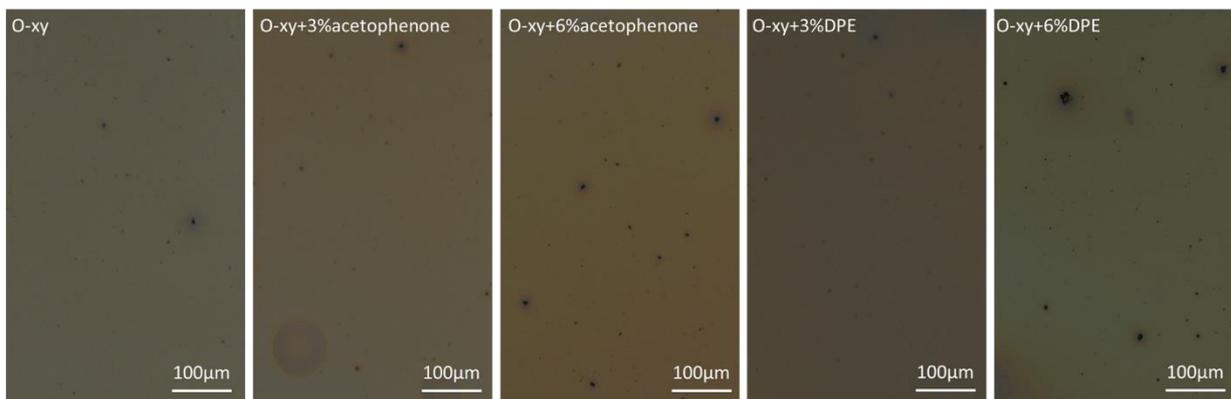


Figure II-9: Image de microscopie optique d'un film à base de DPPDTS-EH:PC₆₀BM avec un ratio 1:1 et une concentration de 20mg/ml en DPPDTS-EH avec différents additifs et différentes concentrations de ceux-ci.

D'autres images de microscopie optique pour différents matériaux montrent les difficultés rencontrées afin d'obtenir des films de bonne qualité (Figure II-10). Nous observons des

problèmes de solubilité nous empêchant d'atteindre des épaisseurs suffisantes de la couche active tout en gardant une bonne qualité du film.

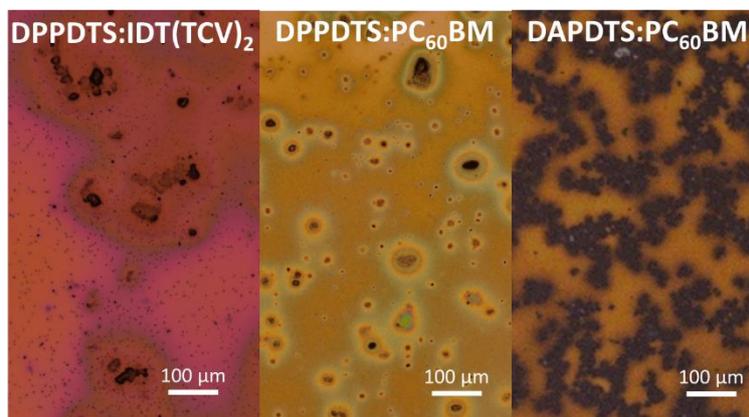


Figure II-10: Image de microscopie optique de films à base de différents matériaux.

Il n'est toutefois pas envisageable de filtrer la solution au préalable car la quantité de matériau perdue lors de la filtration serait trop élevée en comparaison des quantités reçues (Tableau II-2).

II.3 Travail de sortie

Le travail de sortie (différence entre l'énergie de Fermi et l'énergie du vide) est un paramètre important de ces matériaux. En effet, il a une influence sur la présence d'un contact ohmique : interface entre un semi-conducteur et un métal, possédant une faible résistance et permettant la conduction des charges et possédant une relation linéaire entre le courant et la tension.

Tableau II-3: Travaux de sortie des différents matériaux mesurés à l'aide d'une sonde de Kelvin.

Travail de sortie (eV)					
	Mesure	Erreur		Mesure	Erreur
DPPDTS-C16	4,74	0,01	BBTD-CPDT	4,51	0,01
DPPDTS-C12	4,8	0,01	BBTD-DTS	4,46	0,01
DPPDTS-EH	4,82	0,01	BBTD-DTP	4,64	0,01
DAPDTS	4,59	0,01	IEICO-4Cl	/	
TIIDTS	4,46	0,01	IDT(TCV)2	/	
BDOPV-DTS	/				

Si nous comparons les valeurs de travaux de sortie du Tableau II-3 avec les valeurs des bandes interdites représentées à la Figure II-4, nous voyons que la plupart des matériaux étudiés possèdent un niveau de Fermi situé à équidistance entre la HOMO et la LUMO. Uniquement

dans le cas du BBTD-DTP, nous obtenons un niveau de Fermi proche de sa HOMO. Ce comportement indique la présence d'un dopage p (incontrôlé) du matériau.

II.4 Mobilité des trous et des électrons

Dans les Tableau II-4 ci-dessous sont répertoriées les valeurs de mobilité de trous pour chaque matériau ainsi que la mobilité des électrons pour ceux étant utilisés en tant qu'accepteur. Dans le cas où aucune valeur n'est indiquée, les mobilités mesurées sont inférieures à 1.10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Elles ne peuvent pas être prises en compte car le modèle utilisé pour le calcul de la mobilité n'est plus valide.

Tableau II-4: Mobilités des trous des différents matériaux mesurées en transistor.

Mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)					
	Mesure	Erreur		Mesure	Erreur
DPPDTS-C16	0,00008	0,00005	BBTD-CPDT	/	
DPPDTS-C12	0,0025	0,0003	BBTD-DTS	0,00009	0,00001
DPPDTS-EH	0,00038	0,00004	BBTD-DTP	/	
DAPDTS	0,00002	0,00001	IEICO-4Cl	0,00008	/
TIIDTS	/		IDT(TCV)2	0,0011	/
BDOPV-DTS	0,00059	0,00006			

Tableau II-5: Mobilités des électrons des matériaux utilisés en tant qu'accepteurs au sein de la couche active.

Mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)		
	Mesure	Erreur
BDOPV-DTS	0,00002	0,00001
IDT(TCV)2	0,000007	0,000002

Pour les autres matériaux, les valeurs de mobilité varient sur 3 ordres de grandeur et la plus élevée est obtenue pour le DPPDTS-C12 avec une valeur de $2,5.10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V.s}$. La mobilité est un paramètre qui influence énormément les performances et peut devenir un facteur limitant la collection des charges si elle devient trop faible. Comme nous l'avons expliqué plus haut, si l'épaisseur augmente nous augmentons l'absorption mais également les recombinaisons au sein de la couche active¹¹. Si nous prenons le cas d'un matériau à faible mobilité de charges, les performances diminueront plus rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur. Nous ne pourrions donc pas absorber la lumière de manière efficace. De plus, la probabilité de dissociation de l'exciton diminue pour de faibles valeurs de mobilité¹² même si nous pouvons limiter les recombinaisons en appliquant un champ électrique. La fréquence de coupure, qui est la fréquence à laquelle le signal d'un photodétecteur diminue de 3 dB par rapport à sa valeur à l'état stationnaire, est également influencée par la mobilité. En effet, elle détermine le temps de réponse du photodétecteur sous un régime sinusoïdal.

La mobilité des charges est influencée par la direction de propagation des charges (transistors ou diodes) i.e. l'organisation moléculaire au sein de la couche active (la diffusion des charges est inversement proportionnelle à la distance entre les molécules et requiert un recouvrement entre les différentes orbitales moléculaires).

II.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'une grande variété de matériaux a été étudiée au cours de ces travaux de thèse. Les propriétés optoélectroniques de ces matériaux sont différentes mais ils ont presque tous en commun une absorption dans l'infrarouge.

Le premier paramètre nous permettant de sélectionner un matériau par rapport à un autre est sa facilité de mise en œuvre. De ce point de vue, le DPPDTS-C16 avec ses chaînes latérales plus longues montre une solubilité plus faible et la qualité des films obtenus est médiocre avec la présence d'énormément d'agrégats empêchant l'obtention d'un courant d'obscurité faible. Le DAPDTS montre également des problèmes de solubilité. Les matériaux possédant une faible valeur de mobilité de trous (TIIDTS, BBT-DTP et BBT-CPDT) ont également été écartés. Finalement, la quantité de matériau reçue et les perspectives de synthèse de matériau additionnel ont été prises en compte dans le choix des matériaux à approfondir.

C'est ainsi que le DPPDTS-EH a été choisi. Il possède une valeur de mobilité intermédiaire pour un pic d'absorption à 790 nm et un pied de bande d'absorption proche de 1000 nm. Nous sommes à la limite basse du proche infrarouge mais nous restons dans le cahier des charges du projet (> 850 nm).

Nous discuterons également du BDOPV-DTS qui possède une mobilité proche du DPPDTS-EH pour un pic d'absorption à 1090 nm. L'utilisation de ce matériau en association avec du BBT-DTS montre des résultats prometteurs.

II.6 Bibliographie

- (1) Brymora, K.; Ducasse, L.; Delaure, A.; Hirsch, L.; Jarrosson, T.; Niebel, C.; Serein-Spirau, F.; Peresutti, R.; Dautel, O.; Castet, F. Computational Design of Quadrupolar Donor-Acceptor-Donor Molecules with near-Infrared Light-Harvesting Capabilities. *Dyes Pigments* **2018**, *149*, 882–892. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.003>.
- (2) Cui, Y.; Yang, C.; Yao, H.; Zhu, J.; Wang, Y.; Jia, G.; Gao, F.; Hou, J. Efficient Semitransparent Organic Solar Cells with Tunable Color Enabled by an Ultralow-Bandgap Nonfullerene Acceptor. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (43), 1703080. <https://doi.org/10.1002/adma.201703080>.
- (3) Ko, E. Y.; Park, G. E.; Lee, J. H.; Kim, H. J.; Lee, D. H.; Ahn, H.; Uddin, M. A.; Woo, H. Y.; Cho, M. J.; Choi, D. H. Excellent Long-Term Stability of Power Conversion Efficiency in Non-Fullerene-Based Polymer Solar Cells Bearing Tricyanovinylene-Functionalized n-Type Small Molecules. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (10), 8838–8847. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15707>.
- (4) Choi, H.; Ko, S.-J.; Kim, T.; Morin, P.-O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit

- Current Density and High Fill Factor. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (21), 3318–3324. <https://doi.org/10.1002/adma.201501132>.
- (5) Sworakowski, J. How Accurate Are Energies of HOMO and LUMO Levels in Small-Molecule Organic Semiconductors Determined from Cyclic Voltammetry or Optical Spectroscopy? *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.013>.
- (6) Schwieger, T.; Knupfer, M.; Gao, W.; Kahn, A. Direct and Inverse Photoemission Spectroscopy Studies of Potassium Intercalated Films of Two Organic Semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (3), 500–502. <https://doi.org/10.1063/1.1595151>.
- (7) Häming, M.; Ziroff, J.; Salomon, E.; Seitz, O.; Cahen, D.; Kahn, A.; Schöll, A.; Reinert, F.; Umbach, E. Electronic Band Structure and Ensemble Effect in Monolayers of Linear Molecules Investigated by Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (15), 155418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155418>.
- (8) Hou, J.; Guo, X. *Active Layer Materials for Organic Solar Cells*; 2013; Vol. 128. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4823-4_2.
- (9) Wu, J.; Yue, G.; Xiao, Y.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Tang, Q.; Huang, Y.; Fan, L.-Q.; Yin, S.; et al. An Ultraviolet Responsive Hybrid Solar Cell Based on Titania/Poly(3-Hexylthiophene). *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1283. <https://doi.org/10.1038/srep01283>.
- (10) Qi, J.; Qiao, W.; Wang, Z. Y. Advances in Organic Near-Infrared Materials and Emerging Applications. *Chem. Rec. N. Y. N* **2016**, *16* (3), 1531–1548. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600013>.
- (11) Brus, V. V.; Lee, H. K.; Proctor, C. M.; Ford, M.; Liu, X.; Burgers, M. A.; Lee, J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. Balance Between Light Absorption and Recombination Losses in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells with Normal or Inverted Structures. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (29), 1801807. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801807>.
- (12) Mandoc, M. M.; Koster, L. J. A.; Blom, P. W. M. Optimum Charge Carrier Mobility in Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (13), 133504. <https://doi.org/10.1063/1.2711534>.

Chapitre III :

Optimisation de photodétecteurs pour le proche infrarouge à base de DPPDTS-EH

Table des matières

Chapitre III Optimisation de photodétecteurs pour le proche infrarouge à base de DPPDTS-EH.....	69
III.1 Point de départ.....	69
III.1.1 Protocole de fabrication des photodétecteurs de référence	69
III.1.2 Bancs de mesures.....	70
III.2 Optimisation au préalable – Le DPPDTS-C16	73
III.2.1 La vitesse de rotation du spin-coater.....	73
III.2.2 La concentration en solution	73
III.2.3 Le rôle de l’additif.....	75
III.2.4 Caractérisation des photodétecteurs.....	76
III.3 Le DPPDTS-EH	77
III.3.1 Comparaison avec le DPPDTS-C16	77
III.3.2 Nouveau batch de DPPDTS-EH.....	79
III.4 Etude des performances.....	81
III.4.1 Modification du ratio D:A.....	81
III.4.2 Rôle des additifs	86
III.4.3 Impact des couches interfaciales	95
III.5 Le phénomène de gain	100
III.6 Conclusion	101
III.7 Bibliographie.....	102

Chapitre III Optimisation de photodétecteurs pour le proche infrarouge à base de DPPDTS-EH

Dans ce chapitre, nous allons montrer toutes les étapes d'optimisation qui ont dû être réalisées afin d'obtenir des photodétecteurs performants dans l'infrarouge à une longueur d'onde d'excitation de 850 nm ou 940 nm. Nous commençons par détailler le protocole initial développé au préalable ainsi que les modifications qui ont été nécessaires afin d'adapter ces mesures à l'infrarouge.

III.1 Point de départ

III.1.1 Protocole de fabrication des photodétecteurs de référence

Comme déjà mentionné précédemment, ce projet fait suite à une thèse CIFRE sur les photodétecteurs fonctionnant dans le visible. Cette dernière a permis l'obtention de photodétecteurs de référence à base de PCDTBT et donc également d'un protocole de fabrication établi. C'est ce protocole qui a été utilisé au début pour les matériaux mentionnés au chapitre précédent.

La première étape est le nettoyage des substrats de verre/ITO. Cette étape consiste à mettre les substrats dans différents solvants (dans l'ordre : acétone, éthanol et isopropanol) et de les passer dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Une dernière étape de nettoyage consiste à exposer ces échantillons à de l'UV/Ozone qui permet non seulement d'éliminer les dernières traces de produits carbonés¹ mais aussi de rendre la surface hydrophile en perspective du premier dépôt de matériau. Ce dépôt s'effectue au biais d'une solution aqueuse du polymère (PEIE 0,45 w%) et est suivi d'un recuit à 100°C pour évaporer l'eau.

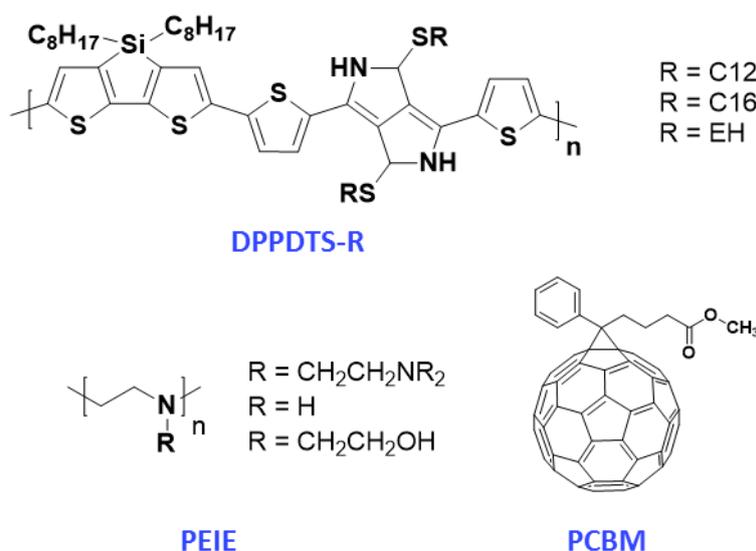


Figure III-1: Structure chimique des matériaux utilisés dans l'optimisation réalisée dans ce chapitre.

Nous travaillons en architecture inverse plutôt que directe (inversion du sens du courant) car celle-ci est plus stable même sans encapsulation^{2,3}. En effet, l'utilisation de métaux à faible travaux de sortie en architecture directe provoque des problèmes de stabilité. Ces matériaux ne sont pas très stables dû à leur sensibilité à l'air et à l'humidité^{4,5}. De plus, il a été observé que l'air et l'humidité diffusent principalement via l'électrode supérieure jusqu'à l'ITO⁴.

Pour construire une structure inverse, il est nécessaire que l'électrode inférieure possède un travail de sortie plus faible que l'électrode supérieure. Il faut donc réduire le travail de sortie de l'ITO. Nous avons montré précédemment que le travail de sortie de l'ITO diminue de 5,1 eV à 4,12 eV lorsqu'une couche de PEIE 0,45w% est déposée par-dessus⁶. Les travaux de sortie de l'ITO recouvert par différentes couches interfaciales sont répertoriés au Tableau III-2 de la page 95. C'est avec le PEIE 0,45w% que nous avons commencé l'optimisation des cellules contenant du DPPDTS-C16 (voir Figure III-1) car celui-ci a déjà fait l'objet d'une optimisation pour des photodétecteurs à base de PCDTBT⁶.

Ensuite, la couche active de PCDTBT:PC₆₀BM est également déposée par spin-coating en boîte à gants à partir d'une solution dans l'o-dichlorobenzène (ODCB) avec un ratio en masse de 1:3,5. La vitesse de rotation est de 800 rpm pendant 3 minutes pour aider le solvant à s'évaporer. A la fin du dépôt, un film d'environ 300 nm est obtenu (après optimisation des photodétecteurs).

Finalement, l'électrode supérieure est déposée à l'air par sérigraphie à partir d'une encre conductrice contenant 5w% de PEDOT:PSS⁷ de chez Sigma Aldrich. Dans la plupart des cas, le PEDOT:PSS est utilisé comme couche de transport de trous⁸ mais en jouant sur la formulation il est possible de déposer des couches plus épaisses (quelques μm) par sérigraphie de façon à pouvoir utiliser ce matériau comme électrode imprimée sans métal⁹⁻¹¹. Cette électrode est stable à l'air et à la lumière¹². Pour les photodétecteurs de référence à base de PCDTBT, une étude de stabilité réalisée montre une stabilité supérieure à 10000 heures lorsque l'échantillon est gardé sous flux d'azote^{6,13} mais cette durée est réduite à une vingtaine de minutes lorsque l'échantillon est exposé à l'air et à une lumière verte de 1 mW/cm². Toutefois, le vieillissement observé n'est pas dû au PEDOT:PSS¹³ donc nous pouvons garder cette électrode pour l'étude qui suit.

Finalement, un recuit de 10 minutes à 100°C permet d'évaporer le solvant résiduel de façon à densifier la couche de PEDOT:PSS pour la rendre conductrice. Les masques de sérigraphie utilisés pour le dépôt du PEDOT:PSS définissent une surface active de 2,75 mm².

III.1.2 Bancs de mesures

La mesure la plus importante lors de la caractérisation des photodétecteurs est la mesure du courant en fonction de la tension, aussi bien dans le noir que sous illumination. Nous utilisons une diode électroluminescente (LED) "monochromatique" pour l'excitation. Comme nous le

détaillerons par la suite, il est nécessaire de calibrer la LED d'excitation de façon à régler l'éclairement. Chaque banc de mesure a une LED spécifique que j'ai calibré.

Pour les besoins spécifiques de cette thèse, il a été nécessaire de construire et de calibrer un nouveau banc de mesures adapté aux matériaux absorbant dans l'infrarouge. Nous avons donc décidé d'utiliser deux longueurs d'ondes différentes, 850 nm et 940 nm. Les spectres d'émissions de ces LEDs sont représentés à la Figure III-2.

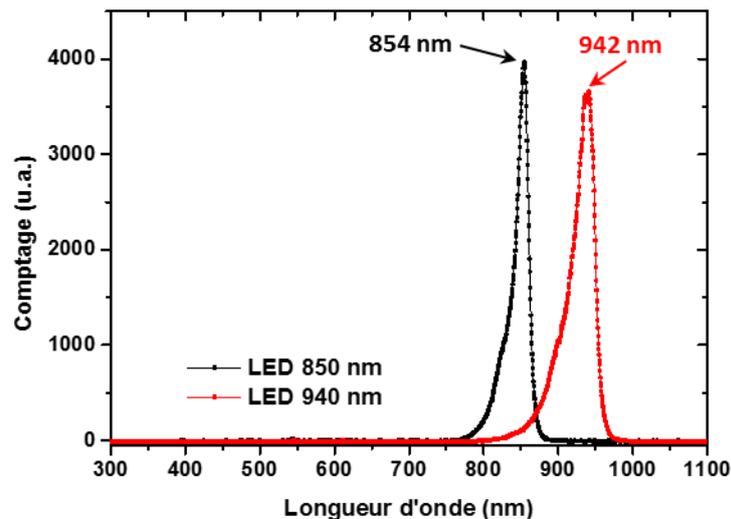


Figure III-2: Spectre d'émission des LEDs à 850 et 940 nm.

Les résultats obtenus dépendent de l'irradiance de la LED, il est donc nécessaire de commencer par calibrer la puissance de cette LED en fonction du courant appliqué. La puissance incidente est dépendante de l'angle solide d'illumination (Ω). Ce dernier est défini par la relation suivante :

$$\Omega \approx \frac{S}{d^2} \approx \frac{\pi(\varphi/2)^2}{(d)^2} \quad \text{Equation 1}$$

Avec d le rayon de la sphère qui correspond à la distance entre la LED et le détecteur. La puissance mesurée est donc inversement proportionnelle à d^2 . S est la surface éclairée, un cercle de diamètre φ . Plus φ sera faible, moins il y aura de photons atteignant le détecteur. Cette approximation de l'angle solide est valide uniquement quand $d \gg \varphi$, nous devons donc vérifier que cette formule est applicable dans notre cas.

Pour la calibration des bancs de mesures, nous avons utilisé une sphère d'intégration *Labsphere* calibrée. La surface intérieure de cette sphère est réfléchissante. Lorsqu'un faisceau lumineux entre dans cette sphère, il est réfléchi et diffusé dans toute la sphère. Un photodétecteur au silicium calibré permet la mesure du courant photogénéré pour déterminer la puissance lumineuse à chaque longueur d'onde. La LED étant pilotée en lui appliquant un courant, cette mesure est répétée pour différentes valeurs de courant

appliquées à la LED dans sa zone de fonctionnement. Nous connaissons donc le courant à appliquer à la LED pour obtenir l'irradiance désirée.

Afin de pouvoir mesurer de manière reproductible les différents photodétecteurs présents sur un substrat, nous avons besoin d'une irradiance homogène sur toute la surface de l'échantillon. Comme nous avons des échantillons possédant une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, nous avons calibré l'intensité lumineuse sur une surface plus grande qui possède un diamètre φ de 18,17 mm. Pour la même raison, nous avons fait varier la distance entre la source lumineuse et le détecteur et les résultats sont représentés à la Figure III-3. Dans les graphes entourés en vert, nous observons bien la superposition des courbes de calibration lorsque nous normalisons par d^2 sauf lorsque $d < 3 \text{ cm}$ où nous nous écartons du modèle utilisé. Ce graphe prouve la relation de proportionnalité qui existe entre d et l'intensité lumineuse. Dans notre banc de mesures, nous avons déterminé $d = 5 \text{ cm}$ pour avoir une irradiance homogène sur toute la surface de la lame et le modèle utilisé pour la calibration est utilisable à cette distance.

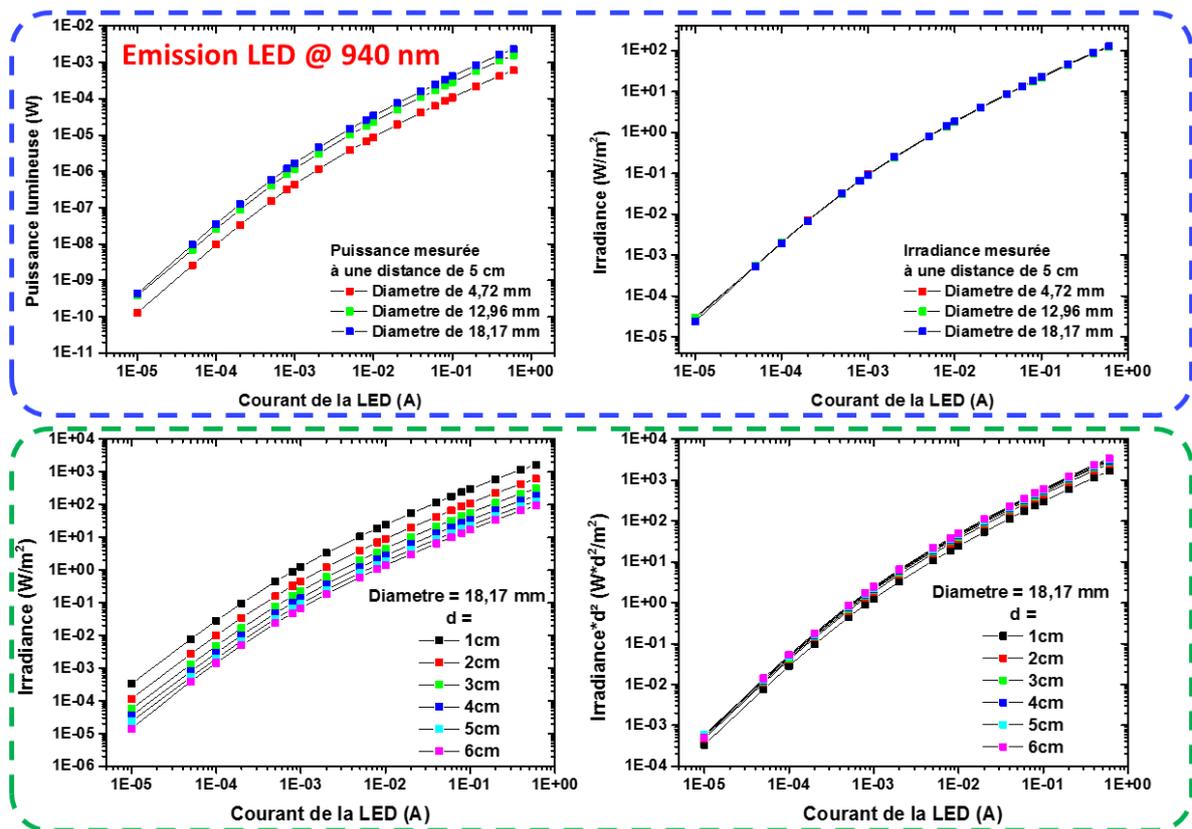


Figure III-3: Courbes de calibration de la LED à 940 nm. Puissance lumineuse et normalisation par rapport à la surface (en bleu) et Irradiance à différentes distances (d) du détecteur et normalisation par rapport à d^2 (en vert) en fonction du courant appliqué à la LED.

Un Keithley 2604B est utilisé comme source/mesure de courant-tension. Il est équipé de deux canaux permettant simultanément le pilotage de la LED et la mesure du courant en fonction de la tension appliquée sur le photodétecteur. Le contrôle du Keithley et la sauvegarde de la

mesure sont effectués à l'aide d'un programme Labview entièrement conçu par Dr. Marcin Kielar.

III.2 Optimisation au préalable – Le DPPDTS-C16

Le DPPDTS-C16 est un polymère utilisé en tant que donneur d'électrons et il est mélangé avec du PC₆₀BM en tant qu'accepteur d'électrons. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que leurs niveaux d'énergie étaient compatibles suite aux mesures réalisées par UPS/IPES. Lorsque nous avons reçu ce polymère, nous avons commencé par déterminer la formulation de la solution contenant le mélange Donneur:Accepteur car elle a une influence sur la morphologie et l'épaisseur de la couche active. En effet, il existe trois paramètres principaux influençant la morphologie finale de la couche active et l'épaisseur du film déposé par spin-coating : le solvant, la concentration de la solution et la vitesse de rotation du spin-coater¹⁴.

III.2.1 La vitesse de rotation du spin-coater

En ce qui concerne la vitesse de rotation du spin-coater, les premiers tests ont été effectués avec une vitesse de rotation de 800 rpm. C'est théoriquement possible de diminuer encore cette vitesse (pour augmenter l'épaisseur) mais nous perdrons l'uniformité des films obtenus donc c'est une option à exclure. Différentes publications sont disponibles¹⁵ dans la littérature dans lesquelles ils décrivent des modèles théoriques sur le fonctionnement de la technique de spin-coating. Dans un premier cas, Emslie et al. font l'approximation que la solution déposée se comporte comme un fluide Newtonien (la vitesse de déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée) dont la concentration et la viscosité ne varient pas en fonction du temps¹⁶. De cette manière, ils ont développé un modèle permettant de prédire l'épaisseur finale du film déposé. Un autre modèle tient compte du comportement non-Newtonien de la solution¹⁷. Dans ces deux cas, ils font l'approximation que le flux de liquide est restreint dans la direction radiale par rapport au centre de rotation. Ces modèles prédisent donc une épaisseur qui ne varie pas (ou très peu) par rapport à la distance radiale ce qui est opposé à nos observations. En effet, d'un point de vue expérimental, il a été observé qu'il est assez facile de fabriquer des films uniformes lorsque la vitesse de dépôt est supérieure à 1000 rpm¹⁸. Il est possible de descendre jusqu'à 500-600 rpm mais cela demande beaucoup plus de précautions pour obtenir des films uniformes. C'est pourquoi nous avons décidé de ne pas descendre en dessous de 800 rpm pour augmenter l'épaisseur.

III.2.2 La concentration en solution

Nous pouvons également jouer sur la concentration en polymère dans la solution. Ce dernier paramètre est celui qui a le plus d'influence sur l'épaisseur car il a un impact sur la viscosité de la solution. Il dépend de la solubilité et donc du solvant dans lequel le polymère est dissout.

III.2.2.a Le solvant

En ce qui concerne le solvant, comme le polymère était peu filmogène dans l'ODCB, nous l'avons testé dans le Chloroforme (CF) et dans le Chlorobenzène (CB). Comme nous obtenons

le même problème de "filmogénéité" mais également de solubilité dans le CF, nous avons commencé par utiliser du CB. Comme il est plus filmogène, il nous a permis de fabriquer les premiers dispositifs. Néanmoins nous avons rapidement décidé de remplacer ce solvant par de l'o-xylène qui est moins nocif pour l'environnement comme il est non-halogéné¹⁹. Cette contrainte fait d'ailleurs partie du cahier des charges du projet TAPIR de façon à optimiser le transfert sur l'outil industriel d'ISORG.

III.2.2.b La mesure de la solubilité

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la solubilité d'un matériau²⁰. La première méthode consiste à faire une solution concentrée supérieure à la solubilité. La solution est ensuite filtrée et une mesure de la concentration à l'équilibre est effectuée par exemple par chromatographie liquide à haute pression (HPLC). Néanmoins, cette méthode est très longue à mettre en œuvre. Une autre méthode consiste à faire varier la température de la solution jusqu'à complète dilution. En effet, la solubilité est modifiée avec la température. Dans notre cas, comme nous mélangeons nos solutions à une température constante de 80°C, nous utilisons la dernière méthode. Elle consiste en une addition de solvant progressive jusqu'à dilution totale.

A l'échelle du laboratoire, nous avons procédé par dilution progressive de la solution. L'évaluation de la dilution totale du matériau est effectuée par l'observation au microscope optique de la surface d'un film déposé à chaque concentration. Cette méthode donne une approximation de la solubilité car les dilutions se font par saut et non de manière continue. Par cette méthode, nous avons obtenu un film 'sans matériau non dissout' (Figure III-4) pour une concentration de DPPDTS-C16 de 5 mg/ml dans l'o-xylène et de 20 mg/ml pour le PC₆₀BM. La Figure III-4(c) montre la couche active déposée à partir du mélange donneur:accepteur. Nous voyons de nouveau la formation d'agrégats à la surface. De plus, l'épaisseur de la couche active lors du mélange est de 56 ± 7 nm. Cette épaisseur est très faible et se reflète dans les valeurs de courant d'obscurité mesurées supérieures à 1.10^{-6} A/cm² et de sensibilité proche de 0,01 A/W obtenues pour différents dispositifs fabriqués avec cette couche active.



Figure III-4: Image de microscopie optique de films déposés à partir d'une solution d'o-xylène. a) PC₆₀BM 20 mg/ml, b) DPPDTS-C16 5 mg/ml et c) DPPDTS-C16 1:4 PC₆₀BM (5 mg/ml en DPPDTS-C16).

Comme nous voulons obtenir des épaisseurs plus élevées, nous avons augmenté la concentration en polymère dans la solution malgré l'apparition d'agrégats (Figure III-5).

L'épaisseur augmente à 250 nm lorsque la concentration est de 20 mg/ml en DPPDTS-C16 (Figure III-5). La valeur de solubilité mesurée n'est donc pas correcte car cette augmentation de l'épaisseur prouve une solubilisation plus importante du polymère. Par contre, nous voyons clairement que c'est le fait de mettre le DPPDTS-C16 en présence de PC₆₀BM qui induit la formation de ces agrégats.

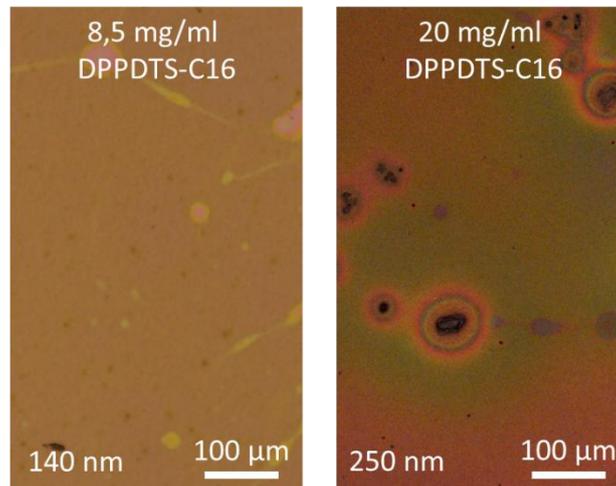


Figure III-5: Image de microscopie optique de films à base de DPPDTS-C16:PC₆₀BM 1:1,1 avec une concentration de 8,5 mg/ml (à gauche, épaisseur de 140 nm) et 20 mg/ml (à droite, épaisseur de 250 nm) de DPPDTS-C16 dans l'*o*-xylène 97:3 acétophénone déposé à 800 rpm.

Il est donc nécessaire de conserver une concentration élevée afin de garder une épaisseur suffisamment élevée pour réduire le courant d'obscurité mesuré²¹ tout en gardant un photocourant élevé^{22,23}. C'est également avec une concentration de 20 mg/ml en polymère que nous obtenons les meilleurs photodétecteurs (Figure III-6).

III.2.3 Le rôle de l'additif

Lors du dépôt par spin-coating, deux paramètres influencent l'épaisseur du film obtenu : La viscosité en début de dépôt (dépend principalement de la concentration en solution) et l'évaporation du solvant (ou séchage) en fin de dépôt^{15,17}. Nous savons également qu'il y a deux paramètres déterminant la morphologie de la couche active : La séparation de phase et l'organisation moléculaire²⁴. Si l'évaporation du solvant est rapide, les matériaux au sein de la couche active ont peu de temps afin de se réorganiser. L'ajout d'un additif en faible pourcentage dans le solvant principal permet de jouer sur ce paramètre. Ce sont Peet et al. qui ont découvert la modification de morphologie de la couche active suite à l'ajout d'octane dithiol (ODT)²⁵. Grâce à cet additif, ils observent une amélioration des performances des cellules solaires avec une efficacité passant de 2,8% à 5,5%²⁶. Cette découverte ouvre une nouvelle voie permettant le 'contrôle' de la morphologie de la couche active. De ce fait, de nombreux autres additifs ont été découverts par la suite et ils ont été l'objet d'un intérêt croissant par la communauté scientifique. Suites à ces recherches, 3 critères ont été extraits afin de définir un 'bon' additif²⁷ :

- Une bonne solubilité par rapport au dérivé fullerène
- Une mauvaise solubilité par rapport au polymère
- Une température d'ébullition (T_{eb}) plus élevée que celle du solvant.

La méthode la plus connue pour déterminer un bon solvant suit la théorie de la solubilité de Hansen^{24,28,29}. Avec cette méthode, les 3 paramètres de solubilité de Hansen (HSP) sont utilisés pour décrire les interactions qu'un soluté ou qu'un solvant peut créer. Le HSP du solvant et du soluté doivent être proches l'un de l'autre. Cette distance forme un cercle autour du HSP du soluté et doit inclure le cercle du solvant à l'intérieur.

En ce qui concerne nos dispositifs, nous avons décidé d'ajouter directement de l'acétophénone comme additif dans l'o-xylène. Pour cela, nous nous sommes basés sur le protocole établi par la société ISORG (partenaire du projet). L'acétophénone possède une température d'ébullition élevée ($T_{eb} = 202^{\circ}\text{C}$) ce qui influence la pression de vapeur du mélange et donc la vitesse d'évaporation du solvant, laissant plus de temps à la couche active pour se réarranger. En comparaison, l'o-xylène possède une $T_{eb} = 144,4^{\circ}\text{C}$ et le chlorobenzène une $T_{eb} = 132^{\circ}\text{C}$.

III.2.4 Caractérisation des photodétecteurs

Les photodétecteurs avec les deux couches actives représentées à la Figure III-5 ne sont pas comparables directement car plusieurs paramètres comme l'épaisseur ou l'électrode supérieure sont différents.

Dans le protocole de référence, nous utilisons une électrode de PEDOT:PSS sérigraphiée. Néanmoins, nous avons rapidement décidé de remplacer cette électrode par une électrode évaporée à base de MoO_3/Ag car le dépôt de l'électrode de PEDOT:PSS nécessite une exposition à l'air et les premiers tests effectués semblent montrer des problèmes de stabilité du DPPDTS-C16 en dehors de la boîte à gants. De plus, le dépôt de l'électrode de PEDOT requiert également un recuit de 10 minutes à 100°C dont nous ne connaissons pas l'effet sur la couche active. Ces paramètres extérieurs peuvent expliquer pourquoi les photodétecteurs obtenus ne fonctionnent pas avec l'électrode sérigraphiée (voir Figure III-6).

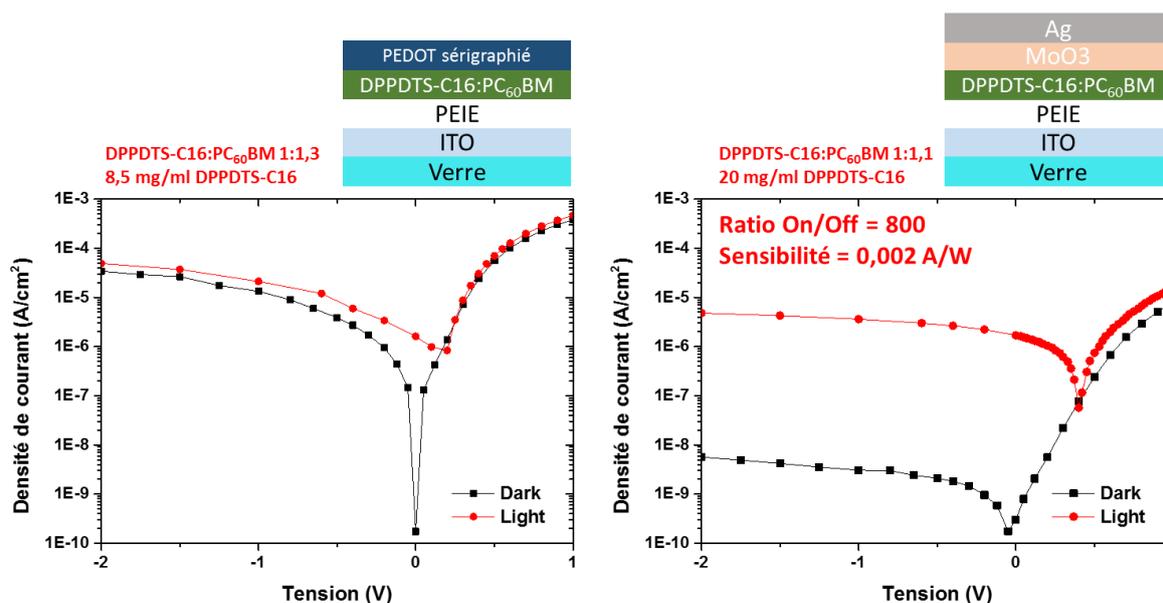


Figure III-6: Courbes IV de photodétecteurs à base de DPPDTS-C16:PC₆₀BM déposés à partir d'une solution d'o-xylène 97:3 acétophénone. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 940 nm et une intensité de 2,2 mW/cm².

Comme décrit à la section précédente, deux bancs de mesures ont été fabriqués et calibrés à 850 nm et 940 nm pour ce travail de thèse. Le premier banc de mesures calibré était celui à 940 nm c'est pourquoi nous avons commencé les mesures avec celui-là. Si nous nous rappelons du spectre d'absorption pour le DPPDTS-C16, nous voyons qu'utiliser une excitation à 940 nm n'est pas idéale car à cette longueur d'onde, nous sommes proches des limites d'absorption de ce polymère. C'est pourquoi nous avons construit le deuxième banc de mesure pour pouvoir exciter ce matériau à 850 nm, ce qui est beaucoup plus proche du maximum d'absorption. Malgré la longueur d'onde d'excitation de 940 nm utilisée à la Figure III-6, nous pouvons tout de même observer un effet de la lumière. La seule différence que nous pouvons mesurer est la valeur de la sensibilité qui est proportionnellement plus grande à 850 nm du fait de son absorption plus élevée à cette longueur d'onde. Dans le cas de l'architecture avec l'électrode évaporée et une plus grande concentration de DPPDTS-C16, nous observons pour la première fois un effet photodétecteur dans l'infrarouge. Le courant d'obscurité est faible avec $5 \cdot 10^{-9}$ A/cm² et un ratio On/Off de 800 est observé à -2V. La sensibilité reste assez faible à 0,002 A/W à 940 nm.

III.3 Le DPPDTS-EH

III.3.1 Comparaison avec le DPPDTS-C16

Suite aux travaux réalisés sur le DPPDTS-C16 nous avons montré qu'il était prometteur mais qu'il fallait en premier lieu améliorer sa solubilité. Pour résoudre ce problème, l'IPREM a réalisé un nouveau polymère en substituant les chaînes latérales afin de modifier l'empilement des molécules et améliorer la solubilité du polymère. Lorsque nous avons reçu

ce dérivé, le DPPDTS-EH, nous avons repris l'optimisation en utilisant la même concentration en polymère et le solvant utilisé pour le DPPDTS-C16. Sur la Figure III-7, nous observons cependant un courant d'obscurité de trois ordres de grandeurs plus élevé lorsque nous remplaçons le DPPDTS-C16 par du DPPDTS-EH. Néanmoins, en gardant les mêmes paramètres de fabrication nous obtenons une augmentation d'un facteur dix de la sensibilité. L'évolution de ces paramètres est contradictoire avec la différence d'épaisseur entre les deux couches actives.

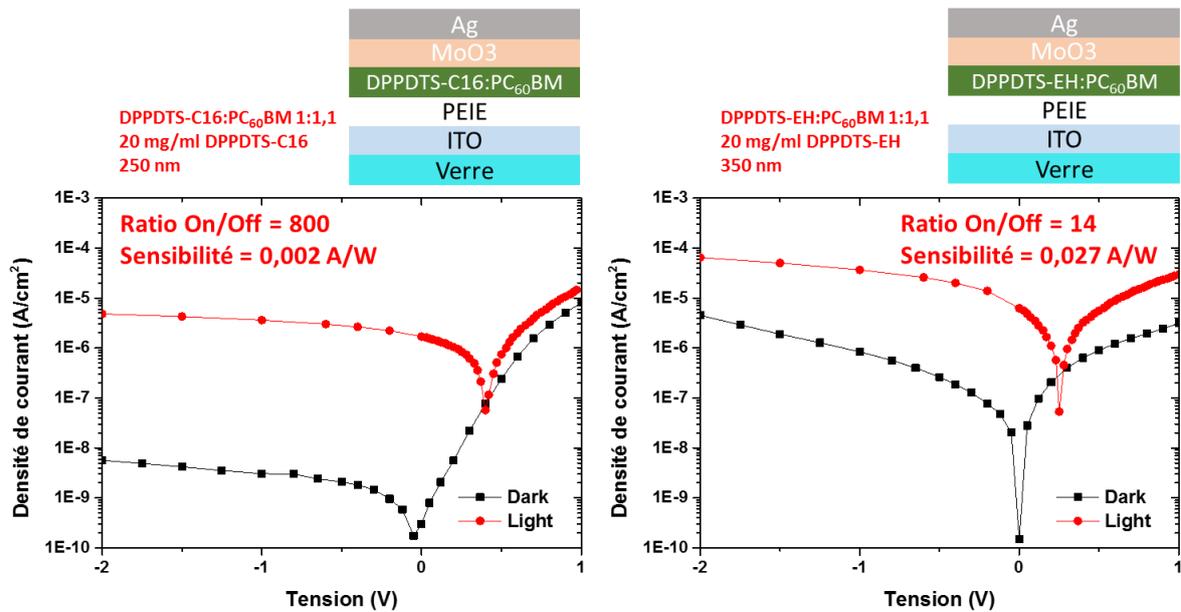


Figure III-7: Comparaison des courbes IV de photodétecteurs à base de DPPDTS-C16:PC₆₀BM et de DPPDTS-EH:PC₆₀BM déposés à partir d'une solution d'*o*-xylène 97:3 acétophénone. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 940 nm et une intensité de 2,2 mW/cm².

En effet, il a été observé à de nombreuses occasions que lorsque l'épaisseur augmente, le courant d'obscurité diminue mais que, dans le même temps, la sensibilité commence également à diminuer quand l'épaisseur devient trop élevée²³. Nous observerons aussi une diminution de la sensibilité pour de trop faibles épaisseurs car nous absorberons moins de photons.

Afin de mieux comprendre cette différence de sensibilité, nous avons effectué les mesures de mobilité en transistors. Une brève explication sur la méthode de mesure de la mobilité est fournie au Chapitre 1.

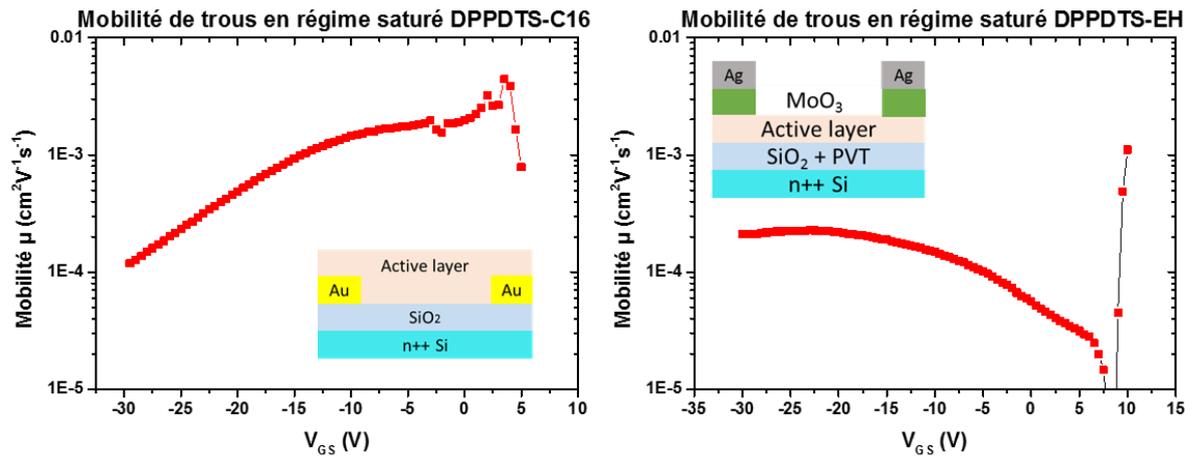


Figure III-8: Mobilités de trous en régime saturé pour le DPPDTS-C16 (à gauche) et le DPPDTS-EH (à droite) avec l'architecture des transistors utilisée pour effectuer la mesure.

Nous observons une augmentation de la mobilité des trous de $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ pour DPPDTS-C16 à $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ pour DPPDTS-EH. Cette augmentation, couplée à l'absorption plus élevée (comme le film est plus épais), peut expliquer l'amélioration de la sensibilité. En effet, il y a plus de charges photogénérées et celles-ci auront une plus grande probabilité d'être collectées aux électrodes avant d'être recombinées.

Le meilleur compromis est un photodétecteur possédant le courant d'obscurité le plus faible possible (dans ce cas, le photodétecteur à base de DPPDTS-C16) et la sensibilité la plus élevée (ici, le photodétecteur à base de DPPDTS-EH). C'est l'objectif de l'étude qui suit. Pour la mener, une nouvelle synthèse de DPPDTS-EH a été réalisée par l'IPREM.

III.3.2 Nouveau batch de DPPDTS-EH

Nous avons reçu deux lots de DPPDTS-EH différents. Le premier lot de 100 mg et le deuxième de 200 mg. Une comparaison des résultats en fonction des lots est représentée à la Figure III-9.

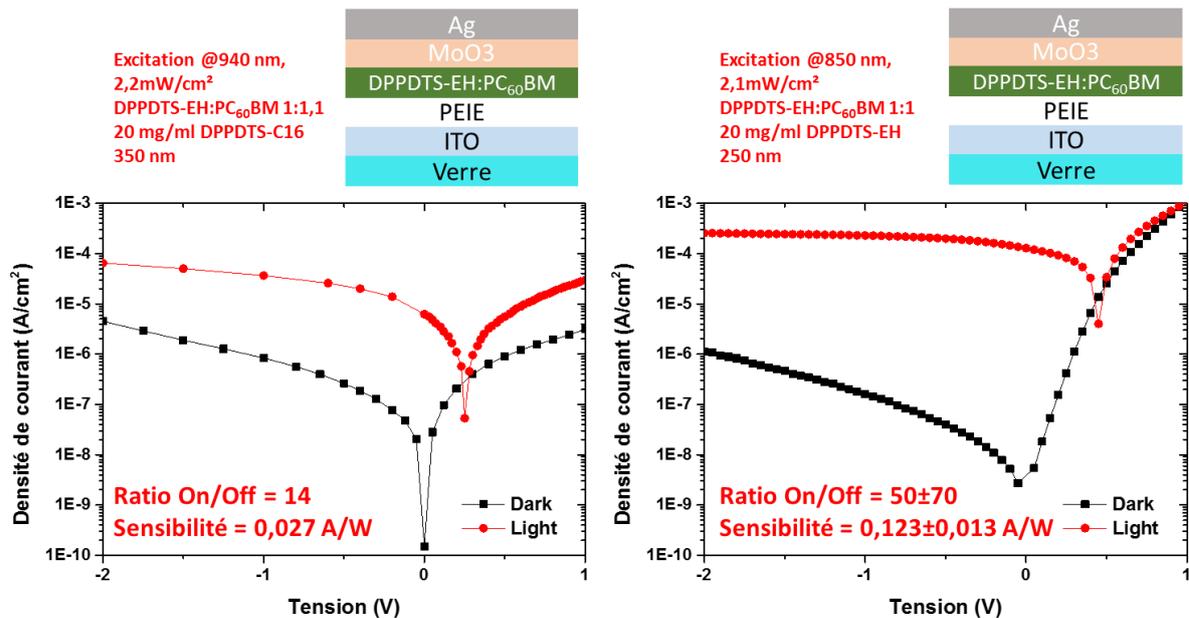


Figure III-9: Comparaison des performances des photodétecteurs à base de DPPDTS-EH:PC₆₀BM 1:1 dans l'*o*-xylène 97:3 acétophénone entre le premier lot (à gauche) et le deuxième lot (à droite). Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 940 (850) nm à gauche (à droite) et une intensité de 2,2 (2,1) mW/cm².

Il est important de souligner que l'augmentation de la sensibilité est principalement due au changement de longueur d'onde d'excitation puisque l'absorption est plus élevée à 850 nm d'un facteur 4, comme montré au chapitre précédent. Nous voyons donc que nous passons de 0,027 à 0,12 A/W. Cette augmentation n'est cependant pas attribuée exclusivement à la meilleure absorption. Nous avons en effet mesuré une différence d'épaisseur entre le lot 1 (350 nm) et le lot 2 (250 nm) dans les mêmes conditions de dépôt ce qui signifie que l'intensité d'absorption est plus faible. Nous pouvons également attribuer l'amélioration de la sensibilité à une amélioration de l'extraction des charges due à la distance plus courte à parcourir avant d'atteindre une électrode. La différence d'irradiance entre les deux longueurs d'ondes d'excitation est négligeable par rapport à la différence de sensibilité mesurée.

Nous voyons également que le courant d'obscurité est dix fois plus faible pour des épaisseurs similaires. Il y a donc une amélioration des performances avec le nouveau lot de polymère. Nous pouvons mentionner deux origines possibles pour cette différence. Soit les lots possèdent des puretés différentes. Le lot contenant la plus grande concentration d'impuretés présente un photocourant plus faible^{30,31} et un courant d'obscurité légèrement supérieur³². Mais une différence de pureté ne justifie pas l'écart de 100 nm obtenu pour les épaisseurs de ces deux films. Les deux lots peuvent également avoir des valeurs de masse moléculaire différentes. Cette différence entraîne une augmentation de la mobilité des charges au sein de ce polymère pour une masse moléculaire supérieure. Si la masse moléculaire du polymère varie pour une même concentration en solution, il y aura également une modification de la viscosité³³. Et nous avons vu précédemment que la viscosité est un des paramètres influençant

le dépôt de la couche active par spin-coating¹⁵. Nous observons une diminution de l'épaisseur dans notre cas. L'organisation moléculaire est aussi influencée par la longueur des chaînes, la méthode de dépôt, les recuits, ...^{34,35} Nous ne pouvons cependant pas prouver cette différence de masse moléculaire car ces mesures n'ont pas encore été réalisées sur les deux lots. Dans tous les cas, ce deuxième lot de polymère a donc été utilisé pour faire une optimisation plus poussée.

III.4 Etude des performances

III.4.1 Modification du ratio D:A

Différents ratios entre le donneur et l'accepteur ont déjà été testé précédemment mais jamais de manière méthodique. Comme nous voulons augmenter la sensibilité des photodétecteurs, nous avons tout d'abord faire varier ce paramètre. Le premier point que nous pouvons observer est l'augmentation de l'épaisseur lorsque la quantité de fullerène augmente. Si nous regardons la Figure III-10, nous observons l'apparition d'agrégats à la surface lorsque le ratio D:A contient plus d'accepteur. Nous pouvons donc en supposer que ce sont des agrégats de fullerène.

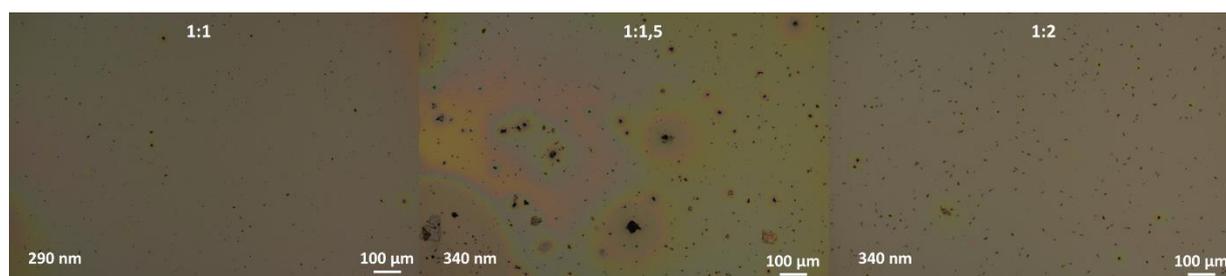


Figure III-10: Image de microscopie optique des couches actives à base de DPPDTS-EH:PC₆₀BM avec différents ratios D:A. (1:1 Epaisseur = 290 nm, 1:1,5 Epaisseur = 340 nm et 1:2 Epaisseur = 340 nm).

La présence d'agrégats de fullerène, qui transportent les électrons, à l'interface avec l'électrode qui collecte les trous a un impact négatif. En effet, ces agrégats ont pour effet direct la création d'une barrière à l'extraction des trous. A la Figure III-11, nous remarquons qu'il faut une tension négative plus élevée avant d'atteindre un plateau en ce qui concerne le photocourant lorsque la concentration en PC₆₀BM augmente. Il est donc plus difficile d'extraire les charges aux électrodes.

Si ce phénomène était dû à la présence d'une barrière à l'injection d'un des porteurs de charge en tension négative à partir des électrodes, nous devrions également observer cet épaulement pour le courant d'obscurité or nous l'observons uniquement pour le photocourant.

Le changement de proportion entre le matériau donneur et le matériau accepteur a également une influence sur la mobilité des charges dans la couche active car il est nécessaire

d'obtenir un réseau interpénétré afin de pouvoir les collecter aux électrodes³⁶ i.e. une séparation de phase suffisante pour avoir des chemins de percolation jusqu'aux électrodes. Dans notre cas, nous avons ce réseau interpénétré dès le ratio 1:1 car nous avons peu de difficultés à extraire les charges (photocourant élevé) et nous obtenons une sensibilité de 0,08 A/W. De plus, l'ajout de PC₆₀BM supplémentaire provoque la formation d'agrégats à la surface.

Ces observations nous amènent à supposer qu'une couche de fullerène se forme en surface du film, en plus des agrégats visibles, lorsque la concentration en fullerène augmente. C'est cette couche qui empêche la collection des trous à faible tension négative. Au plus faible ratio en fullerène, nous voyons que nous obtenons presque immédiatement le plateau de photocourant avec un léger épaulement toujours apparent, ce qui signifie qu'il y a toujours une légère barrière à l'extraction des charges photogénérées. Nous observons aussi la réduction significative d'agrégats dans ce cas.

La séparation de phase de la couche active dépend de l'énergie de surface des matériaux la composant ainsi que de l'interaction avec l'interface de la couche précédente. Une étude de la composition en surface de la couche active a été réalisée par Schmerl et al. sur un mélange de P3HT:PC₆₀BM avec un ratio 1:1³⁷. Ils montrent que le PC₆₀BM forme une monocouche juste sous la surface de la couche active. Ces résultats vont dans le sens de notre hypothèse. Il faut cependant faire attention qu'en fonction de l'énergie de surface des matériaux utilisés, la tendance peut être inversée. Une manière de maîtriser l'énergie de surface est de faire un recuit du film pour permettre la diffusion des molécules en son sein.

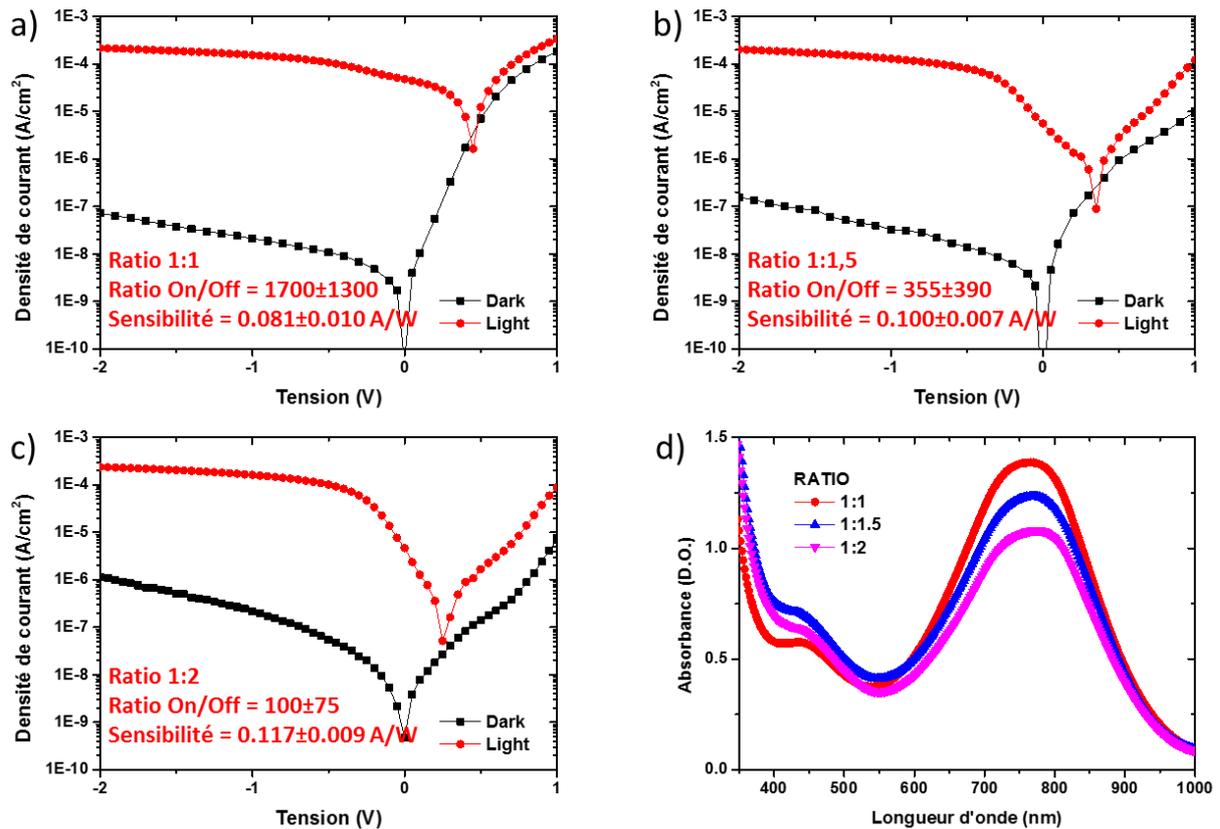


Figure III-11: Comparaison des performances des photodétecteurs à base de DPPDTS-EH:PC₆₀BM déposé à partir d'une solution d'*o*-xylène 97:3 acétophénone et ayant comme architecture ITO/PEIE 0,45w%/CA/MoO₃/Ag en fonction du ratio donneur:accepteur a) 1:1, b) 1:1,5 et c) 1:2 et spectre d'absorbance des différentes couches actives d). Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Nous avons donc tenté de réduire encore la teneur en PC₆₀BM en essayant le ratio 1:0,5. Cependant, avant le dépôt (un jour après la mise en solution), nous avons remarqué que le flacon était mal fermé et que la solution était trop visqueuse. Nous avons tout de même décidé de faire l'expérience mais suite à la fabrication et la caractérisation de la couche active, nous avons obtenu une épaisseur de 570 nm. Ce film est beaucoup trop épais en comparaison de ceux obtenu à partir de solutions en concentrations plus élevées. Cette épaisseur atteint presque le double de celle obtenue pour la concentration la plus élevée pour la même vitesse de spin-coating. Nous n'avons pas pu retenter cette expérience par la suite.

Un autre point à noter en lien avec ces observations est la diminution du V_{OC} avec l'augmentation de la concentration en fullerène. Le V_{OC} varie de 0,45V pour un ratio 1:1 jusqu'à 0,35V pour le ratio 1:1,5 et finalement 0,25V pour le ratio 1:2. Le V_{OC} correspond à la tension où $J_{ph} = J_{fuite} + J_{recombinaison}$ ³⁸. Il dépend du couple donneur:accepteur, des électrodes, de l'intensité lumineuse et de la température³⁹. Les pertes de V_{OC} peuvent donc être attribuées aux recombinaisons se produisant dans la couche active ainsi qu'au courant de fuite de nos dispositifs qui n'est pas négligeable. Les recombinaisons peuvent se produire de deux

façons différentes. Soit les charges photogénérées se recombinent entre elles, soit une charge photogénérée se recombine avec une charge injectée dans la couche active à partir des électrodes^{40,41}. La présence de PC₆₀BM à l'interface avec l'électrode de MoO₃/Ag provoque la diminution du travail de sortie de cette électrode, ce qui réduit effectivement le V_{OC} . Il y a également une augmentation des recombinaisons à l'interface couche active/PC₆₀BM.

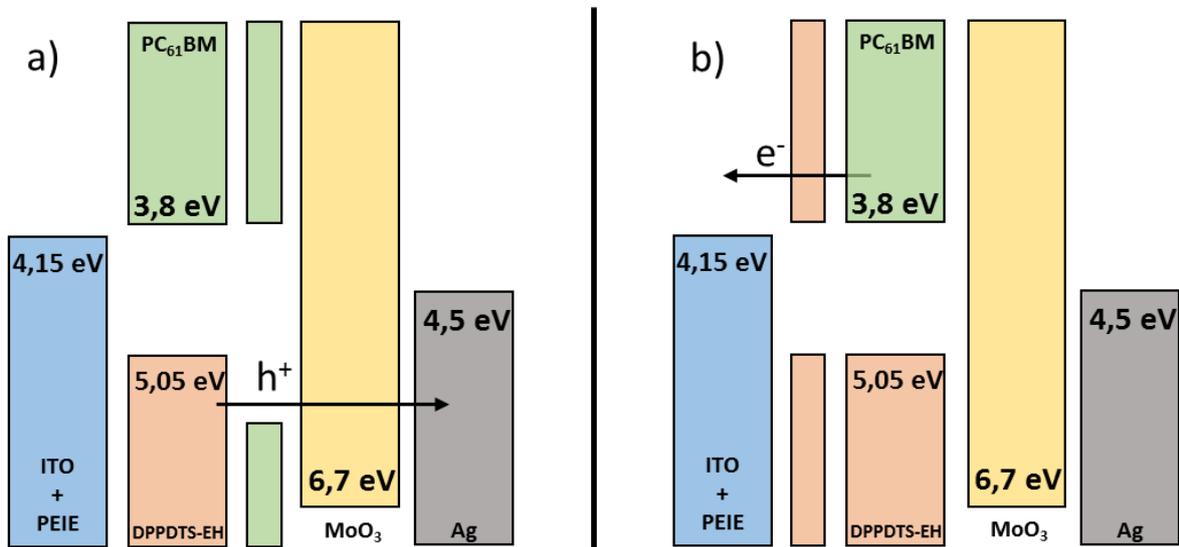


Figure III-12: Schéma représentant la formation d'une couche barrière à l'extraction des charges et l'extraction des charges par effet tunnel. a) Dû à un excès d'accepteur à l'interface avec l'électrode à haut travail de sortie, b) Dû à un excès de donneur à l'interface avec l'électrode à faible travail de sortie. Niveau LUMO du MoO₃ extrait de ⁴².

Comme représenté à la Figure III-12, nous ne pouvons pas déterminer quel porteur de charge est bloqué. Cependant, les LUMOs du donneur et de l'accepteur sont similaires donc il n'y a aucun problème à extraire les électrons si une couche de polymère se forme à l'interface avec le PEIE (Figure III-12-b). Nous aurions donc une couche de PC₆₀BM à l'interface avec le MoO₃ agissant comme barrière à l'extraction des trous. De plus, nous savons expérimentalement que la concentration en fullerène est augmentée lorsque nous observons cette perte de V_{OC} . Nous pouvons donc faire l'hypothèse que lorsque cette concentration augmente, le taux de recouvrement en PC₆₀BM à la surface est de plus en plus élevé jusqu'à former une couche. C'est cette couche qui empêche l'extraction des charges. Normalement nous avons du MoO₃ à l'interface avec le polymère, ce qui augmente la densité de trous à l'interface avec l'électrode et permet l'extraction des trous photogénérés. Si maintenant nous avons une couche de PC₆₀BM qui sépare le DPPDTS-EH du MoO₃, il y a une diminution de la densité de trous ce qui réduit l'éclatement des quasi-niveaux de Fermi.

Comme mentionné précédemment, nous remarquons une augmentation de la sensibilité avec la quantité de fullerène. Cette amélioration n'est pas due à une augmentation de l'absorption. En effet, celle-ci diminue quand la teneur en fullerène augmente (voir Figure III-11-d). La raison pour laquelle la sensibilité (à -2V) augmente est donc probablement due à une

amélioration de la dissociation des excitons et de la collection des charges aux électrodes (une fois la barrière à l'extraction franchie). Cette amélioration est probablement provoquée par une modification de la morphologie au sein de la couche active i.e. une meilleure séparation de phase entre le donneur et l'accepteur. Lorsque la concentration en fullerène augmente, il faut toutefois appliquer une certaine tension afin de franchir la barrière à l'extraction des charges avant d'atteindre un plateau en sensibilité (calculée à $-2V$). Néanmoins, l'augmentation de la sensibilité s'effectue au détriment du courant d'obscurité qui augmente également et les performances globales sont réduites. En effet, la présence de $PC_{60}BM$ au niveau de l'électrode supérieure facilite l'injection des électrons en tension négative.

La Figure III-13 confirme ces résultats avec une amélioration de l'EQE de 15% à 19% à 850 nm et la conversion de cette mesure en sensibilité montre des valeurs proches de ce que nous avons calculé à partir des courbes IV.

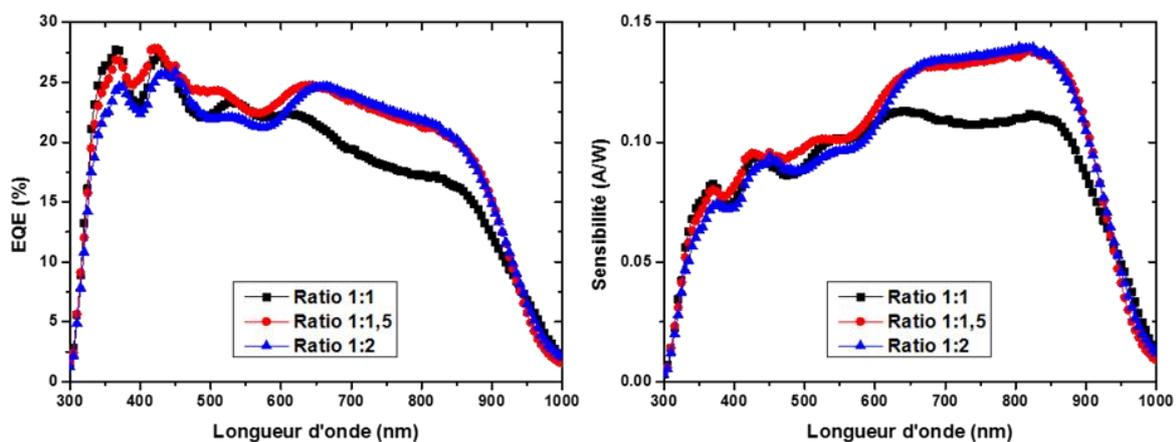


Figure III-13: EQE et sensibilité des photodétecteurs obtenus avec différents ratios D:A (mesurés à $-2V$).

Un dernier point à mentionner est l'apparition d'un phénomène de gain en tension directe (Figure III-11) lorsque cette barrière de $PC_{60}BM$ apparaît. L'électrode $Ag/MoO_3/PC_{60}BM$ se rapproche du travail de sortie de l'électrode ITO/PEIE. Nous nous rapprochons donc d'une architecture de photorésistance comme le prouve la diminution du V_{oc} . Nous discutons plus en détail de ce point à la fin de ce chapitre.

Nous venons de voir que les performances sont fortement influencées par la morphologie de la couche active. Dans ce cas, nous interprétons les changements dans les performances par une plus grande efficacité de dissociation et de collection des charges, avec toutefois une barrière à franchir pour l'extraction des charges. Cette dernière est déterminée comme étant une couche de fullerène au niveau de l'électrode supérieure. Cette déduction se base sur la présence d'agrégats lorsque la concentration en $PC_{60}BM$ augmente et est en accord avec la perte de V_{oc} et l'augmentation du courant d'obscurité. Nous avons déterminé l'optimum pour le ratio 1:1 donc celui-ci ne sera plus modifié par la suite. Etant donné la forte influence de la

morphologie sur les performances, nous avons décidé de tester d'autres paramètres permettant de modifier cette morphologie. Parmi ceux-ci, nous avons tenté plusieurs recuits à différentes températures. Ces recuits ont pour effet de donner de l'énergie à la couche active afin de se réorganiser. Nos tentatives se sont soldées par des échecs car la modification de morphologie engendrée empêche la détection de la lumière. Nous pourrions également changer le solvant utilisé mais nous souhaitons garder l'*o*-xylène car il est 'vert'¹⁹. Finalement, nous pouvons ajouter des additifs en faisant varier leurs concentrations. C'est ce que nous avons décidé de faire.

III.4.2 Rôle des additifs

Comme nous en avons discuté à la section III.2.3, le choix de l'additif est généralement déterminé par les HSP du solvant et du soluté. Dans notre cas, nous nous sommes basés sur la littérature et les exigences du projet afin de faire notre choix. L'*o*-xylène reste inchangé en tant que solvant 'vert'¹⁹. Nous avons déjà mentionné précédemment l'utilisation de l'acétophénone (utilisé dans le protocole de ISORG), cet additif a une $T_{eb} = 202^{\circ}\text{C}$. Nous avons également choisi le diphenyléther – DPE avec une $T_{eb} = 258^{\circ}\text{C}$. Choi et al. ont observé une amélioration du photocourant supérieure à un facteur 2 et une efficacité de conversion augmentée de 3 à 9% lorsque le DPE est ajouté dans la solution²². Ces deux additifs ont été testés avec différentes concentrations (0-3-6% en volume dans l'*o*-xylène). Nous observons très peu de différences en ce qui concerne la qualité des films (Figure III-14) avec légèrement plus d'agrégats en surface lorsque la concentration en additif est de 0 ou 6%.

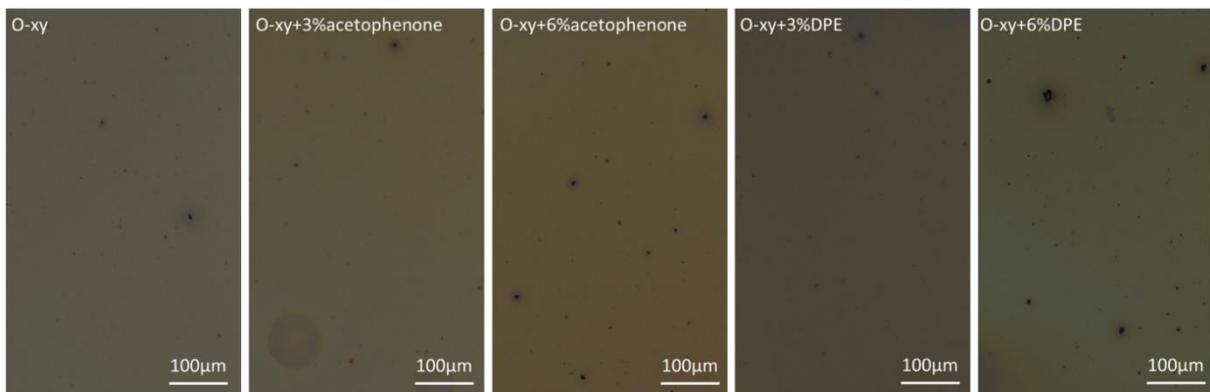


Figure III-14: Images de microscopie optique d'un film à base de DPPDTS-EH:PC60BM avec un ratio 1:1 et une concentration de 20mg/ml en DPPDTS-EH avec différents additifs et différentes concentrations de ceux-ci. (*o*-xylène Epaisseur = 240 nm, 3% acétophénone Epaisseur = 225 nm, 6% acétophénone Epaisseur = 230 nm, 3% DPE Epaisseur = 245 nm et 6% DPE Epaisseur = 220 nm).

Sur la Figure III-15, nous voyons que l'absorbance est presque identique sans additifs et avec de l'acétophénone, ce qui est cohérent avec les épaisseurs très proches mesurées ainsi que la composition de la couche active. En présence de DPE, l'absorbance plus élevée du film à 3% peut être due à une épaisseur plus élevée. Nous ne pouvons pas en dire de même lorsque nous avons 6% de DPE, l'explication la plus probable est une augmentation de la densité du

film. En effet, le DPE ne reste pas dans la couche et même si c'était le cas, le DPE n'absorbe pas dans la région infrarouge mais plutôt dans l'UV. Il ne peut donc pas contribuer à l'intensité d'absorption.

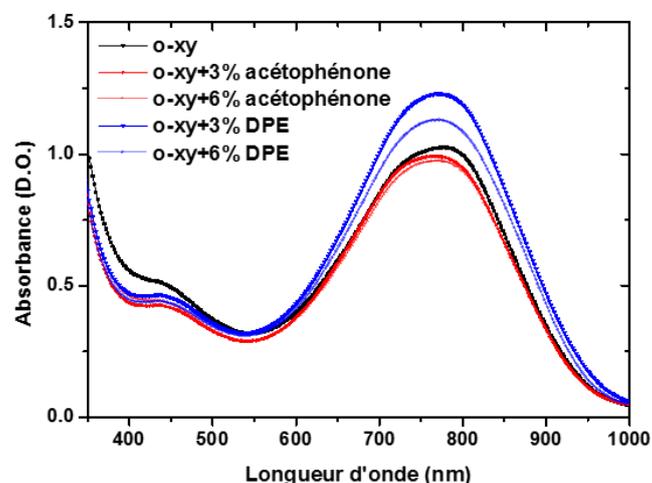


Figure III-15: Spectre d'absorbance des différentes couches actives avec et sans additifs.

Les performances des OPD en fonction des additifs (Figure III-18) montrent une amélioration claire et nette de la sensibilité dès l'ajout d'un additif. La différence d'absorbance avec l'ajout de DPE n'est pas significative car les épaisseurs sont similaires avec et sans additifs (Tableau III-1).

Tableau III-1: Epaisseurs des couches actives avec et sans additifs

	O-xylène	3% acétophénone	6% acétophénone	3% DPE	6% DPE
Epaisseur (nm)	240 ± 10	225 ± 30	230 ± 20	245 ± 20	220 ± 5

Afin de vérifier la modification de la morphologie en fonction de l'ajout d'additif, nous avons entrepris une étude de la morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM). Elle a pu être réalisée sur ce matériau et les résultats sont représentés Figure III-16 et Figure III-17. Cette technique a déjà permis de mettre en évidence les modifications de morphologie lors de l'ajout de différents additifs^{26,27,43}. Des cellules de références sans additifs ont également été préparées pour mieux comprendre de quelle manière les additifs améliorent les performances.

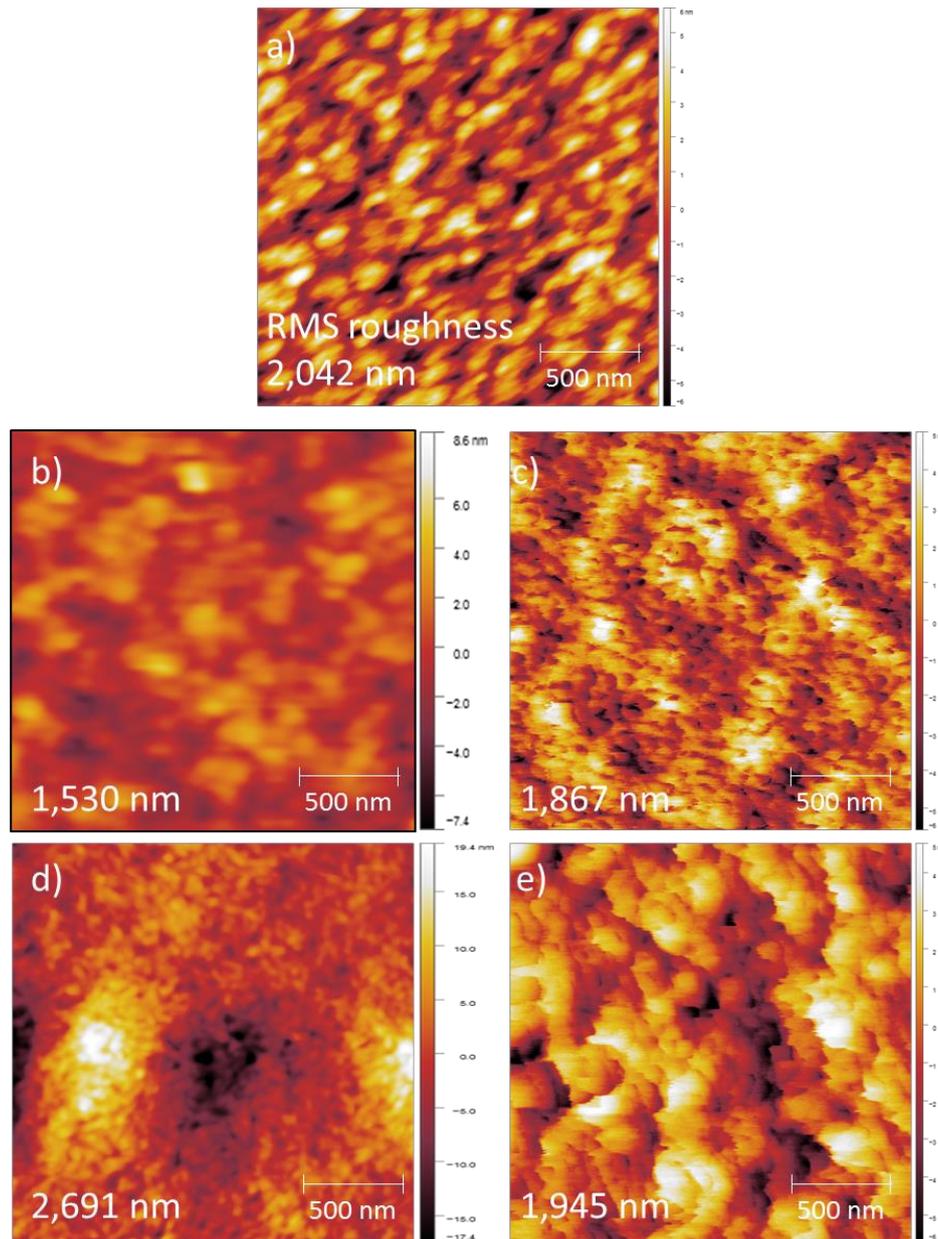


Figure III-16: Image de topologie AFM en mode tapping de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ des couches actives déposées à partir de différents solvants (rugosité quadratique moyenne), a) o-xylène (2,042 nm), b) o-xylène + 3% acétophénone (1,530 nm), c) o-xylène + 3% diphényléther (1,867 nm), d) o-xylène + 6% acétophénone (2,691 nm) et e) o-xylène + 6% diphényléther (1,945 nm).

Nous voyons à la Figure III-16 que la topologie est modifiée avec l'ajout d'un additif. Néanmoins, les surfaces sont peu rugueuses avec des distances de pic à pic d'environ 15 nm excepté lorsque nous avons 6% d'acétophénone où cette distance est de 37 nm. Dans les images c) et e), la morphologie ressemble fort à la formation d'agrégats de fullerène, néanmoins nous pouvons exclure cette hypothèse car dans ce cas nous devrions observer l'apparition d'un épaulement en tension inverse comme c'est le cas au point III.4.1.

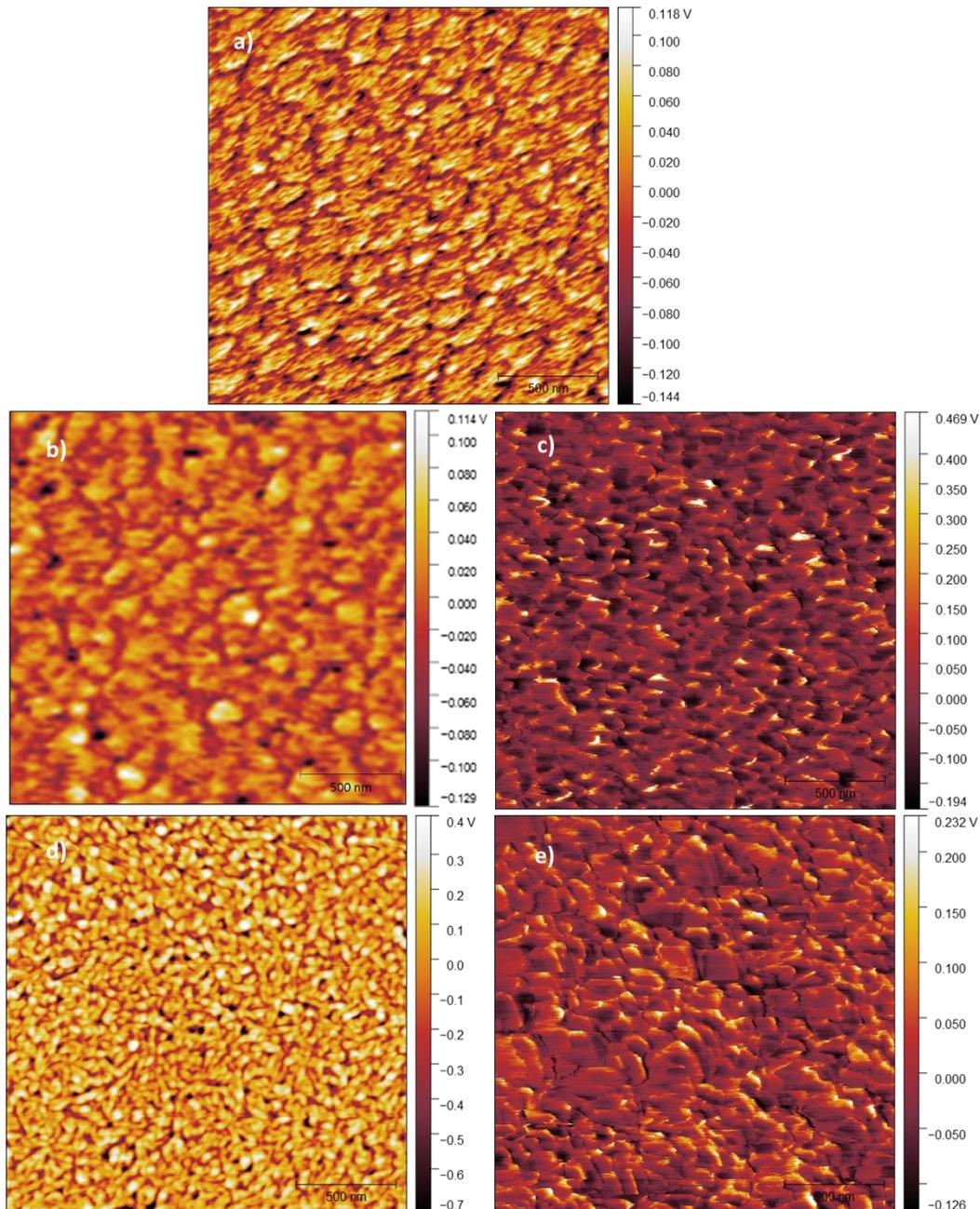


Figure III-17: Image de phase AFM en mode tapping de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ des couches actives déposées à partir de différents solvants (rugosité quadratique moyenne), a) o-xylène (2,042 nm), b) o-xylène + 3% acétophénone (1,530 nm), c) o-xylène + 3% diphényléther (1,867 nm), d) o-xylène + 6% acétophénone (2,691 nm) et e) o-xylène + 6% diphényléther (1,945 nm).

La Figure III-17 montre les différences de phases entre les deux matériaux présents dans la couche active en fonction de l'additif et de sa concentration. En ce qui concerne le passage de 100% d'o-xylène et l'ajout de 3% d'acétophénone, les agrégats visibles sont de même taille mais la rugosité diminue de 2,042 nm à 1,530 nm. Il y a donc une modification de la morphologie même si ce n'est pas visible sur l'image AFM. Lorsque qu'il y a 6% d'acétophénone, nous observons une forte diminution de la taille des agrégats et donc une meilleure séparation de phase des deux matériaux. Dans le cas avec 3% de DPE, nous

observons directement la diminution de la taille des agrégats. L'ajout de 6% de DPE n'a pas d'effet supplémentaire sur la morphologie. La diminution de la taille des agrégats prouve une meilleure séparation de phase entre les deux matériaux. Nous pouvons également remarquer un courant d'obscurité plus élevé lorsque les agrégats sont plus gros.

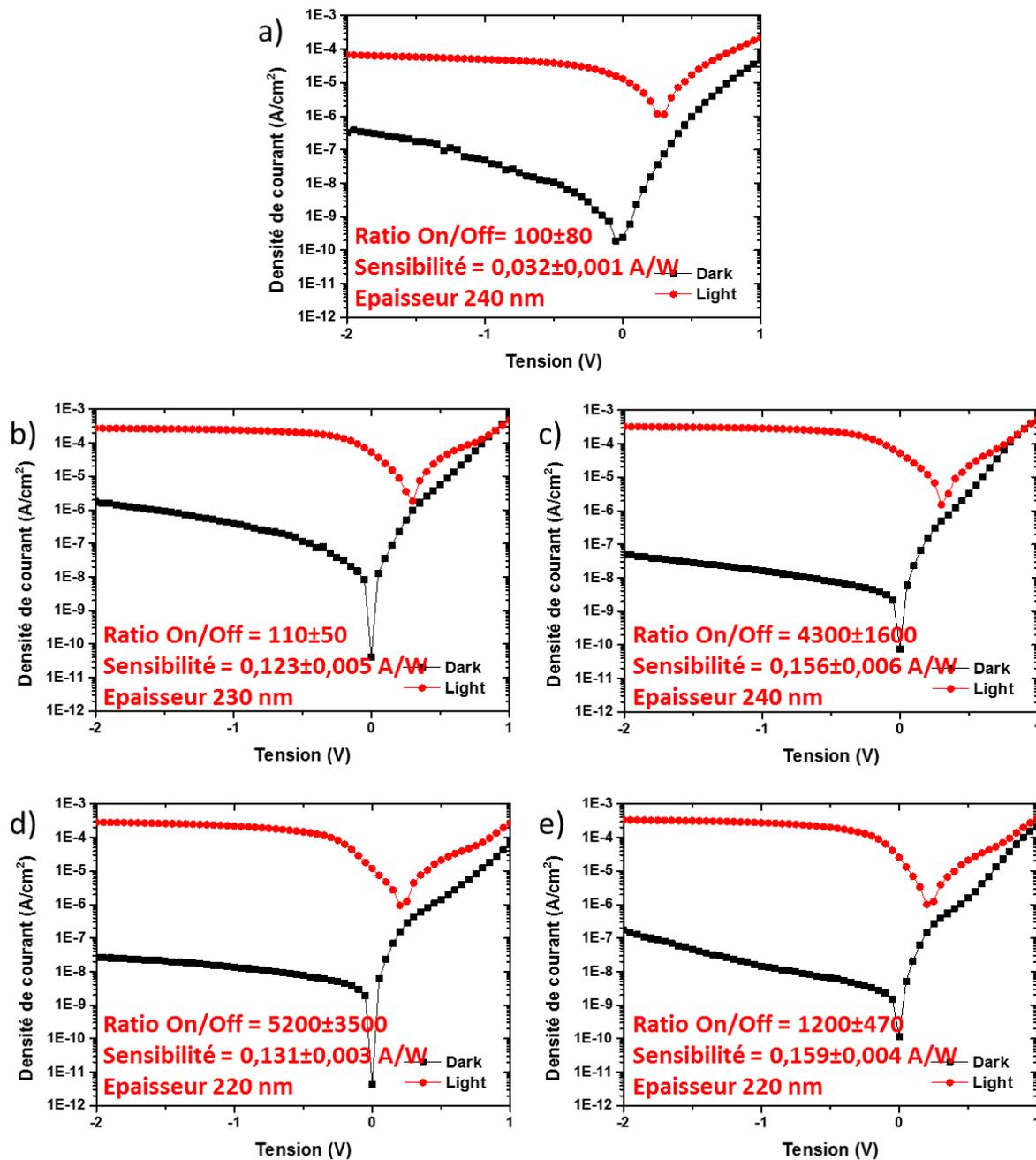


Figure III-18: Performances des photodétecteurs dans différents solvants a) o-xylène, b) o-xylène + 3% acétophénone, c) o-xylène + 3% diphényléther, d) o-xylène + 6% acétophénone et e) o-xylène + 6% diphényléther. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Les graphes présentés Figure III-19 montrent clairement que, malgré l'absorbance similaire de ces couches actives, l'efficacité de séparation de l'exciton et la collection des charges aux électrodes est faible lorsque la couche active est déposée à partir d'une solution à 100% en o-xylène. L'ajout d'additif provoque une amélioration marquée de ces paramètres avec un effet supérieur dans le cas du DPE. De plus, nous voyons que la sensibilité est très peu modifiée avec la concentration en additif malgré les grosses différences observées par AFM. Ce qui signifie qu'il y a une meilleure séparation de phase au sein de la couche active lors de l'ajout d'additifs.

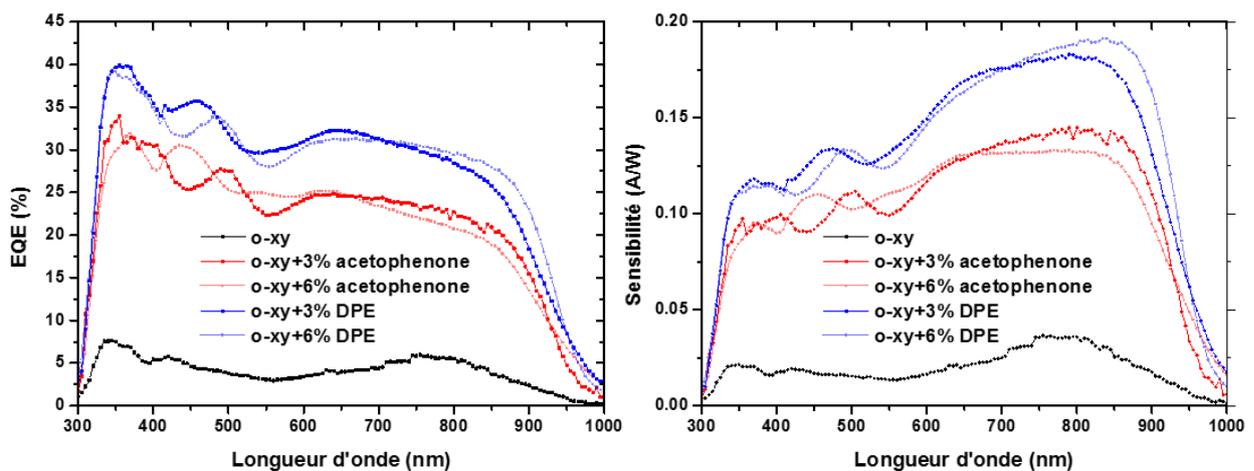


Figure III-19: EQE et sensibilité des photodétecteurs obtenus avec différents solvants (mesurés à -2V).

Afin de mieux comprendre les changements de performances provoqués par les additifs, il est intéressant d'étudier la dynamique des recombinaisons des différentes couches actives^{40,44}. La mesure des transitoires de V_{OC} , introduite au Chapitre 1, permet de déterminer ces valeurs. En effet, lorsque l'on applique une impulsion lumineuse, le système atteint rapidement un état stationnaire à la tension de circuit ouvert. Dans ces conditions, nous aurons $J_{recombinaison} = J_{ph}$ ³⁸, cet expression est valide uniquement si le courant de fuite $J_{//}$ est négligeable par rapport au courant de recombinaison (résistance parallèle $R_{//}$ élevée). Lorsque l'impulsion est terminée, la génération d'excitons est nulle et donc la génération de porteurs de charges est également nulle⁴⁵. Le système va donc chercher à retourner à l'équilibre. Nous pouvons donc observer le temps effectif des recombinaisons en suivant l'évolution de V_{OC} . Le taux de recombinaison R peut s'exprimer comme^{45,46} :

$$R = \frac{dn}{dt} \quad \text{Équation 1}$$

Avec n la densité de porteurs de charge. Comme nous utilisons des semi-conducteurs intrinsèques (non intentionnellement dopés) nous considérons que la densité d'électrons n et de trous p est faible dans l'obscurité. Sous illumination, nous pouvons faire l'approximation

que $n = p$ comme chaque dissociation d'exciton provoque la création d'une paire électron-trou et que leur densité est très supérieure à la densité de charges résiduelles. Dans ce cas, nous obtenons, dans le cas de recombinaisons bimoléculaires :

$$R = -\gamma np = -\gamma n^2 \quad \text{Équation 2}$$

Avec γ le coefficient de recombinaison. Afin de résoudre cette équation et déterminer l'expression du temps de vie effectif des porteurs de charges i.e. le temps effectif avant la recombinaison des porteurs de charges, nous supposons que nous sommes en conditions de faibles perturbations⁴⁶⁻⁴⁸ (illumination en continu avec juste une faible variation de l'illumination dont nous observons l'évolution). Nous posons $n \approx n + \Delta n$ ($\Delta n \ll n$). La solution des Equations 1 et 2 dans ces conditions est la suivante :

$$\tau_n = \frac{1}{2\gamma n} \quad \text{Équation 3}$$

Nous voyons dans ce cas que le temps de vie des porteurs de charges dépend de la concentration de ceux-ci. Ceci correspond aux recombinaisons bimoléculaires.

Si nous sommes dans des conditions où un des porteurs de charge est minoritaire ($p \approx p_0$ et $n < p_0$) i.e. la concentration en un des porteurs de charges dans l'obscurité est élevée, la densité de porteurs est constante et nous obtenons pour le temps de vie :

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma p_0} \quad \text{Équation 4}$$

Dans ce cas, le temps de vie ne dépend que de la concentration en porteurs de charges majoritaire (dans l'obscurité). Cette condition correspond aux recombinaisons monomoléculaires. L'inverse du temps de vie effectif τ_{eff}^{-1} est la somme des inverses des temps de vie des électrons et des trous. En calculant la dérivée en fonction du temps à partir de la relation de proportionnalité entre le V_{OC} , la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur et le logarithme de la densité de porteurs de charges, nous pouvons en extraire l'expression de τ_{eff} :

$$\tau_{eff} = - \frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad \text{Équation 5}$$

C'est cette formule qui a été représentée Figure III-21. Nous pouvons distinguer deux cas lors de la mesure des transitoires de V_{OC} :

- Un V_{OC} faible, ce qui correspond à une mesure à faible intensité lumineuse, et donc une faible concentration en porteurs de charges. Sous ces conditions, les recombinaisons monomoléculaires sont dominantes. Si le courant de fuite n'est pas négligeable, l'approximation faite au préalable n'est plus valide et cela peut engendrer une diminution du V_{OC} à faible illumination. En effet, le courant de fuite provoque le même effet que des recombinaisons monomoléculaires sur les

courbes de la Figure III-21. Cet effet a été démontré par Proctor et al.⁴⁹ dans le cas de mesure du V_{OC} en fonction de la puissance lumineuse incidente. Ils montrent qu'en fonction de la résistance parallèle du circuit, le courant de fuite n'est plus négligeable.

- Et un V_{OC} élevé, ce qui correspond à une mesure à forte intensité lumineuse. Il y aura donc une forte concentration de porteurs de charges et ce seront les recombinaisons bimoléculaires qui dominent.

Dans les deux cas, nous cherchons à limiter les recombinaisons (en court-circuit), ce qui correspond à un temps de vie effectif élevé et des recombinaisons bimoléculaires lentes. Dans ces conditions, les charges ont une plus grande probabilité d'être collectées aux électrodes avant d'être recombinaisons. Pour les mesures de transitoires de V_{OC} , nous sommes en circuit ouvert. Dans ces conditions, plus la mobilité des charges et/ou la densité de porteur est élevée, plus les recombinaisons seront rapides. En effet, le coefficient de Langevin pour les recombinaisons bimoléculaires (k_R) correspond à :

$$k_R = \frac{(\mu_e + \mu_h)q}{\varepsilon} \quad \text{Équation 6}$$

Où μ_e et μ_h sont les mobilités des charges, q la charge élémentaire et ε la permittivité diélectrique.

Dans nos dispositifs optimaux, nous devons donc observer le temps de vie effectif (voir Figure III-20-b) le plus faible.

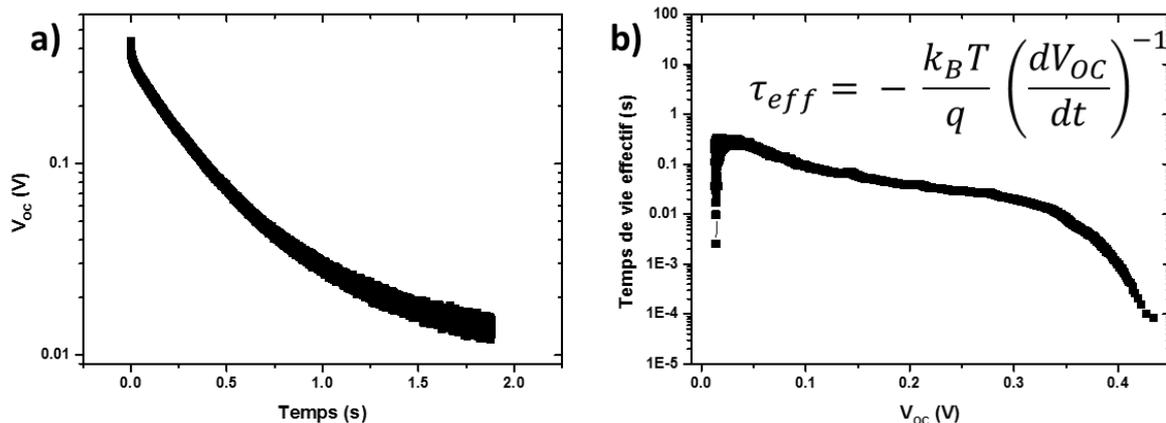


Figure III-20: a) Courbe caractéristique obtenue par transitoire de V_{OC} et b) Temps de vie caractéristique des recombinaisons obtenu avec l'Equation 5.

Si nous regardons la Figure III-21 nous voyons que nous obtenons le V_{OC} à l'état stationnaire le plus élevé dans le cas avec 100% d'o-xylène. C'est aussi dans ce cas que les recombinaisons bimoléculaires sont les plus lentes et nous atteignons rapidement un plateau. Ce dernier correspond soit aux recombinaisons monomoléculaires soit au courant de fuite de nos dispositifs, car il n'est pas négligeable dans notre cas.

Ces observations sont contradictoires avec nos résultats précédents. En effet, nous avons montré que les dispositifs fabriqués à partir d'une solution à 100% d'o-xylène sont les moins performants. Ils présentent le courant d'obscurité le plus élevé. Nous obtenons également la plus faible sensibilité. Pour justifier ce résultat inattendu, nous pouvons mentionner que ces photodétecteurs ont vieilli entre les mesures de courbes IV et de transitoires de tension. En effet, dans les courbes IV le V_{oc} de tous ces dispositifs est compris entre 0,2V et 0,3V en irradiant à $2,1 \text{ mW/cm}^2$. Lors des mesures de transitoires de V_{oc} , les valeurs de V_{oc} observée juste avant la fin de l'impulsion lumineuse (avec une impulsion suffisamment longue pour atteindre l'équilibre entre la génération et les recombinaisons) sont complètement différentes d'une condition à l'autre malgré l'utilisation d'une même source lumineuse pour l'excitation.

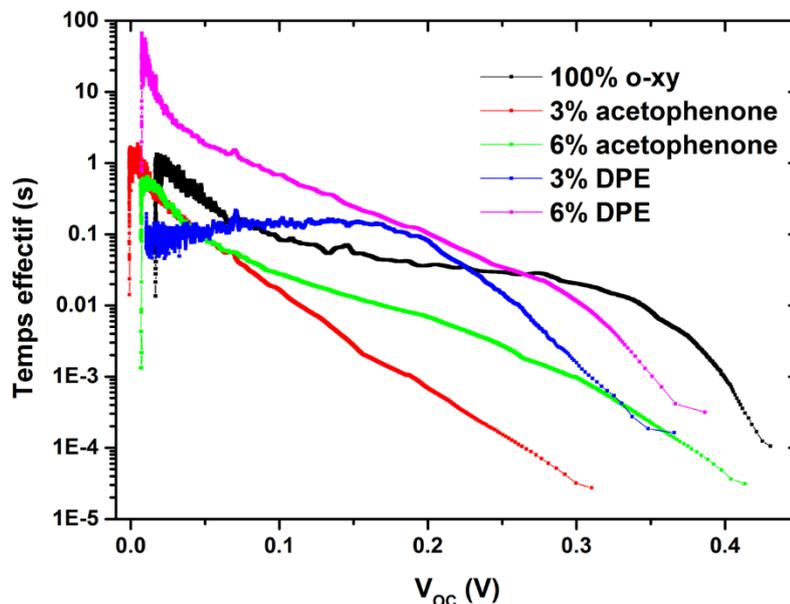


Figure III-21: Graphe représentant le temps effectif de recombinaison des charges photogénérées en fonction de l'évolution du V_{oc} pour différents additifs (mesuré avec une haute impédance -1Ω - pour être en condition de circuit ouvert).

Malgré le désaccord entre les performances et les transitoires de tension de circuit ouvert, nous avons sélectionné l'o-xylène avec 3% de DPE car il montre la meilleure amélioration de la sensibilité tout en diminuant le courant d'obscurité. Ces mesures de transitoires de V_{oc} montrent toutefois un vieillissement des photodétecteurs suite à toutes les mesures consécutives effectuées.

Maintenant que nous avons optimisé la morphologie de la couche active, nous voulons réussir à diminuer le courant d'obscurité des photodétecteurs. L'étape suivante de notre optimisation consiste donc à modifier les couches interfaciales qui peuvent entre-autre servir comme barrières à l'injection des charges et donc réduire le courant d'obscurité.

III.4.3 Impact des couches interfaciales

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la couche bloquant l'injection des trous en polarisation inverse. Comme nous travaillons en structure inverse, cela correspond à la couche entre l'ITO et la couche active. Dans cette étude, nous avons étudié deux matériaux : le PEIE et le ZnO, séparément ou en couches successives. Ces matériaux ont également pour rôle de réduire le travail de sortie de l'ITO^{6,50,51} afin d'obtenir cette structure inverse. Ces travaux de sortie ont été mesurés par sonde de Kelvin et sont répertoriés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: Mesures par sonde de Kelvin des travaux de sortie de l'ITO avec différentes couches interfaciales.

ITO recouvert de	ITO seul	ZnO	ZnO + 0,075%w PEIE	ZnO + 0,3 %w PEIE	ZnO + 0,45%w PEIE	0,075%w PEIE	0,3%w PEIE	0,45%w PEIE
Travail de sortie (eV)	5,11	4,62	4,16	4,12	4,04	4,21	4,17	4,15

L'ajout de PEIE sur le ZnO permet de réduire significativement le travail de sortie de l'électrode. Ce qui augmente la barrière d'énergie à l'injection des charges en polarisation inverse. L'épaisseur de ZnO est de 40 nm tandis que le PEIE a une épaisseur inférieure à 10 nm et croissante avec la concentration en PEIE⁶. Comme le PEIE est un isolant, l'épaisseur ne peut pas être trop élevée au risque d'empêcher la collection des charges photogénérées.

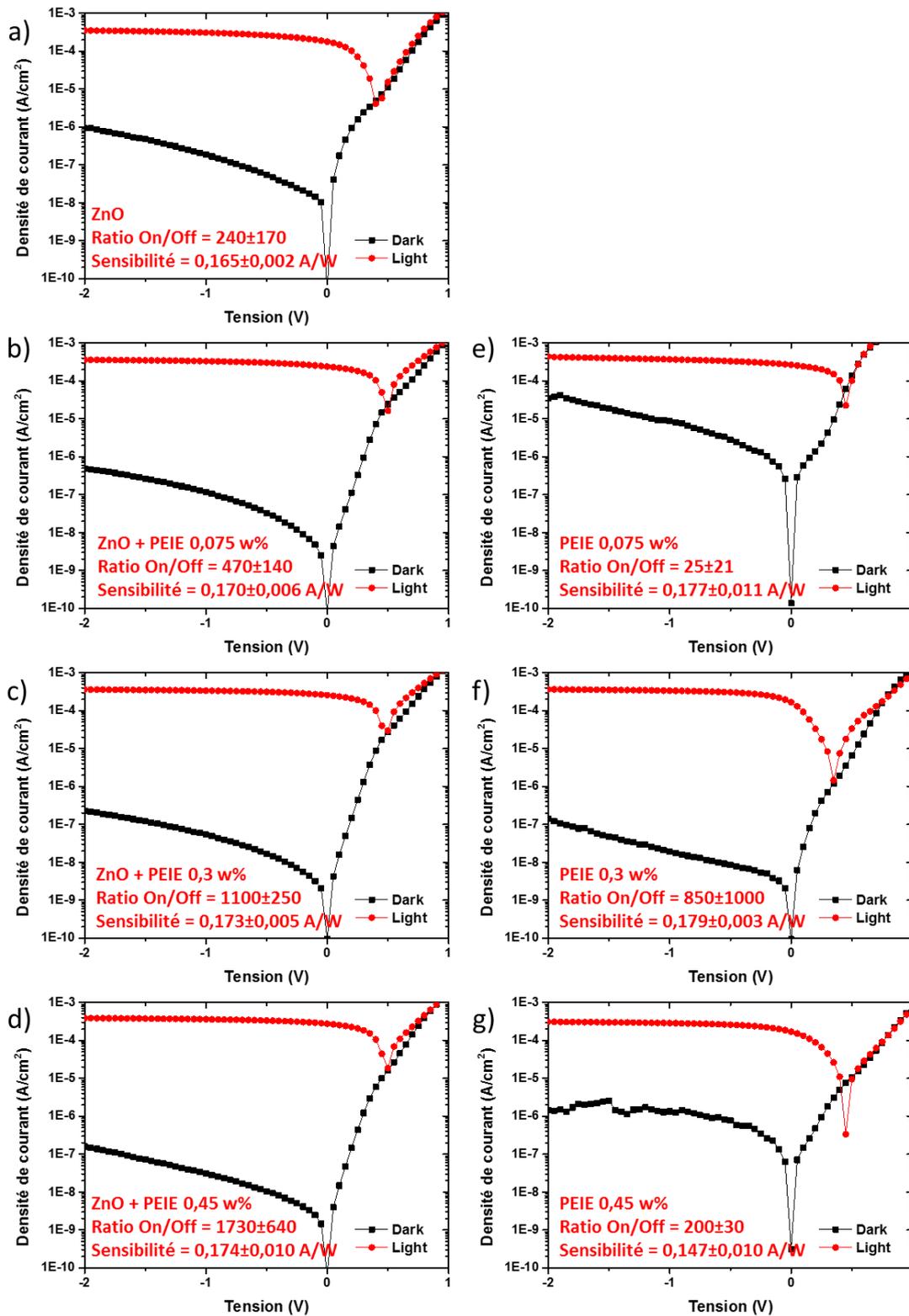


Figure III-22: Performances des photodétecteurs avec différentes couches interfaciales (IL) et l'architecture suivante ITO/IL/DPPDTS-EH 20mg/ml 1:1 PC₆₀BM/MoO₃/Ag. a) ZnO, b) ZnO + PEIE 0,075w%, c) ZnO + PEIE 0,3w%, d) ZnO + PEIE 0,45w%, e) PEIE 0,075w%, f) PEIE 0,3w% et g) PEIE 0,45w%. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Commentons les performances représentées à la Figure III-22. Premièrement si nous comparons les photodétecteurs sans ZnO et une concentration croissante de PEIE (e-f-g), nous remarquons bien une diminution du courant d'obscurité lorsque la concentration augmente. Le graphe illustré à la Figure III-22-g ne suit pas cette tendance mais ceci est probablement dû à un problème survenu pendant la fabrication des photodétecteurs. En effet, ce graphe correspond aux conditions optimales sélectionnées lors de la dernière étape d'optimisation et devrait correspondre à celui de la Figure III-18-c où le courant d'obscurité est légèrement diminué par rapport aux photodétecteurs fabriqués à partir d'une solution moins concentrée en PEIE. Dans le cas où du ZnO est déposé au préalable, nous observons la diminution du courant d'obscurité lors de l'ajout de PEIE de plus en plus concentré. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons représenté à la Figure III-23 la dispersion de la densité de courant d'obscurité à -2V pour chaque couche interfaciale. Nous voyons au point a) la tendance décrite précédemment i.e. la diminution de la densité de courant d'obscurité lorsque la concentration en PEIE augmente (en présence de ZnO). Lorsqu'il n'y a pas de ZnO, nous voyons au point b) que la dispersion des points pour chaque concentration en PEIE nous empêche de faire une conclusion et nécessiterait une étude sur un plus grand nombre de photodétecteurs. Néanmoins, nous pouvons supposer que la tendance serait identique au cas avec le ZnO si nous n'avions pas une si grande dispersion avec le PEIE seul.

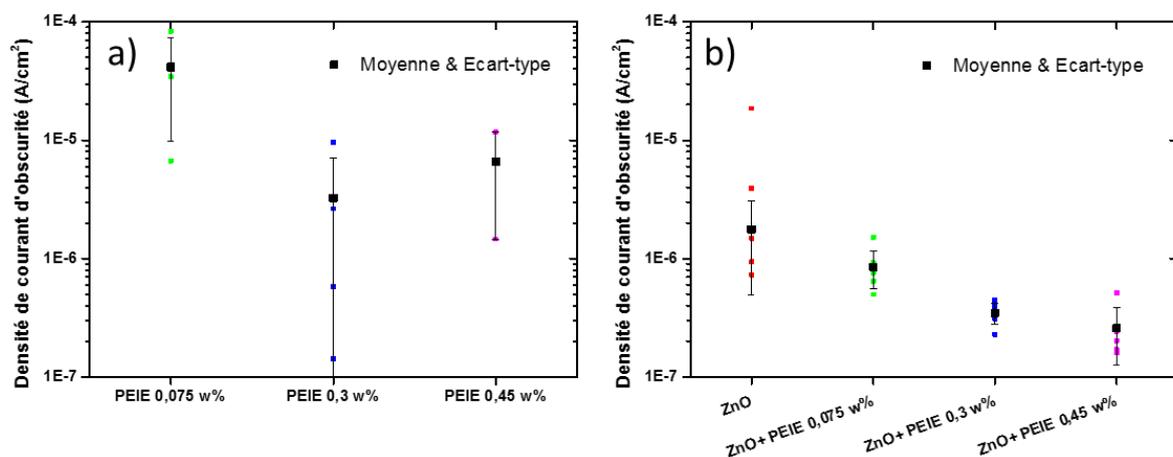


Figure III-23: Nuage de points de la densité de courant d'obscurité à -2V pour tous les photodétecteurs fonctionnels. a) PEIE (sans ZnO) et b) ZnO avec ou sans PEIE à différentes concentrations.

La sensibilité est aussi augmentée par rapport à l'étape d'optimisation précédente. Le dépôt de PEIE sur du ZnO ne provoque pas de diminution de sensibilité ce qui prouve que l'extraction des charges n'est pas influencée par le ZnO. Les photodétecteurs dont l'architecture est composée de ZnO montrent toutefois une meilleure répétabilité/stabilité en ce qui concerne la mesure du courant d'obscurité.

Les mesures affichées à la Figure III-24 confirment les valeurs calculées à partir des courbes IV. Nous observons toutefois des mesures significativement bruitées (c-d). En effet, presque tous les photodétecteurs correspondant à cette condition de fabrication ne fonctionnaient pas. Les seuls dispositifs qui fonctionnent présentent des courbes IV avec des courants d'obscurité qui fluctuent de manière imprédictible.

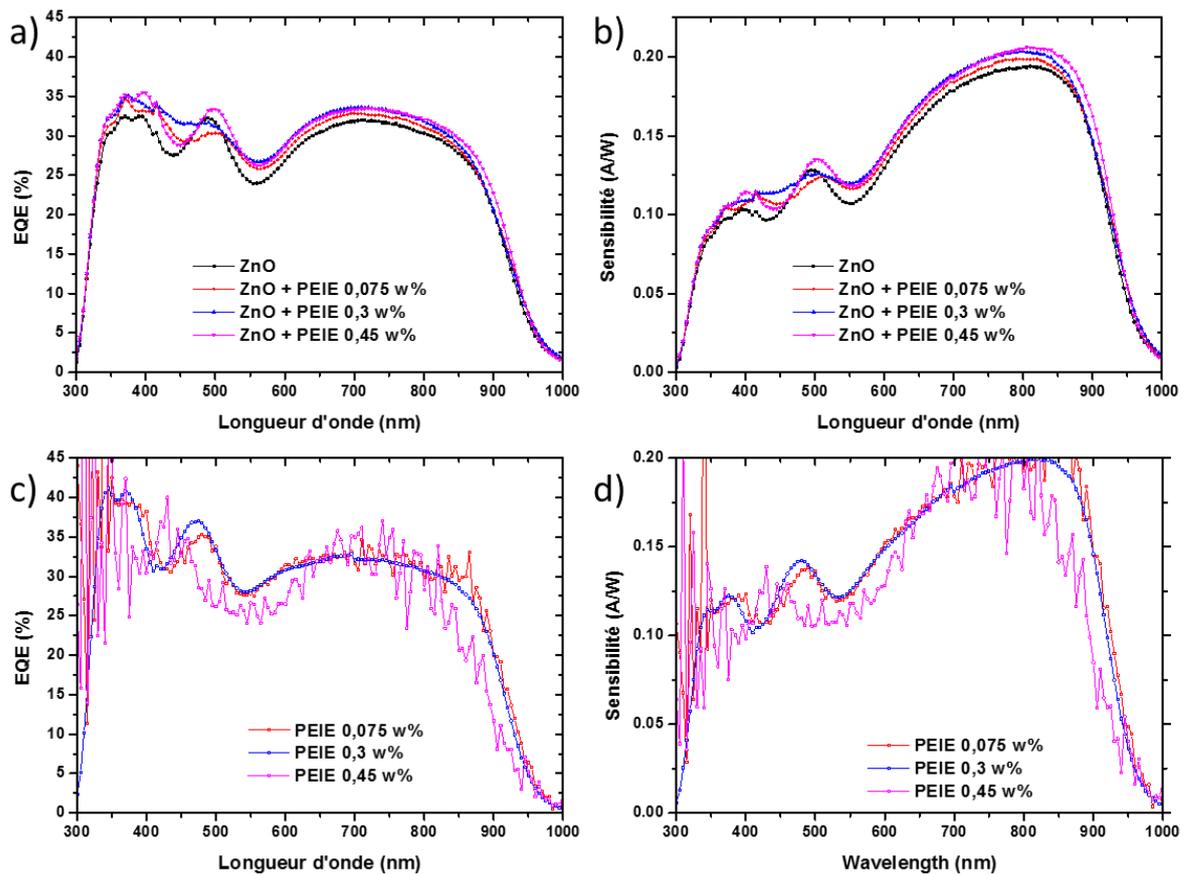


Figure III-24: EQE (a et c) et sensibilité (b et d) des photodétecteurs avec différentes couches interfaciales (mesurés à -2V).

Les résultats ci-dessus indiquent que l'augmentation de la concentration en PEIE permet la diminution du courant d'obscurité mesuré. De plus, la présence de ZnO n'améliore pas ce courant mais il permet tout de même une meilleure répétabilité de l'expérience.

Nous avons mesuré la linéarité à -2V à partir des photodétecteurs possédant les meilleures performances (Figure III-22-d). Nous obtenons une linéarité sur 5 ordres de grandeurs avec ces photodétecteurs (Figure III-25).

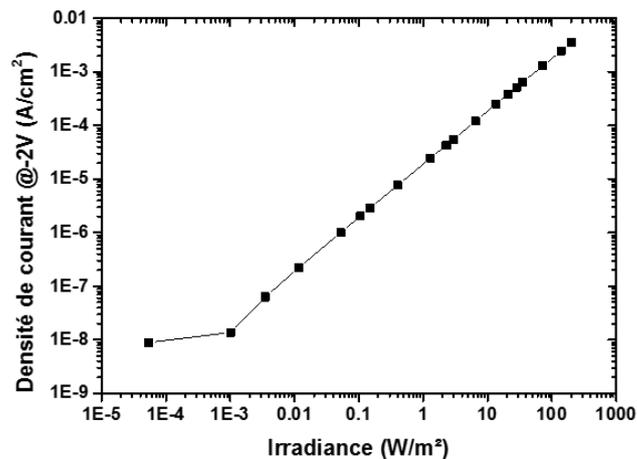


Figure III-25: Mesure de la linéarité à -2V pour un photodétecteur avec l'architecture ITO/ZnO/PEIE 0,45%w/DPPDTS-EH 1:1 PC₆₀BM/MoO₃/Ag. La couche active est déposée à partir d'une solution d'o-xylène 97:3 DPE à 800 rpm.

La détectivité spécifique a également été calculée à partir de cette courbe. Sa valeur est représentée en fonction de la tension appliquée (Figure III-26).

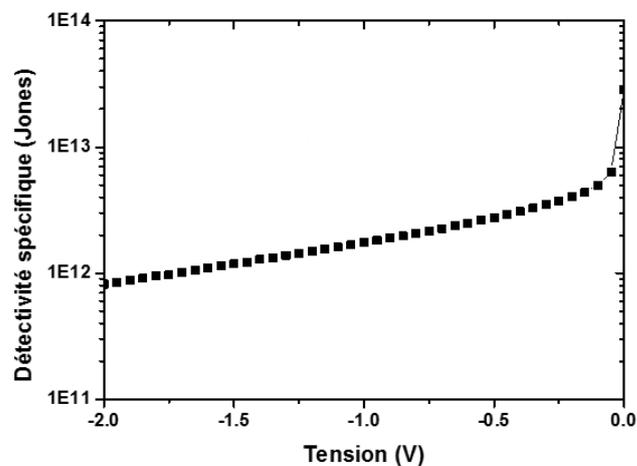


Figure III-26: Graphe de la détectivité spécifique en fonction de la tension appliquée pour un photodétecteur avec l'architecture ITO/ZnO/PEIE 0,45%w/DPPDTS-EH 1:1 PC₆₀BM/MoO₃/Ag. La couche active est déposée à partir d'une solution d'o-xylène 97:3 DPE à 800 rpm.

Nous voyons que la détectivité spécifique (D^*) augmente lorsque la tension appliquée est plus faible. Ceci est dû à la diminution du courant d'obscurité lorsque la tension appliquée diminue. Dans ce cas, il est plus intéressant de travailler à une tension de -0,2V que -2V. En effet, D^* augmente de $8,19 \cdot 10^{11}$ Jones (-2V) à $4,04 \cdot 10^{12}$ Jones (-0,2V). A cette tension, le ratio On/Off est de 75000 et la sensibilité est de 0,15 A/W.

III.5 Le phénomène de gain

Le gain est un phénomène par lequel il est possible de collecter plus d'un électron pour un seul photon absorbé. Précédemment, nous avons vu apparaître un phénomène de gain dans nos photodiodes (Figure III-11) en tension directe. En effet, la présence de PC₆₀BM à l'interface avec l'électrode de MoO₃/Ag provoque un rapprochement des travaux de sortie des deux électrodes. Dans notre cas, nous nous rapprochons d'un dispositif « tout-électrons » comme nous nous rapprochons du travail de sortie de l'électrode ITO/PEIE.

Une étude théorique du phénomène de gain a été effectuée au cours de ce projet au Laboratoire Hubert Curien de l'université Jean Monnet - Institut d'Optique. La modélisation repose sur des simulations de type dérive diffusion couplée avec Poisson, dont les paramètres d'entrée (mobilités, caractéristiques des pièges, travaux de sortie) ont été déterminés expérimentalement à partir du fit des caractéristiques I-V des photodiodes à base de PCDTBT:PC₆₀BM étudiées au préalable (Figure III-27). Les photorésistances étudiées sont des dispositifs « tout-trous » également à base de ces matériaux.

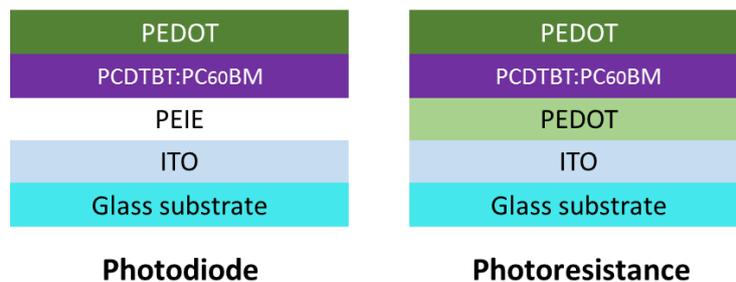


Figure III-27: Architecture des photodiodes et des photorésistances utilisées pour l'étude du gain.

L'étude par simulation a permis de déterminer les principaux mécanismes responsables du phénomène de gain. En premier lieu, il faut un courant d'injection significatif en régime inverse, c'est pourquoi on l'observe plus facilement dans des photorésistances (ici un transport d'injection de trous) et pas dans les photodiodes (ou alors seulement en régime direct). Ensuite, il faut des pièges capables de fixer l'autre type de porteur lors de l'éclairement (ici les électrons). Ces électrons photogénérés puis piégés dans la couche active créent un champ électrique qui induit une injection de charges depuis les électrodes (un surplus de courant de trous). Ainsi, il est possible de collecter plusieurs charges à partir de l'absorption d'un seul photon.

Nous remarquons une correspondance satisfaisante entre la simulation et l'expérience lorsque nous utilisons des paramètres expérimentaux extraits de mesure en photodiodes avec cette même couche active¹³ (Figure III-28). Nous remarquons également une dépendance de la sensibilité avec l'irradiance, ce qui est caractéristique du phénomène de gain. Ces observations nous permettent de valider le modèle utilisé pour les simulations.

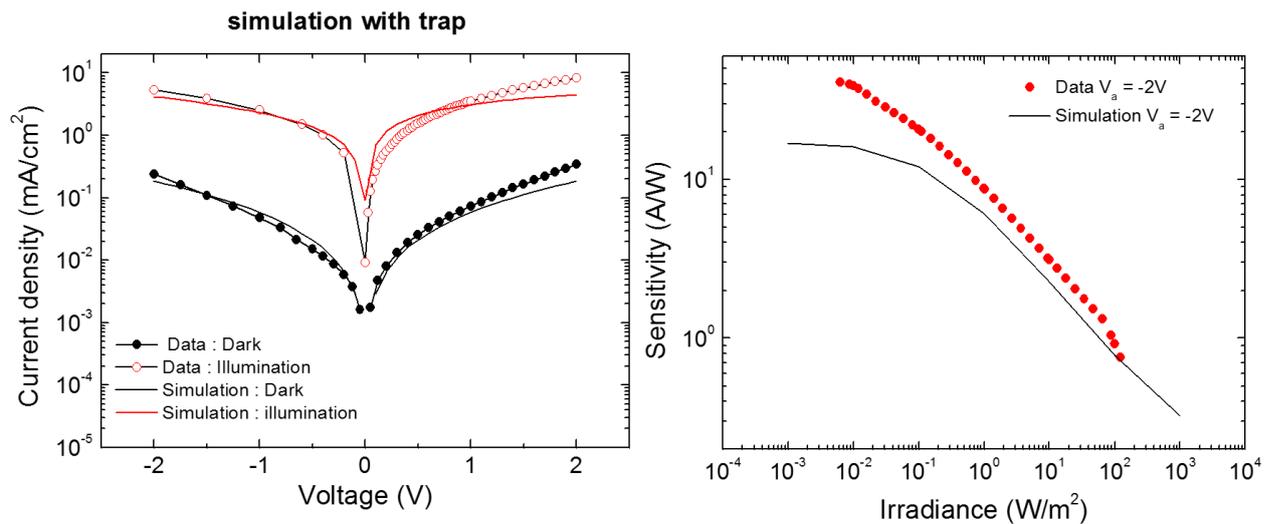


Figure III-28: Résultat expérimental et simulation d'une courbe IV et de la sensibilité d'une photorésistance.

Les conclusions de cette étude sont que, malgré la présence de gain, la détectivité des photorésistances reste faible à cause du courant d'obscurité élevé nécessaire pour observer du gain. De plus, le gain est élevé uniquement pour de faibles puissances lumineuses. Les photorésistances seront donc intéressantes uniquement dans le cas où nous n'arrivons pas à obtenir des photodiodes performantes, c'est-à-dire avec un faible courant d'obscurité, par exemple à cause de mauvais contacts ou si nous n'arrivons pas à diminuer la concentration de pièges recombinants dans la couche active. De plus, le gain diminue avec la fréquence pour atteindre un plateau vers 1 Hz ce qui correspond au temps de réponse des pièges responsables du gain. Au-delà de cette fréquence, la photorésistance continue de fonctionner, mais sans gain, jusqu'à la fréquence de coupure classique de la photorésistance. Un article intitulé **'Physics of Trap Assisted Photo-Multiplication in Vertical Organic Photoresistors'** concernant cette étude a été soumis dans **'Journal of Applied Physics'**. Pour la réalisation de cette étude, j'ai fabriqué et caractérisé tous les photodétecteurs et photorésistances utilisées pour la simulation.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la solubilité est le premier paramètre à prendre en compte lors de la mise en œuvre des photodétecteurs. En effet, la solubilité est nécessaire pour obtenir des films de couche active épais (> 200 nm). De plus, la présence d'agrégat insoluble limite l'amélioration du courant d'obscurité à cause des courants de fuite. C'est pourquoi nous avons utilisé le DPPDTS-EH, plus soluble que le DPPDTS-C16 dans l'o-xylène. Un autre atout jouant en la faveur du DPPDTS-EH est l'augmentation de sa mobilité des trous ($3,8 \cdot 10^{-4}$ cm²/V.s) par rapport au DPPDTS-C16 ($0,8 \cdot 10^{-4}$ cm²/V.s). Dans ce cas, nous pouvons

augmenter l'épaisseur du film afin d'absorber toute la lumière incidente sans compromettre la collection des charges aux électrodes.

Nous avons également décrit le rôle important des additifs sur la morphologie final du film. Cette modification de la morphologie provoque une forte amélioration de la sensibilité à 850 nm. En effet, la sensibilité (à -2V) augmente de 0,03 A/W sans additif à 0,15 A/W en présence de DPE. L'étude réalisée par AFM montre une modification de la morphologie de surface. Nous supposons que cette modification se reflète sur la morphologie par une meilleure séparation de phase de la couche active. Ce qui est cohérent avec l'augmentation de la sensibilité. L'augmentation du ratio DPPDTS-EH:PC₆₀BM a également permis de mettre en évidence l'importance de la morphologie de cette couche et des phénomènes d'agrégations pouvant se produire aux interfaces avec les électrodes.

Finalement, en modifiant la couche à l'interface ITO/Couche active pour réduire le courant d'obscurité, nous obtenons des photodétecteurs possédant un courant d'obscurité de $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² tout en gardant une sensibilité de 0,18 A/W à -2V et une linéarité sur 5 ordres de grandeur. Une augmentation de D^* est observée lorsque nous la mesurons à -2V ($8,19 \cdot 10^{11}$ Jones) et à -0,2V ($4,04 \cdot 10^{12}$ Jones). En effet, à cette tension le courant d'obscurité est réduit de deux ordres de grandeur pour atteindre $4 \cdot 10^{-9}$ A/cm². Les performances sont améliorées malgré une légère diminution de la sensibilité (0,15 A/W au lieu de 0,18 A/W).

Nous voyons avec ces résultats que nous pouvons obtenir des photodétecteurs fonctionnels à partir de matériaux innovants et donc très peu connus de la littérature. Leur fonctionnement est dépendant d'une multitude de facteur dont certains sont intrinsèques aux matériaux tel que la solubilité ou la mobilité. Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, si un seul de ces facteurs ne suit pas les critères nécessaires au fonctionnement d'un photodétecteur, nous ne pourrions pas obtenir des photodétecteurs fonctionnels.

Le courant d'obscurité et la sensibilité sont encore améliorables si nous les comparons à nos cellules de référence à base de PCDTBT. Cependant, la faible bande interdite des matériaux absorbant dans l'infrarouge est un facteur limitant la réduction du courant d'obscurité. De plus, une étude plus approfondie de leur comportement sous une excitation sinusoïdale est nécessaire. Cette étude permettra de mieux comprendre les phénomènes de recombinaisons et également de déterminer la fréquence de coupure de ces dispositifs.

III.7 Bibliographie

- (1) So, S. K.; Choi, W. K.; Cheng, C. H.; Leung, L. M.; Kwong, C. F. Surface Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide Substrates for Organic Electroluminescent Devices. *Appl. Phys. A* **1999**, *68* (4), 447–450. <https://doi.org/10.1007/s003390050921>.
- (2) Şahin, Y.; Alem, S.; de Bettignies, R.; Nunzi, J.-M. Development of Air Stable Polymer Solar Cells Using an Inverted Gold on Top Anode Structure. *Thin Solid Films* **2005**, *476* (2), 340–343. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.018>.

- (3) Li, G.; Chu, C.-W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (25), 253503. <https://doi.org/10.1063/1.2212270>.
- (4) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (7), 686–714. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>.
- (5) Zhang, F.; Xu, X.; Tang, W.; Zhang, J.; Zhuo, Z.; Wang, J.; Wang, J.; Xu, Z.; Wang, Y. Recent Development of the Inverted Configuration Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95* (7), 1785–1799. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.002>.
- (6) Kielar, M.; Dhez, O.; Pecastaings, G.; Curutchet, A.; Hirsch, L. Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 39201. <https://doi.org/10.1038/srep39201>.
- (7) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 768650 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/768650> (accessed Aug 30, 2019).
- (8) Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12666–12731. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098>.
- (9) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Zou, J.; Jen, A. K.-Y. Indium Tin Oxide-Free Semi-Transparent Inverted Polymer Solar Cells Using Conducting Polymer as Both Bottom and Top Electrodes. *Org. Electron.* **2009**, *10* (7), 1401–1407. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.06.019>.
- (10) Galagan, Y.; Shanmugam, S.; Teunissen, J. P.; Eggenhuisen, T. M.; Biezemans, A. F. K. V.; Van Gijsegem, T.; Groen, W. A.; Andriessen, R. Solution Processing of Back Electrodes for Organic Solar Cells with Inverted Architecture. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *130*, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.007>.
- (11) Deckman, I.; Lechêne, P. B.; Pierre, A.; Arias, A. C. All-Printed Full-Color Pixel Organic Photodiode Array with a Single Active Layer. *Org. Electron.* **2018**, *56*, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.02.009>.
- (12) Kielar, M. Photodétecteurs Organiques : Conception, Caractérisation et Étude Des Mécanismes de Défaillance. thesis, Bordeaux, 2016.
- (13) Kielar, M.; Daanoune, M.; François-Martin, O.; Flament, B.; Dhez, O.; Pandey, A. K.; Chambon, S.; Clerc, R.; Hirsch, L. Insights into the Failure Mechanisms of Organic Photodetectors. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4* (2), 1700526. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700526>.
- (14) Kontturi, E.; Thüne, P. C.; Niemantsverdriet, J. W. Novel Method for Preparing Cellulose Model Surfaces by Spin Coating. *Polymer* **2003**, *44* (13), 3621–3625. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00283-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00283-0).
- (15) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. 6 Studies of Spin-Coated Polymer Films. *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **2005**, *101* (0), 174–201. <https://doi.org/10.1039/B408857N>.
- (16) Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.* **1958**, *29* (5), 858–862. <https://doi.org/10.1063/1.1723300>.
- (17) Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hess, D. W. A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resists. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56* (4), 1199–1206. <https://doi.org/10.1063/1.334049>.
- (18) Spin Coating, A Complete Guide to Theory and Techniques <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed Aug 29, 2019).

- (19) Zhang, S.; Ye, L.; Zhang, H.; Hou, J. Green-Solvent-Processable Organic Solar Cells. *Mater. Today* **2016**, *19* (9), 533–543. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.02.019>.
- (20) Publications - Crystallization Systems <https://www.crystallizationsystems.com/publications> (accessed Sep 6, 2019).
- (21) Keivanidis, P. E.; Ho, P. K. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. The Dependence of Device Dark Current on the Active-Layer Morphology of Solution-Processed Organic Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (22), 3895–3903. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000967>.
- (22) Choi, H.; Ko, S.-J.; Kim, T.; Morin, P.-O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit Current Density and High Fill Factor. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (21), 3318–3324. <https://doi.org/10.1002/adma.201501132>.
- (23) Shafian, S.; Jang, Y.; Kim, K. Solution Processed Organic Photodetector Utilizing an Interdiffused Polymer/Fullerene Bilayer. *Opt. Express* **2015**, *23* (15), A936–946. <https://doi.org/10.1364/OE.23.00A936>.
- (24) Vongsaysy, U.; Bassani, D. M.; Servant, L.; Pavageau, B.; Wantz, G.; Aziz, H. Formulation Strategies for Optimizing the Morphology of Polymeric Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: A Brief Review. *J. Photonics Energy* **2014**, *4* (1), 040998. <https://doi.org/10.1117/1.JPE.4.040998>.
- (25) Peet, J.; Soci, C.; Coffin, R. C.; Nguyen, T. Q.; Mikhailovsky, A.; Moses, D.; Bazan, G. C. Method for Increasing the Photoconductive Response in Conjugated Polymer/Fullerene Composites. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (25), 252105. <https://doi.org/10.1063/1.2408661>.
- (26) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing with Alkane Dithiols. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (7), 497–500. <https://doi.org/10.1038/nmat1928>.
- (27) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3619–3623. <https://doi.org/10.1021/ja710079w>.
- (28) Vongsaysy, U.; Pavageau, B.; Wantz, G.; Bassani, D. M.; Servant, L.; Aziz, H. Guiding the Selection of Processing Additives for Increasing the Efficiency of Bulk Heterojunction Polymeric Solar Cells <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201300752> (accessed Aug 30, 2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201300752>.
- (29) Machui, F.; Abbott, S.; Waller, D.; Koppe, M.; Brabec, C. J. Determination of Solubility Parameters for Organic Semiconductor Formulations. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (19), 2159–2165. <https://doi.org/10.1002/macp.201100284>.
- (30) Kaake, L.; Dang, X.-D.; Leong, W. L.; Zhang, Y.; Heeger, A.; Nguyen, T.-Q. Effects of Impurities on Operational Mechanism of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (12), 1706–1712. <https://doi.org/10.1002/adma.201203786>.
- (31) Aghassi, A.; Fay, C. D. Understanding the Loss Mechanisms in High-Performance Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells Doped with a PFN Impurity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (24), 13176–13185. <https://doi.org/10.1039/C9CP01732A>.

- (32) Euvrard, J.; Revaux, A.; Cantarano, A.; Jacob, S.; Kahn, A.; Vuillaume, D. Impact of Unintentional Oxygen Doping on Organic Photodetectors. *Org. Electron.* **2018**, *54*, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.008>.
- (33) Münstedt, H. Rheological Properties and Molecular Structure of Polymer Melts. *Soft Matter* **2011**, *7* (6), 2273–2283. <https://doi.org/10.1039/C0SM00891E>.
- (34) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (8), 757–764. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400017>.
- (35) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. Effect of Macromolecular Parameters and Processing Conditions on Supramolecular Organisation, Morphology and Electrical Transport Properties in Thin Layers of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *Synth. Met.* **2006**, *11–13* (156), 815–823. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.04.012>.
- (36) Guo, X.; Zhang, M.; Tan, J.; Zhang, S.; Huo, L.; Hu, W.; Li, Y.; Hou, J. Influence of D/A Ratio on Photovoltaic Performance of a Highly Efficient Polymer Solar Cell System. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (48), 6536–6541. <https://doi.org/10.1002/adma.201202719>.
- (37) Schmerl, N.; Andersson, G. A Layered Structure at the Surface of P3HT/PCBM Blends. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (33), 14993–15002. <https://doi.org/10.1039/C1CP20734B>.
- (38) Yao, J.; Kirchartz, T.; Vezie, M. S.; Faist, M. A.; Gong, W.; He, Z.; Wu, H.; Troughton, J.; Watson, T.; Bryant, D.; et al. Quantifying Losses in Open-Circuit Voltage in Solution-Processable Solar Cells. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *4* (1), 014020. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.014020>.
- (39) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (12), 125204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125204>.
- (40) Rahimi Chatri, A.; Torabi, S.; Le Corre, V. M.; Koster, L. J. A. Impact of Electrodes on Recombination in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (14), 12013–12020. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19234>.
- (41) Azzouzi, M.; Kirchartz, T.; Nelson, J. Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells. *Trends Chem.* **2019**, *1* (1), 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.010>.
- (42) Kröger, M.; Hamwi, S.; Meyer, J.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. Role of the Deep-Lying Electronic States of MoO₃ in the Enhancement of Hole-Injection in Organic Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (12), 123301. <https://doi.org/10.1063/1.3231928>.
- (43) Jo, J.; Gendron, D.; Najari, A.; Moon, J. S.; Cho, S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells Based on a Low-Bandgap Carbazole-Diketopyrrolopyrrole Copolymer. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (20), 203303. <https://doi.org/10.1063/1.3508951>.
- (44) Torto, L.; Cester, A.; Wrachien, N.; Rizzo, A.; Gedefaw, D.; Andersson, M. R.; Seri, M.; Muccini, M. Application of an Open-Circuit Voltage Decay Model to Compare the Performances of Donor Polymers in Bulk Heterojunction Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.* **2018**, *8* (2), 517–524. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2792461>.
- (45) Torto, L.; Cester, A.; Passarini, L.; Rizzo, A.; Wrachien, N.; Seri, M.; Muccini, M. Open Circuit Voltage Decay as a Tool to Assess the Reliability of Organic Solar Cells:

- P3HT:PCBM vs. HBG1:PCBM. In *2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*; 2017; pp 2F-2.1-2F-2.10. <https://doi.org/10.1109/IRPS.2017.7936272>.
- (46) Thakur, A. K.; Baboz, H.; Wantz, G.; Hodgkiss, J.; Hirsch, L. Relation between Charge Carrier Density and Lifetime in Polymer-Fullerene Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (4), 044502. <https://doi.org/10.1063/1.4746787>.
- (47) Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Giménez, S. Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (40), 17278–17290. <https://doi.org/10.1021/jp9037649>.
- (48) Garcia-Belmonte, G.; Boix, P. P.; Bisquert, J.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Simultaneous Determination of Carrier Lifetime and Electron Density-of-States in P3HT:PCBM Organic Solar Cells under Illumination by Impedance Spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (2), 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.10.015>.
- (49) Proctor, C. M.; Nguyen, T.-Q. Effect of Leakage Current and Shunt Resistance on the Light Intensity Dependence of Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (8), 083301. <https://doi.org/10.1063/1.4913589>.
- (50) Olson, D. C.; Piris, J.; Collins, R. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S. Hybrid Photovoltaic Devices of Polymer and ZnO Nanofiber Composites. *Thin Solid Films* **2006**, *496* (1), 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.179>.
- (51) Saracco, E.; Bouthinon, B.; Verilhac, J.-M.; Celle, C.; Chevalier, N.; Mariolle, D.; Dhez, O.; Simonato, J.-P. Work Function Tuning for High-Performance Solution-Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (45), 6534–6538. <https://doi.org/10.1002/adma.201302338>.

Chapitre IV : Le PDPPTT, performances d'un matériau commercial

Table des matières

Chapitre IV Le PDPPTT, performances d'un matériau commercial.....	111
IV.1 Influence du solvant et de l'additif.....	111
IV.2 Détermination de la couche interfaciale optimale	117
IV.2.1 Le courant d'obscurité	117
IV.2.2 Le photocourant et la sensibilité.....	118
IV.3 Modification de la couche active.....	120
IV.3.1 Effet sur la morphologie.....	120
IV.3.2 Performances des photodétecteurs	123
IV.4 Effet du recuit	124
IV.5 Etude de reproductibilité	125
IV.6 Conclusion	126
IV.7 Bibliographie.....	127

Chapitre IV Le PDPPTT, performances d'un matériau commercial

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré les effets qu'ont le ratio Donneur:Accepteur, le solvant et les additifs utilisés sur les performances des photodétecteurs via la modification de la morphologie de la couche active.

En attendant de recevoir le deuxième lot de DPPDTS-EH nécessaire à l'optimisation présentée au chapitre précédent, nous avons décidé de réaliser une optimisation sur un polymère commercial, le PDPPTT (voir Figure IV-1), qui montre des performances intéressantes en cellules solaires. En effet, le PDPPTT est déjà connu de la littérature^{1,2} et permet d'obtenir des cellules solaires atteignant une efficacité de conversion supérieure à 9%². Un point intéressant des cellules solaires à base de ce matériau est la possibilité de former des films épais de la couche active, le J_{sc} augmentant jusqu'à 20mA/cm² à 340 nm d'épaisseur. Choi et al. observent une augmentation du photocourant avec des épaisseurs de couches actives élevées avec une saturation du J_{sc} à 22,3 mA/cm² pour une épaisseur de 400 nm. Cela montre bien que lorsque la collection des charges aux électrodes n'est pas limitée par la mobilité de celles-ci grâce à une mobilité élevée (pour le PDPPTT $\mu_{trous} = 0,37 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ par rapport à $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le DPPDTS-EH), l'épaisseur du film peut être augmentée afin d'améliorer l'absorption de la couche active. Ce point est important car une forte épaisseur de la couche active permet de réduire le courant d'obscurité au sein de nos photodétecteurs et si la mobilité des charges est suffisamment élevée nous pouvons espérer conserver une sensibilité élevée. Afin d'obtenir les premiers résultats, nous avons utilisé les paramètres optimisés dans la littérature² en changeant uniquement le CB pour de l'o-xylène (pour continuer à utiliser un solvant 'vert') avant de les réoptimiser pour leur nouvelle application au sein de photodétecteurs. Nous utilisons également le DPE comme additif.

IV.1 Influence du solvant et de l'additif

Même si nous changeons le CB pour un solvant plus 'vert' (o-xylène), une référence à base de CB a été réalisée, avec ou sans DPE. Nous avons vu au chapitre précédent que la présence de DPE provoque une modification de la morphologie induisant une augmentation de la sensibilité grâce à une meilleure séparation de phase. Ce phénomène a été mis en évidence par AFM. Nous avons également préparé des solutions dans l'ODCB pour comparaison.

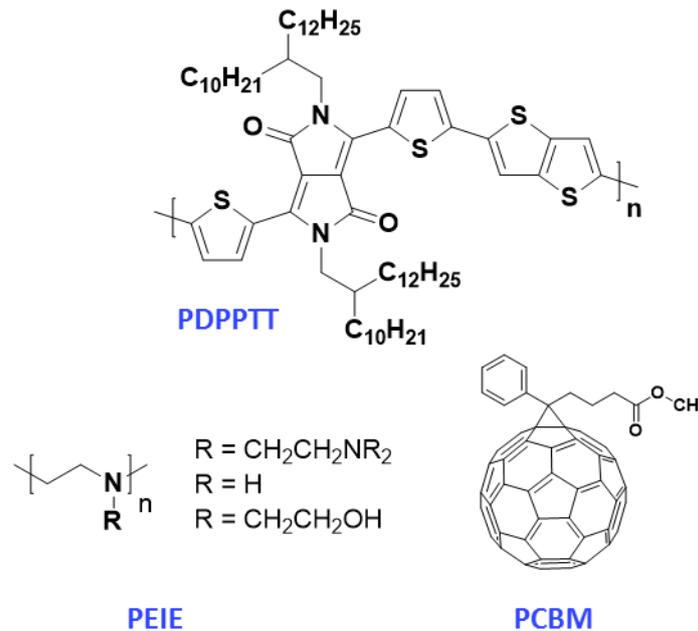


Figure IV-1: Structure chimique des matériaux utilisés dans l'optimisation réalisée dans ce chapitre.

Le PDPPTT est mélangé avec le PC₆₀BM dans un ratio 1:3 avec une concentration de 8 mg/ml en polymère. Ces solutions sont agitées pendant la nuit à 80°C avant d'être déposées par spin-coating avec une vitesse de rotation de 1500 rpm pendant 1 min. Un premier aperçu de la qualité des films (Figure IV-2) nous montre que le polymère est soluble dans les concentrations utilisées. Nous observons la présence de stries dans le cas du CB, ce qui est représenté par une plus grande dispersion de l'épaisseur autour de la valeur moyenne pour cette condition (Tableau IV-1). Ce phénomène peut apparaître lorsque le polymère et le solvant sont incompatibles³.

Tableau IV-1: Epaisseurs des couche active déposées à partir de solutions dans différents solvants, avec ou sans additif, le DPE.

	O-xylène	O-xylène + 6% DPE	CB	CB + 6% DPE	ODCB
Epaisseur (nm)	261 ± 1	257 ± 10	243 ± 54	240 ± 1	122 ± 2

Nous remarquons également une forte diminution de l'épaisseur dans le cas où de l'ODCB est utilisé comme solvant. Ceci peut s'expliquer par une plus faible volatilité du solvant³ i.e. une pression de vapeur saturante (P_{Vs}) plus faible. Les P_{Vs} étant proches pour l'o-xylène et le CB (Tableau IV-2), les épaisseurs sont similaires. Dans ce cas, nous pouvons nous demander pourquoi nous n'observons pas de diminution de l'épaisseur lorsqu'un additif (dont P_{Vs} est encore plus faible que pour l'ODCB) est ajouté dans l'o-xylène ou le CB. En première approximation nous pouvons dire que le pourcentage faible utilisé a peu d'influence sur la pression de vapeur saturante totale. La solubilité du polymère dépend également du solvant

et il y a également une influence de la température d'ébullition du solvant. Il est difficile de prédire l'épaisseur finale uniquement à partir des pressions de vapeurs saturantes.

Tableau IV-2: Pression de vapeur saturante et température d'ébullition de différents solvants. Valeurs provenant de ⁴.

	O-xylène	CB	ODCB	DPE
P_{vs} (mbar)	9,33	12	1,33	0,03
T_{éb} (°C)	144,4	132,22	180,56	258,89

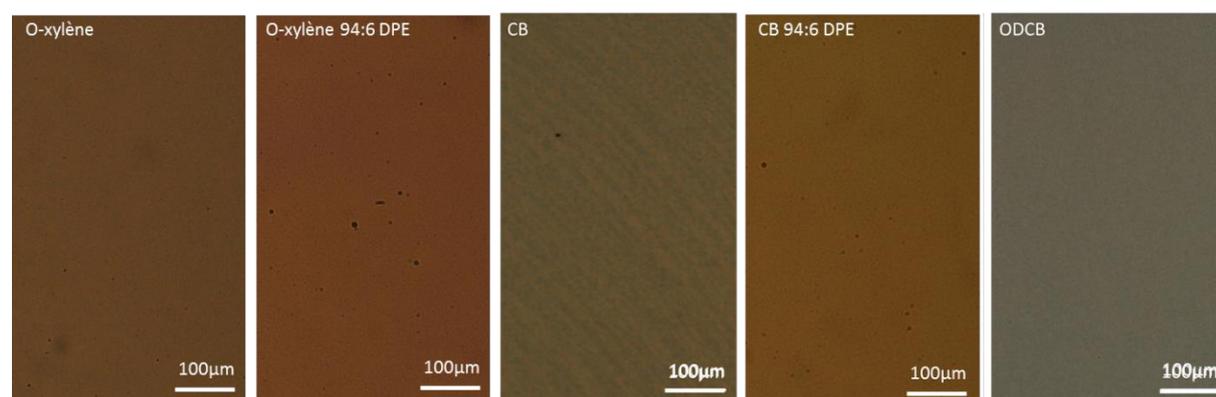


Figure IV-2: Image de microscopie optique des films de couche active déposés à partir de solutions dans différents solvants, avec ou sans additif, le DPE.

A la Figure IV-3, nous voyons que c'est avec le CB que nous observons la plus grande intensité d'absorbance puisqu'il est plus épais à certains endroits. La présence de stries (CB) provoque également la diffusion de la lumière au-delà de l'absorption réelle du PDPPTT. Nous voyons également que nous obtenons l'absorbance la plus faible lorsque l'épaisseur est plus faible (ODCB).

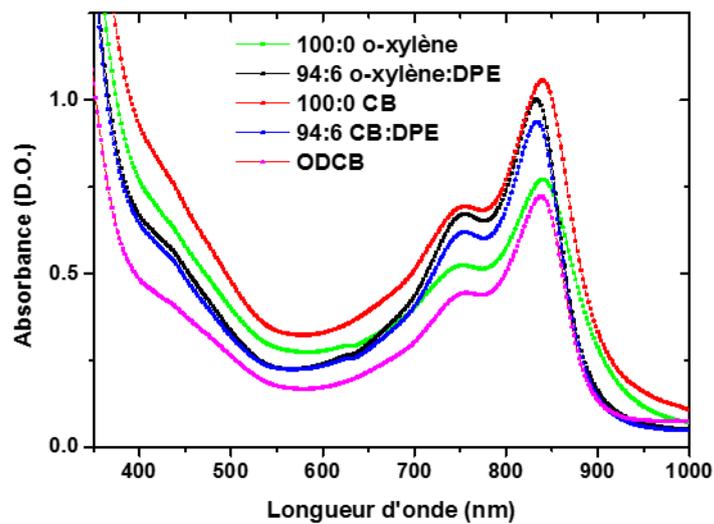


Figure IV-3: Spectre d'absorbance des films de couches actives déposées à partir de différents solvants, avec ou sans additif.

Etant donné la présence d'un pic d'absorption à 830 nm, nous utilisons une LED possédant une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de $2,1 \text{ mW/cm}^2$ pour tester nos photodétecteurs. Les résultats sont présentés à la Figure IV-4. Pour les mêmes raisons qu'au chapitre précédent, nous travaillons en architecture inverse ($\text{ZnO}+\text{PEIE}$) et nous déposons une électrode supérieure évaporée (MoO_3/Ag) pour éviter une exposition à l'air.

Nous commençons par comparer les performances des dispositifs sans additif. En ce qui concerne la sensibilité, nous voyons que celle-ci est légèrement plus élevée dans le cas de l'ODCB par rapport aux deux autres solvants et cela malgré l'absorption plus faible des films préparés avec l'ODCB. Nous avons vu précédemment que l'épaisseur est réduite de moitié. Dans ce cas, nous devrions observer une diminution de la sensibilité comme la mobilité des charges est élevée. En effet, l'absorption est plus faible dans ce cas. Cependant, la mobilité dépend énormément de la morphologie de la couche et de la séparation de phase entre le PDPPTT et le PC_{60}BM . Il est donc possible que la mobilité soit plus faible dans les films sans additif. Si c'est le cas, les charges photogénérées seront donc collectées plus rapidement (malgré l'absorption plus faible) et la probabilité de recombinaison de ces charges diminue. La valeur de sensibilité est cependant toujours faible à $0,034 \text{ A/W}$. Cette faible épaisseur facilite également l'injection des charges depuis les électrodes et nous voyons que le courant d'obscurité est un à deux ordres de grandeurs plus élevé que pour les autres solvants. Pour obtenir un bon photodétecteur, il est donc intéressant d'augmenter cette épaisseur pour réduire le courant d'obscurité.

En ce qui concerne l'o-xylène et le CB, la sensibilité est très proche (à -2V). L'extraction des charges photogénérées requiert toutefois d'appliquer une tension négative plus élevée afin de collecter toutes les charges générées. La différence est plus marquée au niveau du courant

d'obscurité. En effet, le courant d'obscurité est plus faible avec l'o-xylène. Comme les épaisseurs sont assez élevées, le courant d'obscurité reste faible dans les deux cas mais est légèrement diminué lorsque le film est déposé à partir d'une solution d'o-xylène. Ce changement indique une différence de la morphologie de la couche active.

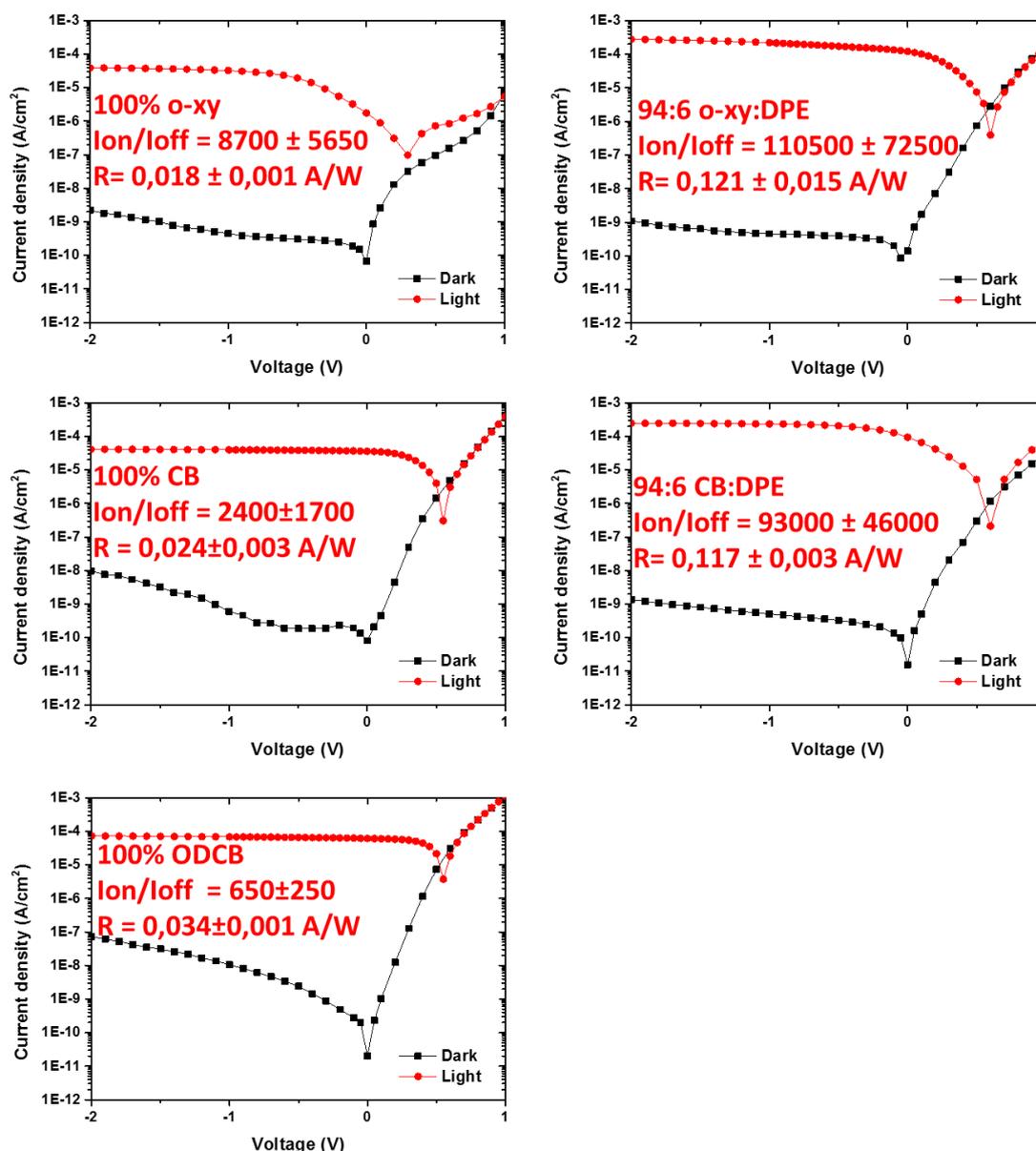


Figure IV-4: Courbes IV des photodétecteurs avec des couches actives (PDPPTT 1:3 PC₆₀BM, 8 mg/ml en PDPPTT, 1500 rpm) déposées à partir de différents solvants, avec ou sans additif. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Nous observons bien l'augmentation de la sensibilité due à l'ajout du DPE de manière identique au chapitre précédent, même avec différents solvants. Nous avons mis en évidence par AFM que la présence de DPE provoque une modification de la morphologie induisant cette augmentation grâce à une meilleure séparation de phase. Nous n'avons cependant pas

reproduit l'expérience pour le PDPPTT. Nous observons la même tendance de la sensibilité à partir des mesures d'EQE (Figure IV-5). Les performances étant similaires entre le cas o-xy:DPE et CB:DPE, nous choisissons l'o-xylène car c'est un solvant 'vert' également utilisé dans les protocoles de fabrications industriels d'ISORG.

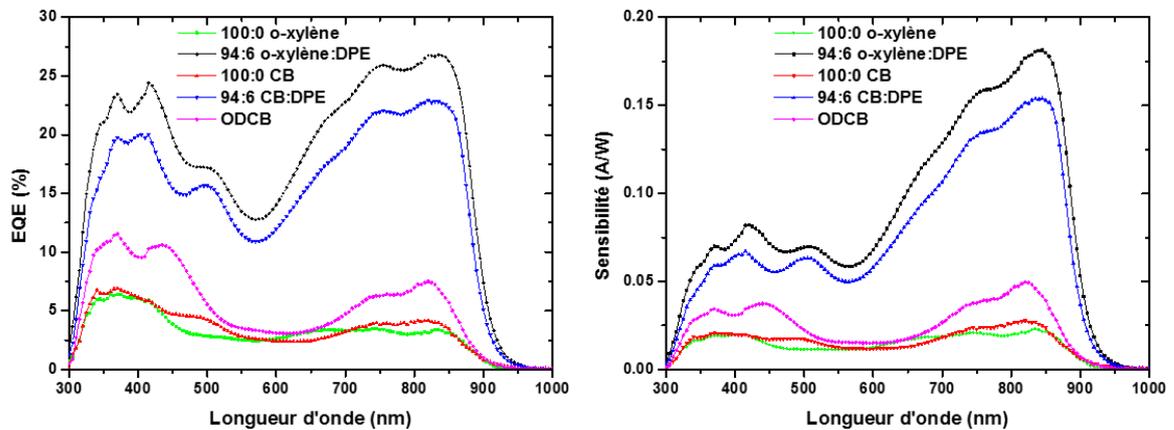


Figure IV-5: EQE et sensibilité des photodétecteurs avec des couches actives (PDPPTT 1:3 PC₆₀BM, 8 mg/ml en PDPPTT, 1500 rpm) déposées à partir de différents solvants, avec ou sans additif (mesurés à -2V).

Une étude de l'épaisseur de la couche active a été réalisée dans l'o-xylène:DPE. Nous avons fait varier la concentration du polymère en solution et la vitesse de spin-coating afin de vérifier les conditions expérimentales dans la littérature. Ces résultats sont présentés à la Figure IV-6. Nous obtenons des épaisseurs proches de 300 nm pour une concentration en polymère de 8 mg/ml et une vitesse de rotation de 1500 rpm. Nous observons bien une diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de la vitesse de rotation et/ou de la diminution de la concentration en PDPPTT, comme nous l'avons décrit au chapitre précédent.

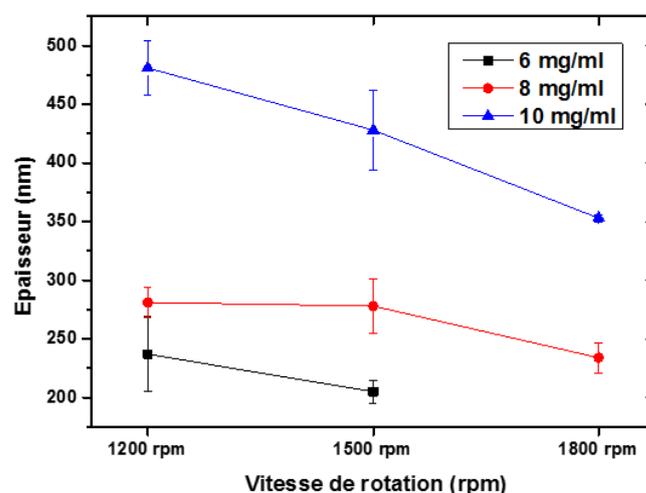


Figure IV-6: Etude de l'effet de la concentration en polymère et de la vitesse de spin-coating sur l'épaisseur d'un film de PDPPTT 1:3 PC₆₀BM dans l'*o*-xylène 94:6 DPE.

Nous avons donc conservé une concentration de 8mg/ml en PDPPTT et une vitesse de rotation de 1500 rpm. Nous voyons pour les performances de nos photodétecteurs que la sensibilité est déjà raisonnablement élevée (0,12 A/W). Malgré la valeur faible du courant d'obscurité, nous voyons que la variation du ratio On/Off d'une mesure à l'autre dépend principalement de ce courant.

IV.2 Détermination de la couche interfaciale optimale

Nous avons donc décidé d'optimiser la couche interfaciale à l'interface ITO/Couche active pour réduire encore ce courant tout en diminuant la variabilité de la mesure. De plus, le dépôt de la couche active ultérieure dépend également de son interaction avec la couche précédente. Les différentes couches interfaciales testées sont mentionnées dans le Tableau IV-3 avec leurs travaux de sortie respectifs.

Tableau IV-3: Mesures par sonde de Kelvin des travaux de sortie de l'ITO avec différentes couches interfaciales.

ITO recouvert de	ITO seul	ZnO	ZnO + 0,075%w PEIE	ZnO + 0,3%w PEIE	ZnO + 0,45%w PEIE	0,075%w PEIE	0,3%w PEIE	0,45%w PEIE
Travail de sortie (eV)	5,11± 0,07	4,62± 0,02	4,16± 0,02	4,12± 0,01	4,04± 0,02	4,21± 0,01	4,17± 0,01	4,15± 0,01

IV.2.1 Le courant d'obscurité

En ce qui concerne les performances des photodétecteurs, nous observons la même tendance que dans le cas avec le DPPDTS-EH pour le courant d'obscurité. En effet, il diminue avec

l'augmentation de la concentration en PEIE (Figure IV-7). Afin de mieux représenter le lot de mesures, le courant d'obscurité à -2V est moyenné (Figure IV-8) pour chaque couche interfaciale. Dans ces graphes, nous voyons que l'évolution décrite ci-dessus n'est pas strictement suivie lorsqu'il y a du ZnO et du PEIE à 0,3w% mais nous sommes dans la gamme de courant proche des conditions intermédiaires. Contrairement au chapitre précédent, une meilleure reproductibilité est obtenue lorsqu'il n'y a pas de ZnO.

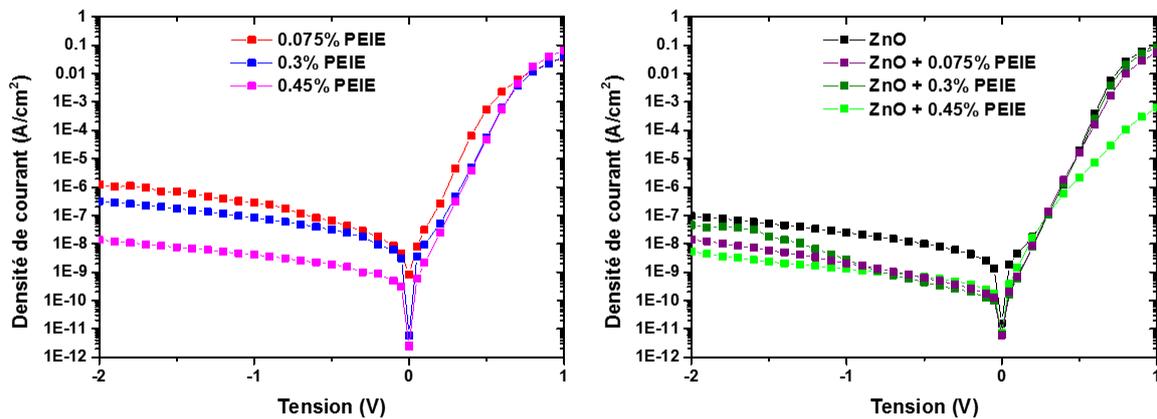


Figure IV-7: Densité de courant d'obscurité mesurée pour les photodétecteurs avec différentes couches interfaciales (IL) dont l'architecture est Verre/ITO/IL/PDPPTT 8 mg/ml 1:3 PC₆₀BM/MoO₃/Ag.

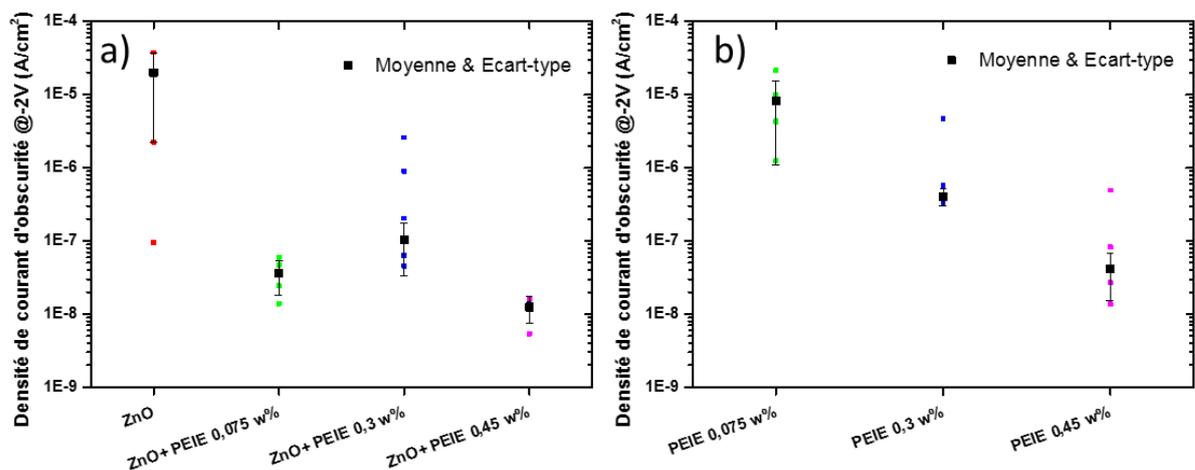


Figure IV-8: Distribution de la densité de courant d'obscurité à -2V pour tous les photodétecteurs fonctionnels. a) ZnO avec ou sans PEIE et b) PEIE à différentes concentrations.

IV.2.2 Le photocourant et la sensibilité

En ce qui concerne la sensibilité à -2V, elle varie peu en fonction de la couche interfaciale avec des valeurs comprises entre 0,15 et 0,2 A/W. Toutefois, nous voyons à la Figure IV-9 que cette sensibilité varie à 0V en absence de ZnO. Une étude précédente a montré le recouvrement progressif de l'ITO avec la concentration de PEIE. Un recouvrement total de la surface est

observé à partir d'une concentration de 0,45w% en PEIE⁵. La variation de la sensibilité à 0V est provoquée soit directement par le recouvrement de l'électrode d'ITO (augmentation de l'épaisseur de PEIE (Epaisseur < 10 nm) et diminution du travail de sortie) soit indirectement à cause d'une modification des interactions avec les matériaux présents dans la couche active⁶.

En effet, nous pouvons supposer que le polymère possède des interactions moins favorables avec le PEIE que le PC₆₀BM. Ce dernier formerait donc une fine couche à l'interface favorisant l'extraction des électrons. Nous pouvons observer l'amélioration de la collection des charges photogénérées à la Figure IV-9. Cette explication ne tient pas la route car cette modification de la sensibilité à 0V n'est plus présente en présence de ZnO (à moins que cette couche possède les mêmes interactions avec la couche active). Par contre, comme l'épaisseur de la couche de ZnO est d'environ 40 nm, sa présence indique un recouvrement complet de l'ITO. Peu importe la présence ou non de PEIE. De plus, l'épaisseur de PEIE est plus faible lorsqu'il est déposé sur le ZnO. En effet, nous avons observé une plus faible mouillabilité de la solution de PEIE déposé sur un gel de ZnO que sur du verre exposé à l'ozone.

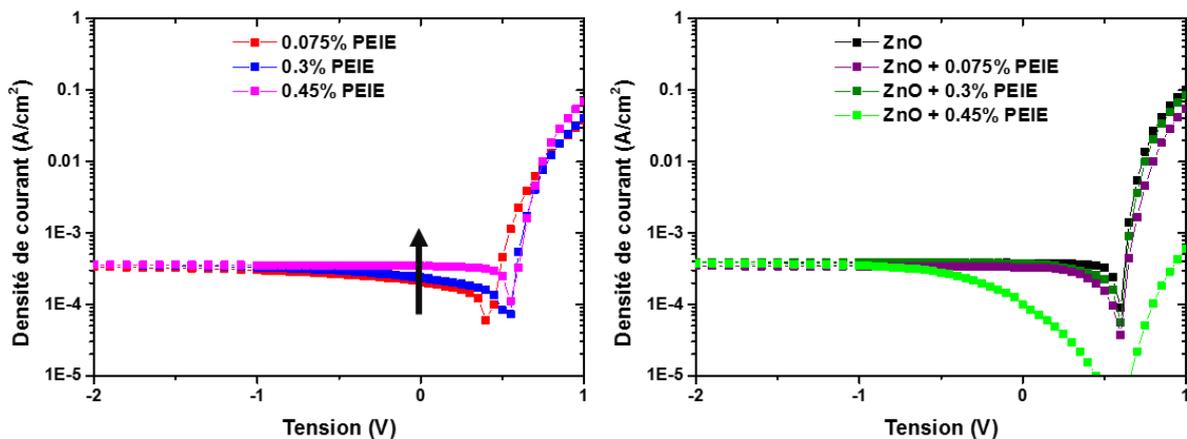


Figure IV-9: Densité de courant à la lumière pour les photodétecteurs avec une couche interfaciale à base de PEIE à différentes concentrations. Sans ZnO (à gauche) et avec ZnO (à droite). Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Le ZnO est une couche de transport des électrons⁷ tandis que le PEIE est un isolant qui crée un dipôle à l'interface⁸⁻¹⁰, ce qui implique que les charges doivent passer par effet tunnel. Le rôle du ZnO est d'améliorer l'efficacité de collection des charges photogénérées. L'intérêt d'ajouter du PEIE est de diminuer le travail de sortie de l'électrode pour réduire le courant d'obscurité. Cette diminution facilite également la collection des charges.

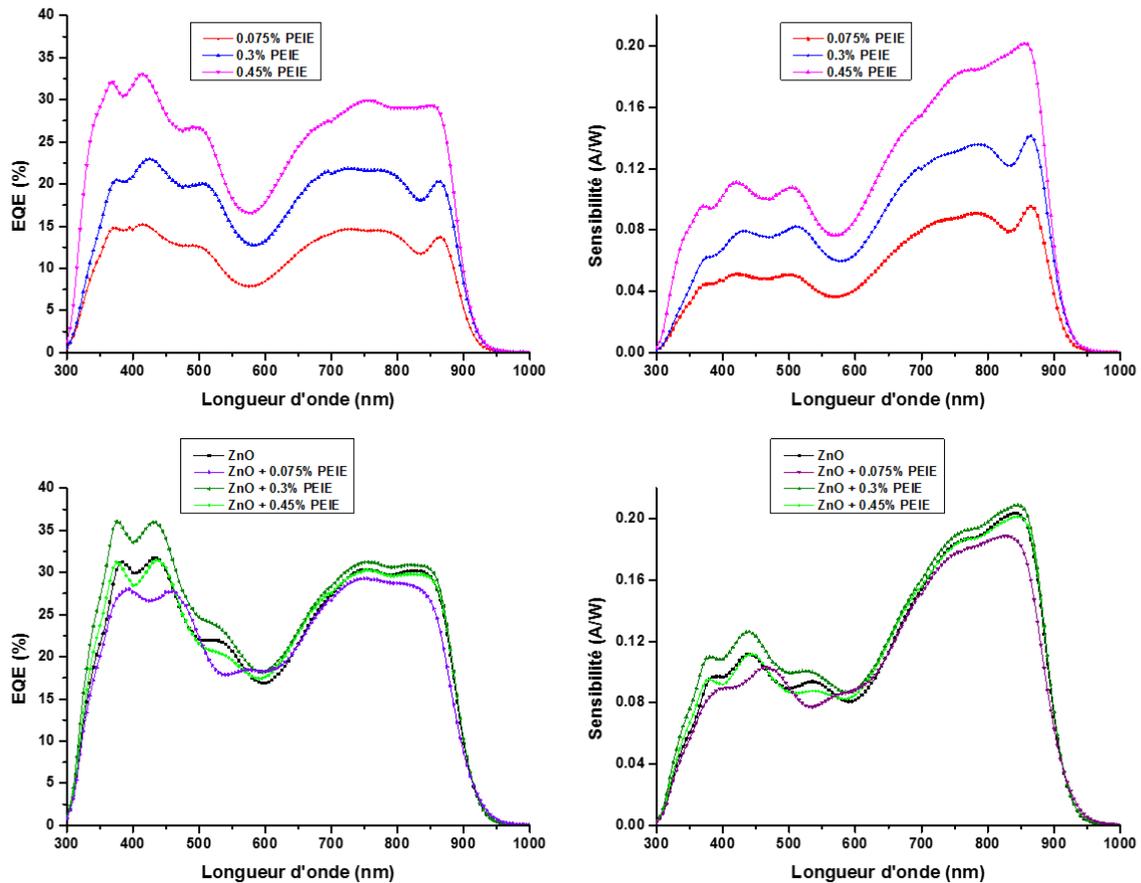


Figure IV-10: EQE et sensibilité mesurées à 0V pour les photodétecteurs avec différentes couches interfaciales (mesurés à -2V).

Suite aux résultats présentés, nous pouvons conclure que la couche interfaciale optimale est celle à base de ZnO + 0,45%w PEIE. En effet, les valeurs de sensibilité à -2V sont très proches pour toutes les conditions. Cependant le courant d'obscurité est au plus bas lorsque cette couche interfaciale est utilisée.

IV.3 Modification de la couche active

Maintenant que nous avons sélectionné le solvant et la couche interfaciale utilisée, nous nous penchons sur la morphologie de la couche active. Pour ce faire, nous avons fait varier le ratio PDPPTT:PC₆₀BM en parallèle avec le pourcentage d'additifs dans la solution. En effet, il est possible que le ratio optimal change en fonction du pourcentage d'additif.

IV.3.1 Effet sur la morphologie

Sur les images de microscopie présentées Figure IV-11, nous remarquons très peu d'agrégats pour les ratios 1:2 et 1:3 quel que soit le pourcentage d'additif. Lorsque le ratio est augmenté à 1:4, nous remarquons la présence d'agrégats sauf dans le cas où nous avons 6% de DPE. Nous n'avons pas trouvé de justification pour cette différence car il semblerait que la concentration en PC₆₀BM est supérieure à sa solubilité dans l'o-xylène.

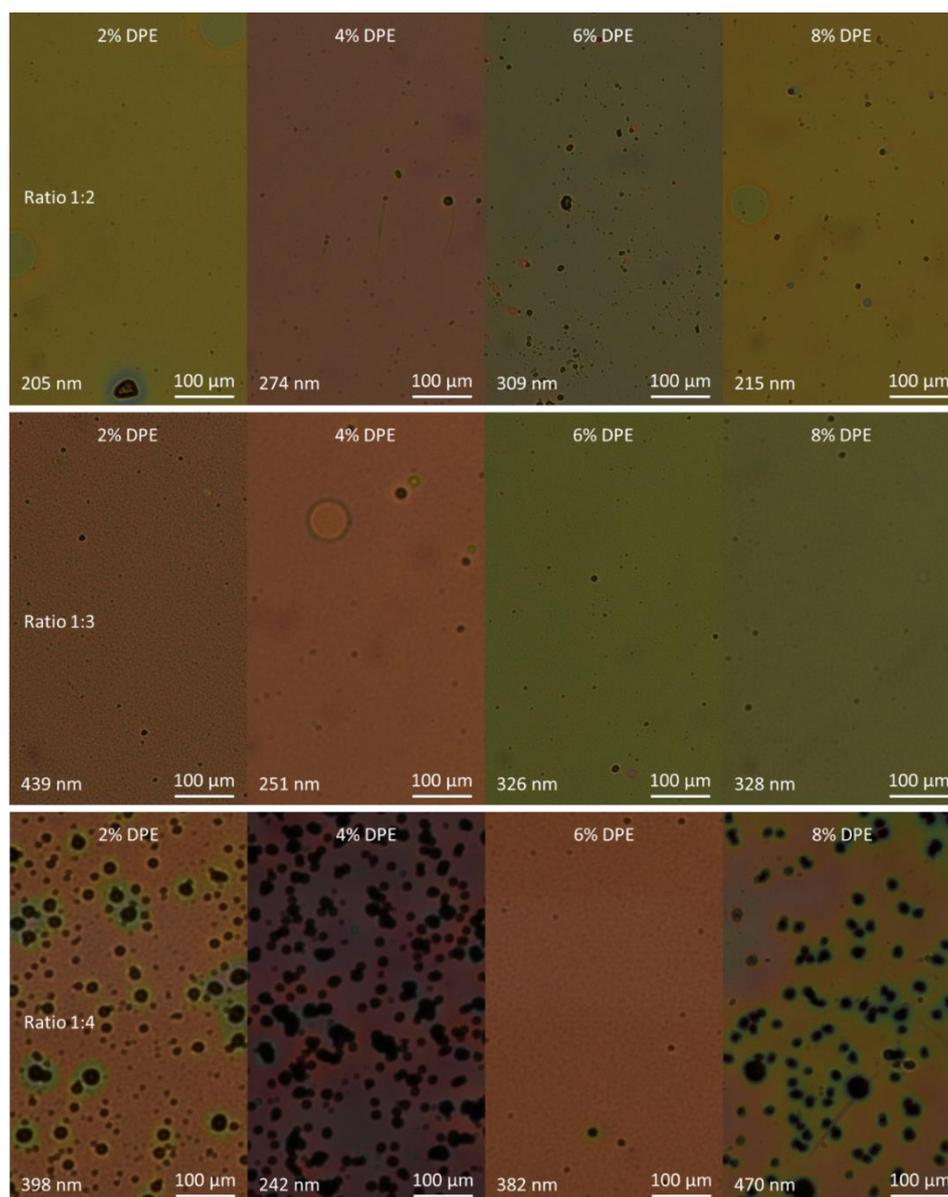


Figure IV-11: Image de microscopie optique des films déposés en faisant varier le ratio donneur:accepteur et le pourcentage d'additif.

Si nous regardons les photos des films, nous voyons qu'au ratio 1:4 à 4% et 8% de DPE les films sont au moins partiellement bleus (Figure IV-12-a). Si nous comparons les spectres d'absorbance de ces deux films avec les autres (Figure IV-12-b-c-d), nous voyons que nous perdons la contribution due à l'absorption du fullerène. Nous observons également l'apparition d'une ligne de diffusion due à la présence d'agrégats. Nous pouvons supposer que cela vient de la précipitation du fullerène pendant l'évaporation du solvant lors du spin-coating.

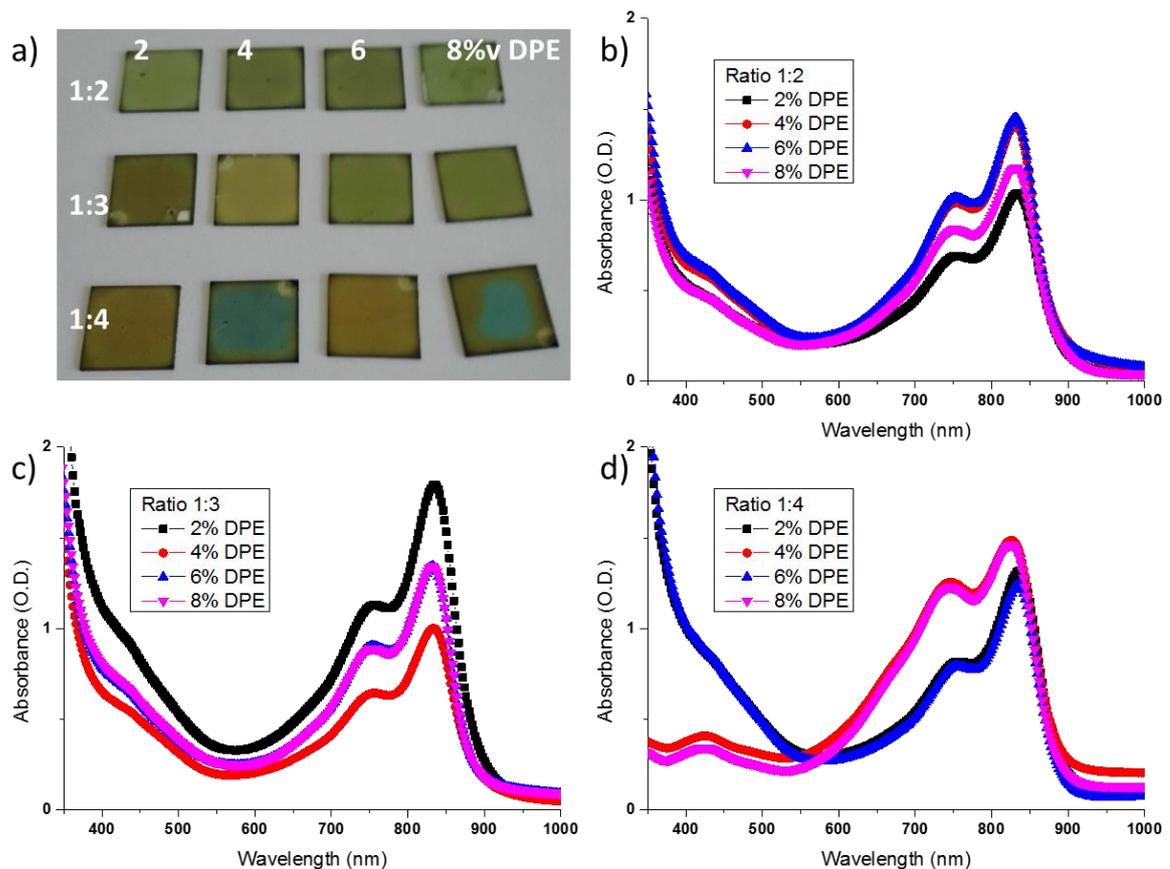


Figure IV-12: a) Photo macroscopique et b-c-d) Spectre d'absorbance des films pour chaque condition de ratio et de pourcentage d'additif. Concentration en PDPPTT de 8 mg/ml.

De plus, en mesurant les épaisseurs sur l'échantillon 1:4 et 8% DPE, nous mesurons une épaisseur diminuée de moitié sur la partie bleue du film (Figure IV-13). Cette épaisseur est en accord avec celle mesurée pour le film 1:4 et 4% DPE qui est entièrement bleu. Nous obtenons un plateau d'épaisseur pour le ratio 1:4 si nous enlevons les valeurs mesurées pour les films bleus, ce qui montre que nous sommes en concentration supérieure à la solubilité car le pourcentage de DPE n'a plus d'influence marquée sur l'épaisseur.

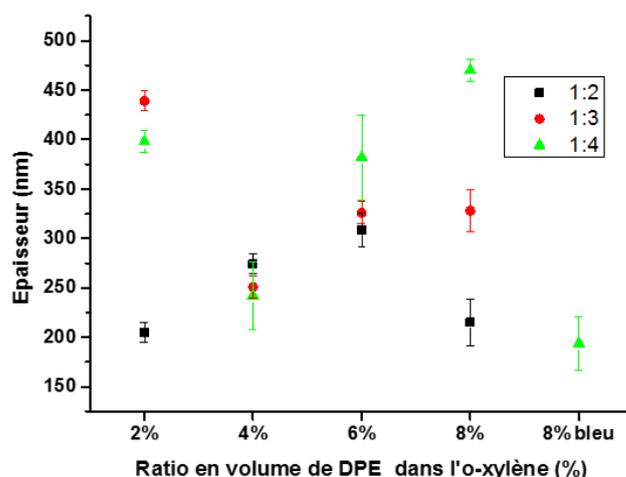


Figure IV-13: Epaisseurs des couches actives de PDPPTT:PC₆₀BM à différents ratios déposées par spin-coating à 1500 rpm.

IV.3.2 Performances des photodétecteurs

En ce qui concerne les performances des photodétecteurs, nous observons un optimum lorsque nous avons 6% de DPE (Figure IV-14). Au-dessus de cette concentration, nous observons un plateau ou une chute des performances avec l'augmentation du ratio D:A. Ces moins bonnes performances sont dues à l'apparition d'agrégats qui provoquent une augmentation du courant d'obscurité.

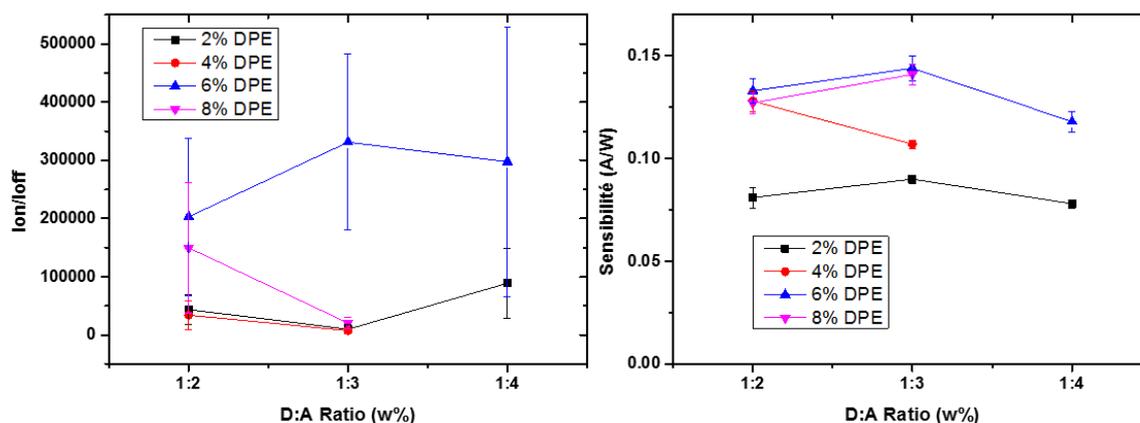


Figure IV-14: Performances obtenues pour les photodétecteurs pour chaque ratio D:A et pourcentage en additif (DPE).

Comme nous pouvons le voir avec la taille des barres d'erreurs, il y a une forte variation du ratio On/Off tandis que la sensibilité varie très peu. A partir de la courbe de sensibilité, nous voyons qu'il faut dans notre cas une concentration minimum de 4% en DPE pour que la sensibilité atteigne un maximum.

Etant donné les problèmes de solubilité rencontrés pour le ratio 1:4, nous avons décidé d'utiliser le ratio 1:3 qui présente des performances très similaires avec 6% de DPE. C'est avec cette dernière que nous avons effectué une étude de l'effet du recuit.

IV.4 Effet du recuit

Les effets du recuit sont bien connus dans la littérature. En effet, le recuit peut provoquer :

- Une modification de la séparation de phase¹¹⁻¹³
- Un changement de la taille des grains^{13,14}
- Une différence de rugosité de surface^{11,13-15}
- L'évaporation de bulles de solvants piégées dans la couche¹⁶

Ces effets peuvent être présents aussi bien dans la couche active^{11-13,15}, dans la couche interfaciale^{14,16} ou dans les électrodes¹². En ce qui concerne cette dernière, il est possible de remarquer une différence de performances lorsque l'étape de recuit est effectuée avant ou après le dépôt de l'électrode supérieure. Ce recuit peut également provoquer une modification de la composition de la couche active à l'interface avec l'électrode¹². Notons que lorsque la température de recuit est trop élevée, cela engendre la dégradation du matériau¹⁶.

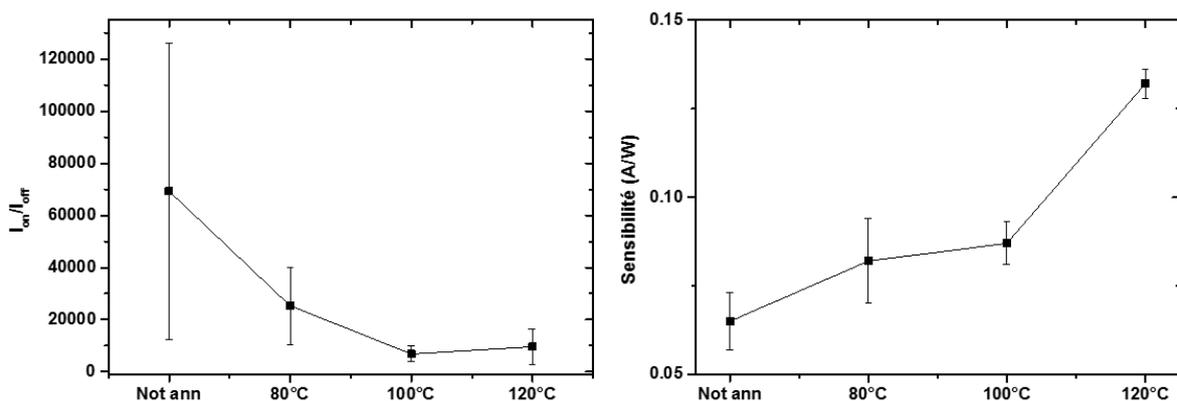


Figure IV-15: Performances des photodétecteurs en fonction de la température de recuit.

Dans notre cas, nous observons une diminution du ratio On/Off significative lorsque le recuit atteint une température de 100°C. Cette dégradation est due à une augmentation du courant d'obscurité car nous observons une augmentation du photocourant. Cette amélioration de la sensibilité est visible sur la Figure IV-15 et peut s'expliquer par une amélioration de la séparation de phase. Les performances globales diminuent car le courant d'obscurité augmente plus que le photocourant. Cette diminution du courant d'obscurité n'est pas due à une diffusion de l'électrode évaporée car le recuit est effectué avec le dépôt de l'électrode.

Si nous regardons la forme de la courbe du photocourant en fonction du recuit (Figure IV-16), nous observons bien une augmentation du photocourant à -2V avec la température de recuit.

L'extraction des charges semble facilitée suite au recuit. Lorsque la température de recuit atteint 120°C, nous remarquons l'apparition d'un épaulement en tension négative. Nous supposons que le recuit provoque la diffusion d'un des (ou des deux) matériaux de la couche active vers une interface. Cette diffusion provoque la formation d'une couche fine à cette interface empêchant l'extraction efficace des charges photogénérées.

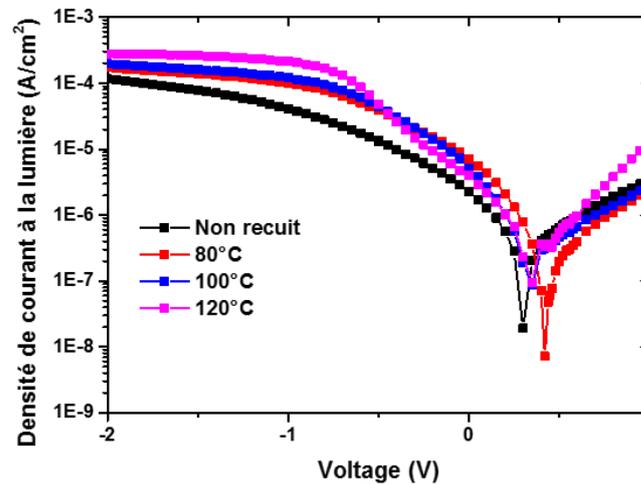


Figure IV-16: Effet du recuit sur la densité de photocourant. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

IV.5 Etude de reproductibilité

Les photodétecteurs fabriqués sont performants avec un ratio I_{ON}/I_{OFF} atteignant jusqu'à $6 \cdot 10^5$ et une sensibilité de 0,14 A/W (Figure IV-17-a) avec une excitation à 850 nm. La moyenne sur un lot d'échantillon se situe plutôt à $2,5 \cdot 10^5$ pour I_{ON}/I_{OFF} . En ce qui concerne la sensibilité, l'écart type est beaucoup plus faible. La valeur moyenne de sensibilité obtenue reste faible en comparaison avec la sensibilité de 0,32 A/W obtenue à partir des photodétecteurs de référence à base de PCDTBT⁵. Nous obtenons un EQE d'environ 25% et une sensibilité qui atteint jusqu'à 0,18 A/W à 845 nm (Figure IV-17-d). Nous obtenons également une linéarité sur 5 ordres de grandeur. L'épaisseur des couches actives varie légèrement d'un lot à l'autre avec une épaisseur de 290 ± 30 nm en moyenne sur l'ensemble des lots fabriqués. L'architecture de ces dispositifs est Verre/ITO/ZnO/0,45w%PEIE/PDPPTT 1:3 PC₆₀BM/MoO₃/Ag avec 8mg de PDPPTT par ml d'o-xylène 94:6 DPE spin-coaté à 1500 rpm.

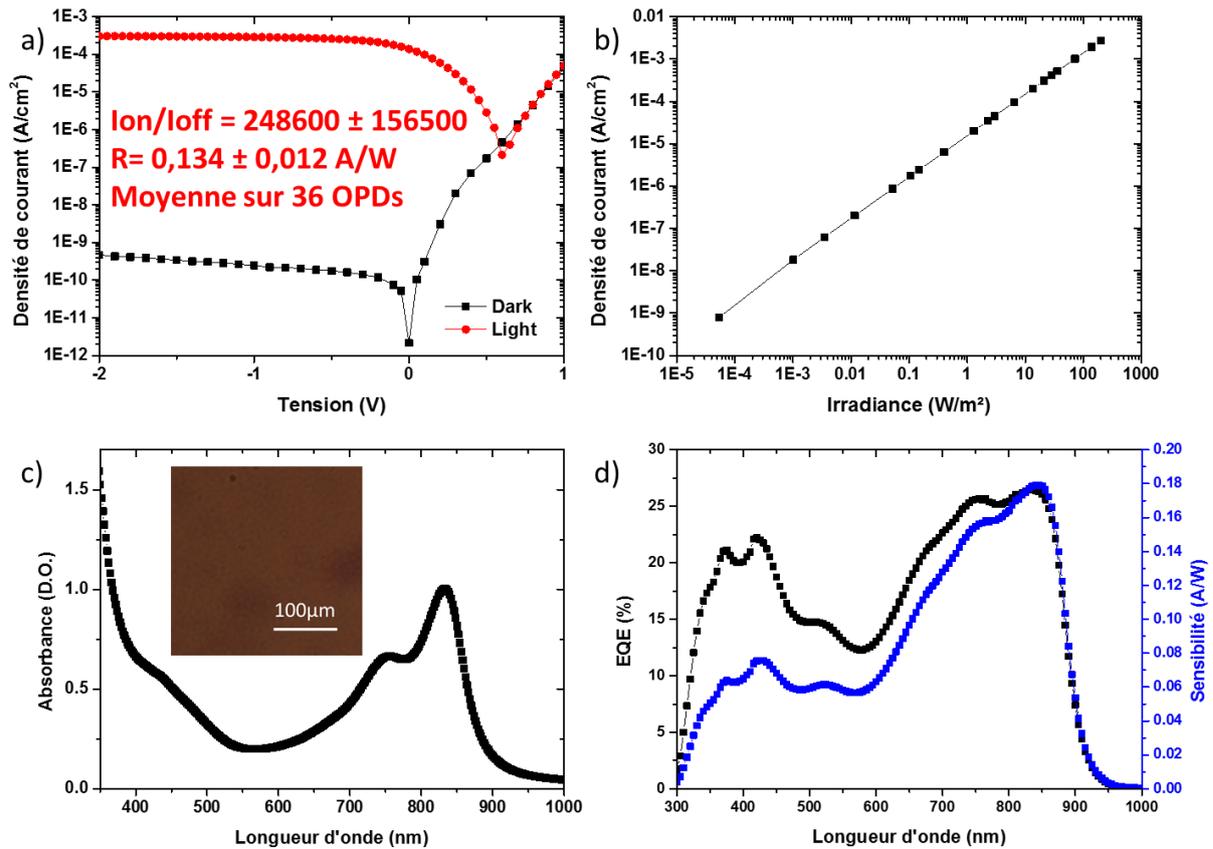


Figure IV-17: Meilleure performance obtenue sur un lot optimisé de photodétecteurs à base de PDPPTT 1:3 PC₆₀BM (8 mg/ml en PDPPTT dans l'*o*-xylène 94:6 DPE, 1500 rpm) a) Courbe IV et b) Linéarité (@-2V) mesurés avec une excitation à 850 nm, c) Absorbance de la couche active et d) EQE et sensibilité des photodétecteurs (mesurés à -2V).

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'optimisation de photodétecteurs à base d'un polymère commercial, le PDPPTT. Grâce à sa valeur de mobilité de trous élevée, des films d'approximativement 300 nm d'épaisseur peuvent être utilisés pour réduire le courant d'obscurité sans réduire la sensibilité. L'effet provoqué par les additifs et les différentes couches interfaciales est identique à celui pour les photodétecteurs à base de DPPDTS-EH présentés au chapitre précédent. L'étude du recuit montre une dégradation du courant d'obscurité en parallèle avec une amélioration de la sensibilité. Le recuit provoque une réorganisation de la morphologie vers une meilleure séparation de phase. Plus la température de recuit est élevée, plus la sensibilité augmente mais nous observons également l'apparition d'une barrière à l'extraction des charges. Nous avons donc un des matériaux de la couche active qui diffuse vers une interface et empêche l'extraction des charges photogénérées. Les meilleures performances sont obtenues avec un photodétecteur possédant comme architecture ITO/ZnO/PEIE 0,45w%/PDPPTT 1:3 PC₆₀BM/MoO₃/Ag. La couche active est déposée à partir d'une solution à 8 mg/ml en PDPPTT dans l'*o*-xylène 94:6 DPE et une vitesse

de rotation de 1500 rpm. Le meilleur photodétecteur fabriqué a un ratio I_{ON}/I_{OFF} de 6.10^5 et une sensibilité de 0,14 A/W avec une excitation à 850 nm. Étonnamment, la sensibilité mesurée est plus faible avec le PDPPTT que le DPPDTS-EH malgré sa valeur de mobilité plus élevée.

Il existe des perspectives d'améliorations en ce qui concerne l'augmentation du photocourant ainsi que la réduction des écarts en courant d'obscurité d'un échantillon à l'autre. Une voie envisageable est l'encapsulation de ces dispositifs pour augmenter leur stabilité à l'air. De plus, toute l'étude du comportement de ces matériaux en présence d'une lumière pulsée est encore à faire.

IV.7 Bibliographie

- (1) Li, W.; Hendriks, K. H.; Roelofs, W. S. C.; Kim, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. a. J. Efficient Small Bandgap Polymer Solar Cells with High Fill Factors for 300 Nm Thick Films. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (23), 3182–3186. <https://doi.org/10.1002/adma.201300017>.
- (2) Choi, H.; Ko, S.-J.; Kim, T.; Morin, P.-O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit Current Density and High Fill Factor. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (21), 3318–3324. <https://doi.org/10.1002/adma.201501132>.
- (3) Spangler, L. L.; Torkelson, J. M.; Royal, J. S. Influence of Solvent and Molecular Weight on Thickness and Surface Topography of Spin-coated Polymer Films. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30* (11), 644–653. <https://doi.org/10.1002/pen.760301104>.
- (4) CDC - NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards (NPG) <https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html> (accessed Oct 31, 2019).
- (5) Kielar, M.; Dhez, O.; Pecastaings, G.; Curutchet, A.; Hirsch, L. Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 39201. <https://doi.org/10.1038/srep39201>.
- (6) Schmerl, N.; Andersson, G. A Layered Structure at the Surface of P3HT/PCBM Blends. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (33), 14993–15002. <https://doi.org/10.1039/C1CP20734B>.
- (7) Tiwari, D. C.; Dwivedi, S. K.; Dipak, P.; Chandel, T.; Sharma, R. Sol-Gel Derived ZnO as an Electron Transport Layer (ETL) for Inverted Organic Solar Cells. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1832* (1), 060024. <https://doi.org/10.1063/1.4980429>.
- (8) Xiong, T.; Wang, F.; Qiao, X.; Ma, D. A Soluble Nonionic Surfactant as Electron Injection Material for High-Efficiency Inverted Bottom-Emission Organic Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (12), 123310. <https://doi.org/10.1063/1.2982586>.
- (9) Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; et al. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science* **2012**, *336* (6079), 327–332. <https://doi.org/10.1126/science.1218829>.
- (10) Courtright, B. A. E.; Jenekhe, S. A. Polyethylenimine Interfacial Layers in Inverted Organic Photovoltaic Devices: Effects of Ethoxylation and Molecular Weight on Efficiency and Temporal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (47), 26167–26175. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08147>.

- (11) Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y. Investigation of Annealing Effects and Film Thickness Dependence of Polymer Solar Cells Based on Poly(3-Hexylthiophene). *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (4), 043704. <https://doi.org/10.1063/1.2008386>.
- (12) McNeill, C. R.; Halls, J. J. M.; Wilson, R.; Whiting, G. L.; Berkebile, S.; Ramsey, M. G.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Efficient Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices: Device Physics and Annealing Effects. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (16), 2309–2321. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800182>.
- (13) Biber, M.; Aydoğan, Ş.; Çaldıran, Z.; Çakmak, B.; Karacalı, T.; Türüt, A. The Influence of Annealing Temperature and Time on the Efficiency of Pentacene: PTCDI Organic Solar Cells. *Results Phys.* **2017**, *7*, 3444–3448. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.014>.
- (14) Gu, P.; Zhu, X.; Yang, D. Effect of Annealing Temperature on the Performance of Photoconductive Ultraviolet Detectors Based on ZnO Thin Films. *Appl. Phys. A* **2019**, *125* (1), 50. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2361-3>.
- (15) Zhang, W.; Hu, R.; Zeng, X.; Su, X.; Chen, Z.; Zou, X.; Peng, J.; Zhang, C.; Yartsev, A. Effect of Post-Thermal Annealing on the Performance and Charge Photogeneration Dynamics of PffBT4T-2OD/PC71BM Solar Cells. *Polymers* **2019**, *11* (3). <https://doi.org/10.3390/polym11030408>.
- (16) Friedel, B.; Keivanidis, P. E.; Brenner, T. J. K.; Abrusci, A.; McNeill, C. R.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors. *Macromolecules* **2009**, *42* (17), 6741–6747. <https://doi.org/10.1021/ma901182u>.

Conclusions et perspectives

Chapitre V Conclusions et perspectives

V.1 Le DPPDTS-EH et le PDPPTT

La simulation des propriétés d'absorption de différents matériaux a permis de guider la synthèse de polymères et de petites molécules absorbant dans l'infrarouge. Ce critère est primordial à la détection de ces longueurs d'onde mais ne détermine pas nécessairement le bon fonctionnement d'un photodétecteur. Ce travail de thèse nous a permis de déterminer plusieurs paramètres importants au bon fonctionnement des photodétecteurs.

Tout d'abord, la 'facilité' de synthèse, ou en d'autres mots, la quantité de matériau déjà synthétisée et les perspectives de synthèse de matériau additionnel ont été prises en compte dans le choix des matériaux à approfondir.

Ensuite, les niveaux d'énergie de ces matériaux doivent être compatibles avec l'utilisation d'un autre matériau afin de permettre la dissociation de l'exciton. En effet, comme la permittivité diélectrique de ces matériaux est faible, il est toujours nécessaire de l'associer avec un second matériau (donneur ou accepteur d'électrons). De plus, la réduction de la bande interdite intrinsèque aux matériaux absorbant dans l'infrarouge limite le choix du couple. La plupart des matériaux synthétisés ont été utilisés en tant que donneur en couple avec le PC₆₀BM qui joue le rôle d'accepteur. Nous devons tenir compte de la proximité des LUMOs de ces couples et de la résolution en énergie de la mesure (voltamétrie cyclique ou UPS/IPES). Ceci peut expliquer que certains couples n'ont pas fonctionné. Il est possible de déterminer une incompatibilité en effectuant des mesures de l'extinction de fluorescence. Cette mesure n'a pas été nécessaire pour le DPPDTS-EH et le PDPPTT car nous avons directement observé la dissociation de l'exciton par l'apparition d'un photocourant.

De plus, la solubilité des matériaux présents dans la couche active doit être élevée dans le solvant utilisé. Comme ce solvant doit être 'vert' afin d'adapter le protocole expérimental pour une mise à l'échelle au niveau industriel, nous sommes restreints en ce qui concerne le choix du solvant. En effet, les matériaux organiques sont souvent plus solubles dans les solvants halogénés comme le Chloroforme ou encore le Chlorobenzène mais ces derniers sont toxiques et possèdent souvent un effet CMR (cancérogène, mutagène ou toxique sur la reproduction). L'ajout ou la substitution de chaînes alkyles, linéaires ou ramifiées, sur un matériau permet d'influencer sa solubilité.

Finalement, les matériaux doivent posséder une mobilité de charge élevée. Dans notre cas, la mobilité plus élevée du PDPPTT est sensée nous permettre d'augmenter l'épaisseur de la couche active sans réduire la sensibilité à 850 nm par rapport au DPPDTS-EH. Cette épaisseur élevée améliore l'absorption de la lumière. Au final, les différentes concentrations de polymères et ratio polymère:PC₆₀BM obtenues après optimisation font que les épaisseurs de couches actives de ces différents photodétecteurs sont très proches. C'est pourquoi nous n'observons pas d'amélioration de la sensibilité.

La solubilité a une forte influence sur la concentration en solution et sur le ratio D:A. Ces paramètres vont provoquer une modification de l'épaisseur et de la morphologie de la couche active. Cette dernière impactant également la mobilité des charges au sein du film. Afin d'obtenir des photodétecteurs performants, il est nécessaire d'avoir une séparation de phase suffisante pour faciliter l'extraction des charges.

En faisant varier le ratio D:A au sein de photodétecteurs à base de DPPDTS-EH:PC₆₀BM, nous avons mis en évidence une meilleure séparation de phase (augmentation de la sensibilité à -2V) avec l'ajout de fullerène. Cependant, cette amélioration se produit en parallèle avec la formation d'une couche de fullerène à l'électrode collectant les trous. Cette couche agit comme une barrière à l'extraction des trous. Cet effet est également présent suite au recuit de photodétecteur à base de PDPPTT:PC₆₀BM même si nous ne pouvons pas déterminer quel matériau bloque l'extraction.

Nous avons également montré dans ces travaux que l'ajout d'un additif a énormément d'influence sur cette séparation de phase. L'étude AFM réalisée sur le DPPDTS-EH nous a permis de prouver la modification de la morphologie de surface. De plus, la mesure de la sensibilité avec et sans additif présente une nette amélioration avec l'ajout de celui-ci. Ces deux critères nous permettent de conclure que la morphologie est modifiée vers une plus grande séparation de phase.

Ces résultats prouvent l'importance de la morphologie de la couche active et des phénomènes d'agréments pouvant se produire aux interfaces avec les électrodes sur les performances des photodétecteurs. Grâce à ceux-ci, nous avons fabriqué des photodétecteurs performants permettant la détection de la lumière infrarouge à 850 nm. A partir du DPPDTS-EH, nous obtenons des photodétecteurs possédant un courant d'obscurité de 1.10^{-7} A/cm² tout en gardant une sensibilité de 0,18 A/W à -2V et une linéarité sur 5 ordres de grandeur. Une augmentation de D* est observée lorsque nous la mesurons à -2V ($8,19.10^{11}$ Jones) et à -0,2V ($4,04.10^{12}$ Jones). En effet, à cette tension le courant d'obscurité est réduit de deux ordres de grandeur pour atteindre 4.10^{-9} A/cm². En ce qui concerne le PDPPTT, le meilleur photodétecteur fabriqué a un ratio I_{on}/I_{off} de 6.10^5 et une sensibilité de 0,14 A/W.

En ce qui concerne les perspectives, le courant d'obscurité et la sensibilité sont encore améliorables si nous les comparons à nos cellules de référence à base de PCDTBT. Cependant, la faible bande interdite des matériaux absorbant dans l'infrarouge est un facteur limitant la réduction du courant d'obscurité. Nous pouvons dire que nous avons optimisé au maximum les photodétecteurs à base de ces matériaux. Comme les mesures sont effectuées à l'air et sans encapsulation, l'étude du vieillissement de ces dispositifs est nécessaire. Elle permettra certainement de comprendre les valeurs dispersées du courant d'obscurité mesurées sous les mêmes conditions expérimentales.

Une étude fondamentale de leur comportement sous une excitation pulsée est indispensable. Cette étude permettra de mieux comprendre les phénomènes de recombinaison et de déterminer la fréquence de coupure de ces dispositifs.

La création d'un démonstrateur est prévue en collaboration avec notre partenaire industriel, ISORG, en adaptant notre protocole de fabrication à un procédé semi-industriel.

De notre point de vue, l'augmentation de la valeur de permittivité diélectrique afin de réduire l'énergie de liaison de l'exciton est un domaine de recherche important afin d'améliorer les performances de ces détecteurs.

V.2 Le BDOPV-DTS

V.2.1 Choix du couple D:A

Durant cette thèse, nous avons également travaillé avec le BDOPV-DTS (Figure V-2-a). Le BDOPV-DTS est un polymère à faible bande interdite avec un pic d'absorption à 1090 nm. C'est le matériau absorbant le plus loin dans l'infrarouge issu de ce projet. La mesure de la mobilité de ce polymère montre un caractère ambipolaire (Figure V-1). La mobilité des trous est de $5,9 \cdot 10^{-4} (\pm 0,6 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et la mobilité des électrons est de $1,3 \cdot 10^{-5} (\pm 0,5 \cdot 10^{-5}) \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

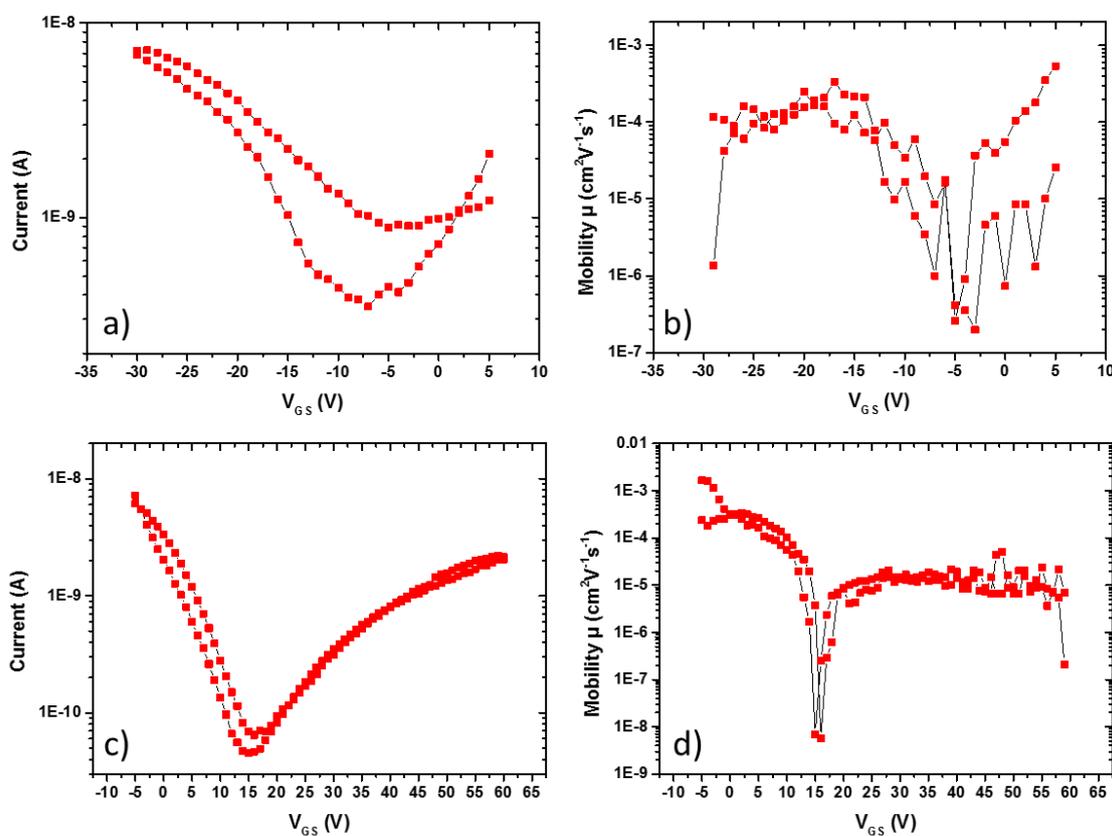


Figure V-1: a-c) Courbes IV de transistors à base de BDOPV-DTS 5 mg/ml, b) Mobilité des trous et d) Mobilité des électrons de BDOPV-DTS.

Il peut donc être utilisé aussi bien comme donneur que comme accepteur d'électrons. Cependant, l'abaissement de sa LUMO et son faible gap le rend incompatible avec le PC₆₀BM (Figure V-2-b).

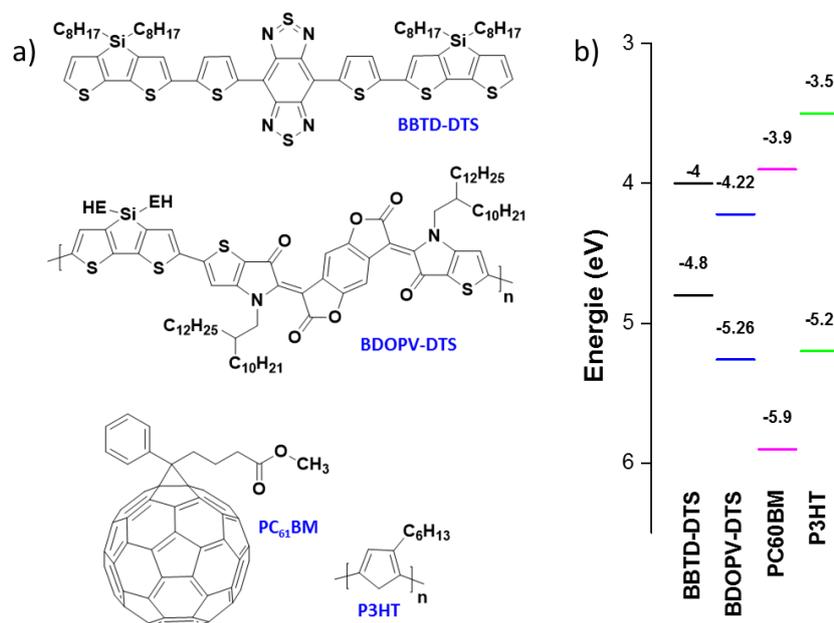


Figure V-2: a) Structure chimique et b) Niveaux énergétiques des différents matériaux utilisés.

Nous avons également essayé de le combiner avec du P3HT mais le mélange de ces deux polymères provoque un problème de solubilité à 20 mg/ml en BDOPV-DTS (Figure V-3). Nous avons réduit la concentration en BDOPV-DTS à 10 mg/ml, l'épaisseur obtenue est de 149 ± 5 nm au lieu de 377 ± 9 nm à 20 mg/ml. Nous n'observons cependant pas de photocourant pour ces dispositifs.

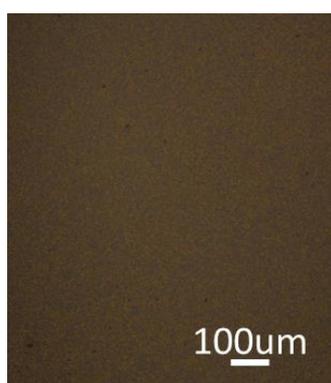


Figure V-3: Image de microscopie optique d'un film à base de BDOPV-DTS 1:1 P3HT avec une concentration de 20 mg/ml en BDOPV-DTS.

Nous avons décidé de remplacer le P3HT par le BBTD-DTS. C'est une petite molécule absorbant dans l'infrarouge (950 nm) également synthétisée au cours du projet. Ces niveaux d'énergie mesurés par voltamétrie cyclique sont également compatibles avec le BDOPV-DTS (Figure

V-2-b). L'avantage de cette combinaison est que les deux matériaux participent à l'absorption de la lumière (Figure V-4).

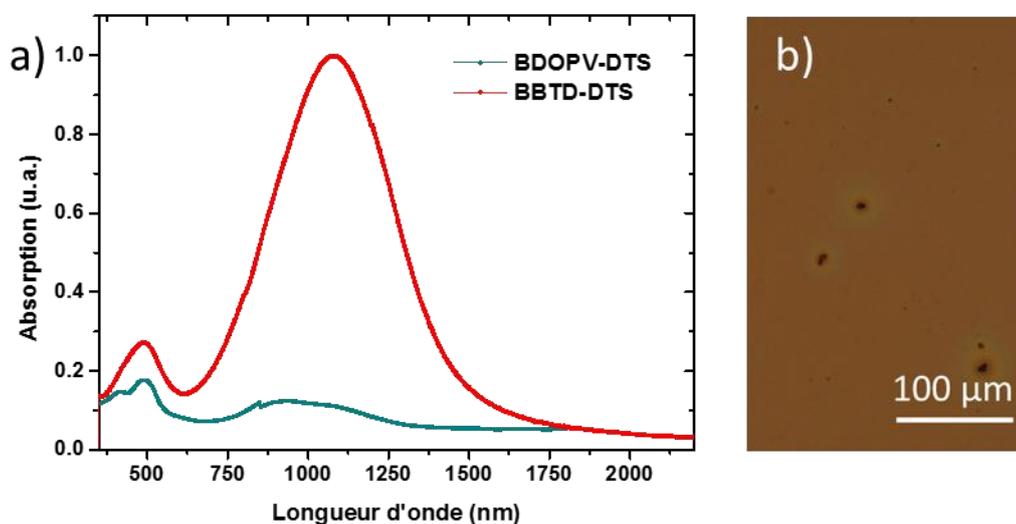


Figure V-4: a) Absorption des matériaux seuls, b) Image de microscopie optique de la couche active en ratio 1:1.

V.2.2 BDOPV-DTS:BBTD-DTS

V.2.2.a Courbes IV

Pour ces dispositifs, nous avons essayé l'architecture directe pour commencer et nous avons fait une étude de l'effet du recuit. Les courbes IV présentées Figure V-5 montre une courbe de diode avec un courant d'injection élevé en tension directe. Cependant, il n'y a aucun effet de la lumière. Afin d'obtenir un photocourant, nous avons essayé de recuire ces dispositifs pour induire un changement de morphologie dans la couche active. Lors du recuit à 100°C, nous remarquons une amélioration du courant d'injection en tension directe ainsi qu'une diminution du courant d'obscurité (à -2V). Les recuits supérieurs à 100°C provoquent une dégradation de la diode. Malgré tout, nous n'observons pas d'effet de la lumière. Des dispositifs en architecture inverse à base d'ITO/PEIE et MoO₃/Ag comme électrodes ont également été testés sans recuit et nous obtenons également une diode sans effet de la lumière.

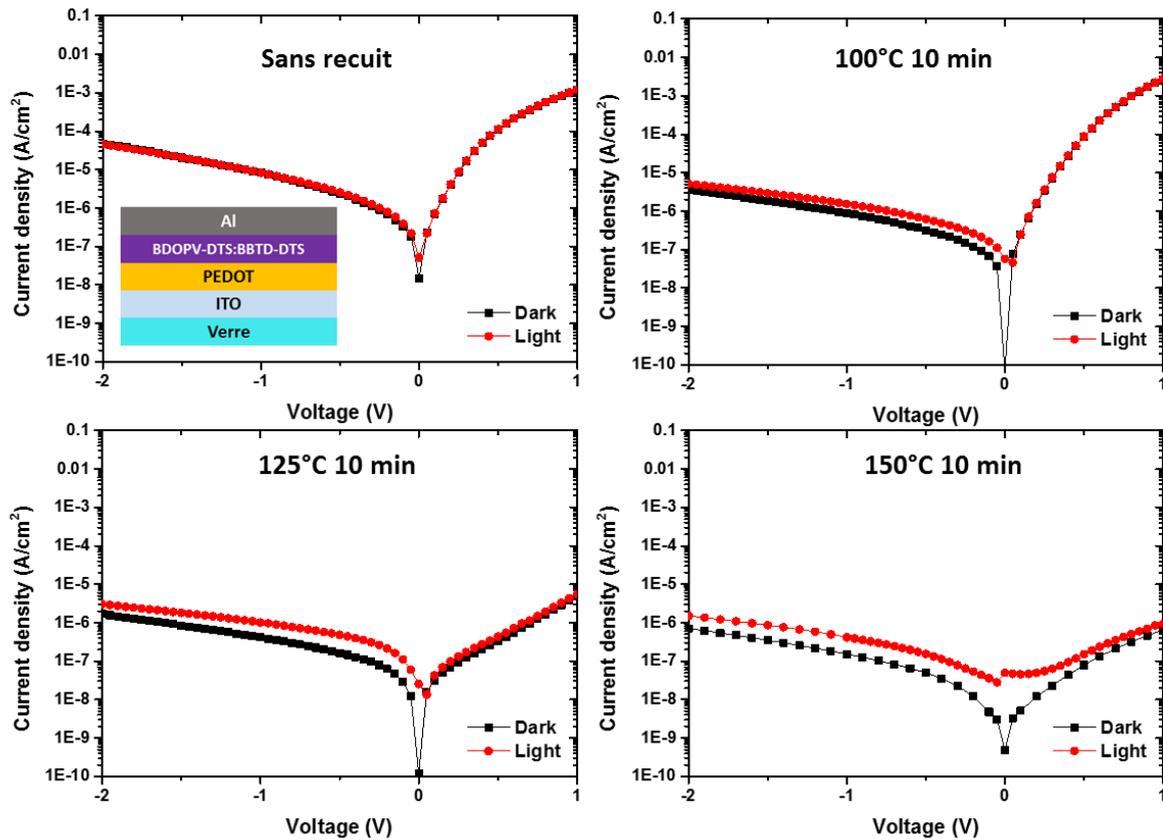


Figure V-5: Courbes IV de photodétecteurs en structure directe à base de BBTD-DTS 1:1 BDOPV-DTS (10 mg/ml BDOPV-DTS). Sans ou avec recuit à 100, 125 et 150°C. Testé avec une longueur d'onde d'excitation de 850 nm et une intensité de 2,1 mW/cm².

Nous n'avons pas pu continuer l'étude de ce couple car nous avons épuisé le stock de BBTD-DTS. Néanmoins, il y a plusieurs pistes à étudier afin de comprendre l'absence de photocourant et éventuellement résoudre le problème.

V.2.2.b Perspectives d'améliorations

Parmi toute les raisons pour lesquelles nous ne détectons pas de lumière, nous pouvons tout de suite exclure que la couche active n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Cependant, nous pouvons vérifier que les excitons photogénérés sont bien dissociés. En effet, si les excitons se recombinent par recombinaisons radiatives, cela signifie qu'ils ne se sont pas dissociés et nous ne détecterons pas de photocourant.

Afin de vérifier si ces recombinaisons ont lieu, nous pouvons effectuer la mesure de l'extinction de fluorescence. Si nous dissociions les excitons, nous devons observer une extinction de la fluorescence lorsque les deux matériaux étudiés sont mélangés par rapport à la mesure de l'émission des films de matériaux seuls. Cet effet est très connu dans la littérature¹⁻⁵. Il a également été observé l'apparition d'un pic d'émission avec un déplacement bathochromique correspondant à l'état à transfert de charge^{1,3-5}. Ce pic indique que la dissociation de l'exciton a eu lieu mais que les charges se sont recombinées par la suite. Cette

mesure n'a pas pu être réalisée dans notre laboratoire car notre fluorimètre ne permet pas de détecter les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm.

Pour réduire les recombinaisons dues à l'état à transfert de charge, il est nécessaire d'avoir des mobilités de charges élevées mais surtout la présence de chemins de percolation jusqu'aux électrodes. L'absence de chemins de percolation pour l'extraction des charges peut être la raison pour laquelle nous n'observons pas de photocourant. Plusieurs études ont établi que si les deux matériaux sont trop miscibles, cela gêne la séparation des charges photogénérées et empêche leur extraction avant recombinaison⁶⁻⁸. Ceci est dû à une faible efficacité de collection des charges à cause d'une mauvaise percolation. Treat et al. ont montré que réduire la miscibilité de la couche active P3HS:Fullerène en utilisant différentes structures de fullerène permet d'augmenter l'efficacité de collection des charges et de réduire les recombinaisons bimoléculaires⁷. Plus tard, Collins et al. ont montré que l'ajout d'un additif dans la solution de la couche active permet la diminution de la taille des domaines mais la composition de ceux-ci ne change pas⁸. L'augmentation de l'interface entre les différents domaines i.e. la séparation de phase, facilite l'extraction des charges.

Nous n'utilisons pas de fullerènes dans notre cas et nous souhaitons conserver les deux matériaux présents dans la couche active. L'ajout d'un additif est donc une solution envisageable pour résoudre notre problème de collection des charges photogénérées (dans l'hypothèse que l'exciton est bien dissocié). Comme le but est de modifier la séparation de phase, nous pouvons également étudier l'effet du solvant, du ratio D:A, de la concentration en solution, ... Une nouvelle synthèse de ces deux matériaux a été réalisée afin de poursuivre cette étude.

V.3 Bibliographie

- (1) Loi, M. A.; Toffanin, S.; Muccini, M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scharber, M. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (13), 2111–2116. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601098>.
- (2) De, S.; Pascher, T.; Maiti, M.; Jespersen, K. G.; Kesti, T.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Yartsev, A.; Sundström, V. Geminate Charge Recombination in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (27), 8466–8472. <https://doi.org/10.1021/ja068909q>.
- (3) Hallermann, M.; Haneder, S.; Da Como, E. Charge-Transfer States in Conjugated Polymer/Fullerene Blends: Below-Gap Weakly Bound Excitons for Polymer Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (5), 053307. <https://doi.org/10.1063/1.2969295>.
- (4) Veldman, D.; İpek, Ö.; Meskers, S. C. J.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Janssen, R. A. J. Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (24), 7721–7735. <https://doi.org/10.1021/ja8012598>.

- (5) Tvingstedt, K.; Vandewal, K.; Zhang, F.; Inganäs, O. On the Dissociation Efficiency of Charge Transfer Excitons and Frenkel Excitons in Organic Solar Cells: A Luminescence Quenching Study. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (49), 21824–21832. <https://doi.org/10.1021/jp107587h>.
- (6) Ballantyne, A. M.; Ferenczi, T. A. M.; Campoy-Quiles, M.; Clarke, T. M.; Maurano, A.; Wong, K. H.; Zhang, W.; Stingelin-Stutzmann, N.; Kim, J.-S.; Bradley, D. D. C.; et al. Understanding the Influence of Morphology on Poly(3-Hexylselenothiophene):PCBM Solar Cells. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1169–1174. <https://doi.org/10.1021/ma902477h>.
- (7) Treat, N. D.; Varotto, A.; Takacs, C. J.; Batara, N.; Al-Hashimi, M.; Heeney, M. J.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Hawker, C. J.; Chabinyc, M. L. Polymer-Fullerene Miscibility: A Metric for Screening New Materials for High-Performance Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15869–15879. <https://doi.org/10.1021/ja305875u>.
- (8) Collins, B. A.; Li, Z.; Tumbleston, J. R.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Ade, H. Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC71BM Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (1), 65–74. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200377>.

Titre : Conception, réalisation et caractérisation de photodétecteurs organiques pour le proche infrarouge

Résumé :

Cette thèse présente l'étude d'une quinzaine de matériaux semi-conducteurs organiques et leur incorporation au sein de photodétecteurs organiques (OPDs) dans le but de détecter la lumière dans le proche infrarouge. En premier lieu, nous avons décrit l'étude bibliographique et le fonctionnement de ces OPDs. En suivant, nous montrons un bref aperçu des propriétés optiques et électroniques de tous ces matériaux ; ainsi que notre sélection de matériaux pour la suite de cette étude. Ensuite, nous décrivons l'optimisation de ces matériaux en nous basant sur un protocole de référence préétabli pour des photodétecteurs à base de PCDTBT. L'optimisation est effectuée à plusieurs niveaux. Tout d'abord, le choix du couple Donneur:Accepteur présent dans la couche active est effectué. Par la suite, nous avons défini l'architecture des OPDs en ce qui concerne les électrodes et les couches interfaciales. Une optimisation plus poussée de la couche active au niveau du ratio D:A, du solvant, des additifs et des recuits a été mise en œuvre. Grâce à ces optimisations, nous obtenons des OPDs sensibles à 850 nm avec un ratio On/Off supérieur à 4.10^3 et une sensibilité atteignant 0,15 A/W. Nous remarquons un fort impact de la séparation de phase au sein de la couche active sur la sensibilité. Finalement, nous présentons l'étude d'un couple D:A entièrement composé de matériaux du projet.

Mots clés : Infrarouge, Photodétecteur organique, DPPDTS-EH, PDPPTT

Title : Conception, fabrication and characterization of organic photodetectors for the near-infrared region

Abstract :

This thesis shows the study of different organic semiconductors and their use in organic photodetectors (OPDs). Their goal is the detection of light in the near infrared region. First, we presented a bibliographic study and a description of the working principles of OPDs. Then, we show a brief overlook of the optical and electrical properties of these materials and our selection of materials for the following study. In the main part of the study, we described the optimisation of these materials based on a reference for the fabrication and characterization process previously used for PCDTBT based OPDs. The optimization is done in multiple steps. Firstly, we decided the D:A combination present in the active layer. Then, we defined the OPDs architecture with respect to the electrodes and interfacial layers. Further optimization of the active layer in terms of D:A ratio, solvents, additives and annealing is presented. As a result, we obtained OPDs detecting light at 850 nm. The On/Off ratio reach values above 4.10^3 and responsivity as high as 0,15 A/W. We observed a strong impact of the phase separation in the bulk on responsivity. Finally, we described OPDs with an active layer composed of materials originating only from the project.

Keywords : Infrared, Organic photodetector, DPPDTS-EH, PDPPTT

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

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