

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)**

**PAR
CHOUHAID NASR**

**ÉTUDE DE LA CAPACITÉ DES
CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À BASE
DE CHLOROPHYLLE a MICROCRISTALLINE PAR LA
MÉTHODE OSCILLOGRAPHIQUE À BASSES FRÉQUENCES**

AVRIL 1993

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

بسم الله الرحمن الرحيم

« أولم ير الذين كفروا أن السماوات والأرض كانتا رتقا ففتقناهما و جعلنا من الماء كل شيء حي أفلا يؤمنون؛ و جعلنا في الأرض رواسيا أن تميد بهم و جعلنا فيها فجاجا سبلا لعلهم يهتدون؛ و جعلنا السماء سقفا محفوظا و هم عن آياتنا معرضون؛ و هو الذي خلق الليل و النهار و الشمس و القمر كل في فلك يسبحون».

سورة الأنبياء (الآيات ٣٠ إلى ٣٣)

« Eh quoi! les mécréants ne savent-ils donc pas que les cieux et la terre formaient un chaos, que nous les avons dissociés et que, de l'eau, nous avons fait tout ce qui est vivant? Eh quoi! ne croiront-ils donc pas?

Et que nous avons formé sur la terre des [montagnes] immobiles sans lesquelles elle branlerait avec [les hommes] et à travers lesquelles nous avons frayé des défilés [servant] de chemin, Peut être se guideraient-ils?

Et du ciel, nous avons fait une voûte protégée et pourtant [les impies] sont indifférents à ces signes.

Et c'est Lui qui a créé la nuit et le jour, le soleil et la lune, chacun navigue dans une orbite»

Saint Coran (Les Prophètes, 30-33)

*À mes très chers parents
qui attendent avec impatience que leur fils devienne Maître puis Docteur*

*À ma chère soeur
À mon cher frère*

& À tous ceux qui me sont chers

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité des cellules photovoltaïques à base de chlorophylle a (Chl a) microcristalline à l'aide de la méthode oscillographique à basses fréquences.

Nous avons montré que la présence de pièges affecte considérablement la réponse de la jonction Schottky présente à l'interface Al/Chl a. En effet, à des fréquences supérieures à 10 Hz, la capacité mesurée est indépendante de la tension appliquée, ce qui montre que la région de déplétion est formée d'un grand nombre de charges piégées qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée.

À des fréquences inférieures à 10 Hz, la capacité mesurée devient dépendante de la tension appliquée, ce qui indique que l'on sonde la réponse électrique de la jonction Schottky. À partir de la caractéristique $1/C^2-V$ à 0.1 Hz, nous avons déduit les paramètres de cette jonction, soient la densité de charges ($2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$), le potentiel de diffusion (620 mV) et la largeur de la région de déplétion (300 Å).

La mobilisation des charges piégées fut accomplie par la lumière et par la température. En effet, les résultats obtenus par l'illumination des cellules montrent que les courbes $1/C^2-V$ deviennent linéaires pour les fréquences 1 et 0.1 Hz avec des intensités respectives de 11 et $3 \mu\text{W.cm}^{-2}$.

D'autre part, les résultats obtenus lors de l'étude de la capacité en fonction de la température entre 50°C et 20°C ont aussi permis de confirmer l'existence de charges piégées dans la région de déplétion. Toutefois, pour des températures inférieures à 20°C, nous avons observé une augmentation inattendue de la valeur de la capacité mesurée. Cette observation fut attribuée à un changement de structure qui se produit dans le film de Chl a microcristalline.

REMERCIEMENTS

La concrétisation d'un projet de recherche, lors d'études graduées, requiert toute la confiance et la collaboration d'une équipe de travail. Par la présente, je voudrais remercier mon directeur de mémoire, le Dr Roger M. Leblanc, professeur au département de Chimie-Biologie et directeur fondateur du Centre de recherche en photobiophysique, qui par sa patience, son appui et ses suggestions, a su me diriger dans ma première expérience en tant que chercheur. De plus, je lui suis reconnaissant pour ses conseils et ses corrections lors de la rédaction de ce mémoire, pour le support financier indispensable ainsi que pour ses grandes qualités humaines.

Je tiens à remercier mon co-directeur, le Dr Surat Hotchandani pour l'aide apportée lors de la réalisation de ce projet.

Je tiens aussi à adresser mes sincères remerciements à mes deux compatriotes et camarades du laboratoire de photoconduction, M. Hassan Kassi et le Dr Amane Oueriagli pour les discussions que nous avons eues ensemble et pour leurs judicieux conseils.

Durant mon séjour au Centre de recherche, j'ai été aidé par G. Munger, A. Tessier, A. Paquette, D. Pronovost, D. Toupin et J. Couture auxquels j'adresse mes remerciements.

Que tous camarades de maîtrise et de doctorat ainsi que mes amis Abdelfattah Ba-Razzouk, Mohamed Ferfra, Maher Kaffel, Khalid Laaziri,

Mohamed Mansouri, Jean-Luc Brousseau et Suzanne Giasson trouvent ici ma reconnaissance pour leur cordiale aide et leur sympathique convivialité.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres de la communauté musulmane de Trois-Rivières pour leur soutien et leur accueil chaleureux durant mon séjour.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	iv
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES SYMBOLES.....	xvi
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION.....	1
I.1 Historique	1
I.2 Photosynthèse.....	6
I.3 La chlorophylle a.....	10
I.4 But du travail	17
II. THÉORIE.....	19
II.1 Rappels.....	19
II.2 Contact métal-semiconducteur.....	23
II.2.1 Diagramme de bandes d'énergie.....	23
II.2.1.a $e\phi_m < e\phi_s$	23
II.2.1.b $e\phi_m > e\phi_s$	25

II.2.2	Zone de charge d'espace.....	28
II.2.3	Capacité.....	32
II.3	Cellule photovoltaïque.....	33
II.3.1	Définition.....	33
II.3.2	Diagramme énergétique	34
II.3.3	Modèle électrique	36
III.	MATÉRIEL & MÉTHODES	39
III.1	Produits utilisés	39
III.2	Fabrication des cellules photovoltaïques	39
III.3	Systèmes de mesure.....	42
III.3.1	Mesures spectroscopiques	42
III.3.2	Mesures de capacité	46
IV	RÉSULTATS & DISCUSSION	51
IV.1	Étude spectroscopique	51
IV.1.1	Spectre d'absorption de la Chl a en solution.....	51
IV.1.2	Spectre d'absorption de la Chl a électrodéposée	53
IV.1.3	Spectres d'action de la cellule Al/Chl a/Ag	53
IV.1.4	Spectres d'absorption de la Chl a en fonction de la température.....	57
IV.2	Étude de la capacité de la cellule Al/Chl a/Ag	60
IV.2.1	Stabilité électrique en fonction du temps	62

IV.2.2 Effet de la fréquence.....	68
IV.2.3 Effet de la lumière.....	82
IV.2.4 Effet de la température	91
 V. CONCLUSION.....	 102
 RÉFÉRENCES	 105

LISTE DES FIGURES

	Page
 Figures	
1.1: Schéma représentant la membrane du chloroplaste (Tiré de Tazi, 1991)	7
1.2: Schéma en Z du mécanisme de la photosynthèse (Blankenship, 1992).....	11
1.3: Structure moléculaire de la chlorophylle a (Tiré de Baddou, 1988).....	12
2.1: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre.....	24
2.2: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m < e\phi_s$ sous polarisation	26
2.3: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre.....	27
2.4: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ sous polarisation	29

2.5: Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque de type M1/S (p)/M2 avec $e\phi_{M1} < e\phi_s < e\phi_{M2}$	35
2.6: Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque	38
3.1: Vue de dessus de la cellule photovoltaïque Al/Chl a/Ag.....	43
3.2: Vue éclatée du système de mesures spectroscopiques	45
3.3: Vue éclatée du système de mesure de capacité.....	47
4.1: Spectre d'absorption de la Chl a en solution dans l'iso-octane (1mg de Chl a dans 10 ml d'iso-octane).....	52
4.2: Spectre d'absorption d'un film de Chl a électrodéposée.....	54
4.3: Spectres d'action de la cellule Al/Chl a/Ag	54
4.4: Spectres d'absorption à différentes températures de la Chl a en solution dans l'iso-octane (1mg de Chl a dans 10 ml d'iso-octane).....	58

4.5: Spectres d'absorption à différentes températures d'un film de Chl a électrodéposée	59
4.6: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction du temps à 0.1 Hz.....	65
4.7: Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction du temps (Tiré d'Oueriagli, 1993).....	67
4.8: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la fréquence f en échelle semi-logarithmique.....	69
4.9: Courbes capacité-tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité (a) 100 Hz; (b) 10 Hz; (c) 1 Hz; (d) 0.1 Hz.....	71
4.10: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité (a) 100 Hz; (b) 10 Hz	72
4.11: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité (a) 1 Hz; (b) 0.1 Hz.....	78

4.12: Variation de la densité de charges N_a avec la distance x de l'interface Al/Chl a.....	81
4.13: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 1 Hz (a) Obscurité; Illuminée à 745 nm avec (b) $3 \mu\text{W.cm}^{-2}$; (c) $11 \mu\text{W.cm}^{-2}$	83
4.14: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 0.1 Hz (a) Obscurité; Illuminée à 745 nm avec (b) $3 \mu\text{W.cm}^{-2}$; (c) $11 \mu\text{W.cm}^{-2}$	84
4.15: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 0.1 Hz à différentes températures. (a) 50°C ; (b) 30°C ; (c) 10°C ; (d) -7°C	93
4.16: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température	95
4.17: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température à 100 Hz.....	97
4.18: Variation de la densité de charges N_a de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température à une distance de 250 \AA du contact Al/Chl a	98

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tableau

4.1: Paramètres caractéristiques de la jonction Al/Chl a 87

LISTE DES SYMBOLES

Ag	: argent
Al	: aluminium
A	: surface de la jonction rectifiante
C	: capacité de la cellule
Chl a	: chlorophylle a
C_j	: capacité de la jonction
d	: épaisseur du semiconducteur
δ	: résistivité
$e\chi$: affinité électronique
e	: charge électrique
$e\phi_{M1}$: travail de sortie du métal M1
$e\phi_{M2}$: travail de sortie du métal M2
$e\phi_m$: travail de sortie du métal
$e\phi_s$: travail de sortie d'un semiconducteur
E	: champ électrique interne
E_C	: énergie de la bande de conduction
E_{Fi}	: énergie de Fermi d'un semiconducteur intrinsèque

E_{Fm}	: énergie de Fermi du métal
E_{Fn}	: énergie de Fermi d'un semiconducteur de type n
E_{Fp}	: énergie de Fermi d'un semiconducteur de type p
E_{Fs}	: énergie de Fermi du semiconducteur
E_g	: énergie de la bande interdite
E_V	: énergie de la bande de valence
ϵ_r	: constante diélectrique du semiconducteur
ϵ_0	: permittivité du vide
f	: fréquence
k	: constante de Boltzmann
M1	: métal 1
M2	: métal 2
μ	: mobilité
n	: densité d'électrons libres
N_a	: densité d'accepteurs d'électron (densité de charges)
N_C	: densité d'états dans la bande de conduction
N_d	: densité de donneurs d'électron
N_V	: densité d'états dans la bande de valence
p	: densité de trous libres
Q	: charge d'espace
R	: résistance

R_s	: résistance série
R_{sh}	: résistance shunt
ρ	: densité totale de charges
T	: période
T	: température
τ	: durée de vie moyenne des porteurs
τ_r	: temps moyen de piégeage
$V(x)$: potentiel électrique
V_d	: potentiel de diffusion
V	: tension appliquée
W	: largeur de la région de déplétion

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I.1 Historique

La demande énergétique de la planète s'est accentuée d'une façon drastique durant ce siècle au point que la recherche de nouvelles ressources énergétiques est devenue une préoccupation majeure de l'être humain. Cette brutale croissance de la consommation énergétique s'explique bien par la prodigieuse mutation technologique qu'a connue ce siècle.

Nos premiers ancêtres ont utilisé le bois pour se protéger du froid, s'éclairer la nuit et cuire leurs aliments. Par la suite, le bois est devenu une des principales sources d'énergie pour une partie des humains. Malheureusement, cette source d'énergie s'épuise de jour en jour et on assiste aujourd'hui à une destruction massive des forêts tropicales. Cette destruction entraîne la disparition de plusieurs espèces animales et végétales essentielles à l'équilibre écologique de notre planète.

Au début de ce siècle est apparue une autre source d'énergie, soit la combustion des fossiles. La conséquence immédiate de l'exploitation de cette source d'énergie est le déséquilibre important du cycle du carbone. En effet, le gaz carbonique dégagé durant cette combustion modifie l'équilibre thermique de la terre provoquant ainsi l'effet de serre. La communauté scientifique internationale a confirmé lors du sommet de la terre à Rio-de-

Janeiro (mai 1992) que ce phénomène est le principal responsable de la destruction de la couche d'ozone qui protège l'être humain des rayons ultraviolets provenant du soleil. De plus, l'utilisation des combustibles fossiles libère de grandes quantités d'oxydes de soufre et d'azote. Durant leur voyage dans l'atmosphère, ces composés se transforment en acide sulfurique et en acide nitrique ou en sels d'ammoniac, ce qui provoque les précipitations acides que connaissent maintenant plusieurs régions de la planète.

La production de l'énergie nucléaire sans danger pour l'environnement a été présentée comme une alternative idéale pour répondre à la demande croissante d'énergie. Toutefois, la crédibilité de cette industrie a été sérieusement mise en doute par la catastrophe de Tchernobyl en Union Soviétique (1986) et à un degré moindre celle de Three Mile Island aux États-Unis (1979). Jusqu'à présent, les scientifiques découvrent de nouvelles conséquences dramatiques de la première catastrophe sur l'équilibre écologique de la région ainsi que le nombre de morts et de maladies liés à cette catastrophe.

Face aux dangers croissants et aux conséquences liés à la production et à l'utilisation de ces énergies et à cause de la limitation de ces ressources, les recherches se sont orientées vers l'exploitation de l'énergie solaire. En effet, cette dernière constitue un axe de recherche très intéressant car la terre reçoit en une année une énergie supérieure à celle correspondant aux ressources fossiles totales. Parmi ses utilisations possibles, il y a la conversion directe en électricité.

Bien que l'effet photovoltaïque ait été mis en évidence au milieu du dix-neuvième siècle par l'éminent physicien Becquerel, l'exploitation de cette inépuisable source d'énergie a été mise dans l'oubli pendant une grande partie de la période industrielle.

Les premières piles solaires n'ont fait leur apparition qu'en 1954 grâce aux travaux de Chapin et ceux de Fuller (Orgeret, 1985). Quatre ans plus tard, la NASA (National Aeronautics and Space Administration) décide d'utiliser les piles solaires comme source d'alimentation électrique sur ses satellites. Elle lançait ainsi le satellite Vanguard I. Toutefois, ce n'est qu'au début des années soixante dix avec la crise du pétrole d'octobre 1973 que le monde moderne va prendre conscience de l'utilité de cette source d'énergie pour des applications terrestres. Mais, le problème majeur pour de telles utilisations est le coût de fabrication des cellules solaires. En effet, le transfert technologique relatif à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dépend essentiellement du coût de fabrication des cellules solaires. Elles sont actuellement faites à partir de matériaux inorganiques tels que le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Le coût de fabrication fort élevé de ces cellules limite beaucoup l'exploitation de cette énergie. Ainsi, jusqu'à présent l'utilisation de cette énergie se limite aux applications spatiales et à quelques applications industrielles.

Pour trouver une autre alternative à ces matériaux inorganiques trop coûteux, d'intenses recherches se sont orientées vers l'utilisation des matériaux organiques à cause de leur coût réduit, de la simplicité de la

technologie d'élaboration des cellules solaires à partir de ces matériaux ainsi que de la possibilité de couvrir de larges surfaces.

Plusieurs travaux ont été faits sur les matériaux organiques depuis le début des années soixante dix. Ainsi Ghosh & Feng (1973) rapportent une efficacité de conversion de 10^{-4} % pour des cellules de type Al/tétracène/Ag avec une phototension générée de 0.65V. Dans un second article, les mêmes auteurs (Ghosh & Feng, 1978) ont étudié les propriétés photovoltaïques des cellules Al/mérocyanine/Ag. L'efficacité de ces cellules est de 10^{-3} %. Ces propriétés photovoltaïques furent attribuées dans les deux cas à la différence des travaux de sortie entre les trois matériaux, ce qui amène à la formation d'une jonction de type Schottky à l'interface Al/film organique.

Fan & Faulkner (1978) ont étudié les cellules à base des phtalocyanines H_2Pc et $ZnPc$. Toutes les cellules montrent une rectification. Le fait que l'aluminium a un travail de sortie plus petit que celui de l'indium (In) laissait croire que la cellule générerait un plus large photocourant en substituant l'électrode d'In à celle d'Al. Mais le cas inverse s'est produit. Cette constatation expérimentale fut attribuée à l'oxydation de l'électrode d'aluminium.

Afin d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques, plusieurs alternatives ont été testées. Ainsi, Skotheim *et al.* (1982b) rapportent que le dopage à l'iode des cellules Au/mérocyanine/ TiO_2 améliore le rendement des cellules photovoltaïques étudiées. Khelifi *et al.* (1985) ont utilisé la même approche avec des cellules à base des phtalocyanines suivantes : H_2Pc , $ZnPc$, $CuPc$, $MgPc$ et $MnPc$. Ils

notent que le dopage à l'oxygène améliore le comportement rectifiant de toutes les phtalocyanines étudiées. Les molécules d'oxygène jouent le rôle d'accepteurs d'électrons.

Les travaux les plus récents sur l'influence du dopage sont ceux de Nevin & Chamberlain. Ils ont étudié l'effet du dopage à l'iode, à l'oxygène et à la vapeur d'eau sur des cellules à base de la tétraphénylporphyrine en utilisant plusieurs substituants : Mg, Zn, H₂, Cu, Ni et Co (Nevin & Chamberlain, 1989a, 1989b). Ils ont aussi optimisé l'épaisseur du film organique ainsi que la méthode du dopage (Nevin & Chamberlain, 1990, 1991). Même s'ils rapportent une amélioration du rendement des cellules, l'efficacité de conversion reste largement inférieure à 1 %.

Tang (1986) développa une nouvelle configuration de la cellule photovoltaïque basée sur la superposition de deux films organiques. La phtalocyanine de cuivre (CuPc) d'épaisseur 300 Å fut évaporée sous vide sur une électrode d'oxyde d'indium dopé d'étain (ITO). Ensuite, il a évaporé sur le film de CuPc une couche d'épaisseur 500 Å du dérivé pérylène tétraboxylrique (PV). La meilleure efficacité obtenue est de 0.95 %. Récemment, Hiramoto *et al.* (1990) ont présenté une nouvelle cellule photovoltaïque constituée de deux cellules unités combinées. Chacune des deux cellules est composée de deux couches organiques : H₂Pc et Me-TPc. Ils ont aussi inséré une couche d'or entre les deux cellules. Les auteurs notent une augmentation du photocourant et du photovoltage.

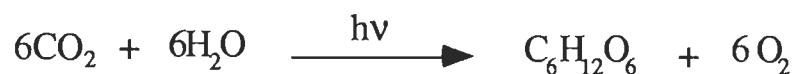
La chlorophylle a (Chl a) a été l'une des molécules organiques utilisées pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Le choix de cette

molécule fut dicté par le rôle primordial de cette molécule dans le mécanisme de la photosynthèse.

Avant de donner une revue bibliographique des études faites sur cette molécule et d'annoncer le but du présent travail, nous décrivons sommairement le mécanisme de la photosynthèse ainsi que le rôle de la Chl a dans l'activité photosynthétique.

I.2 Photosynthèse

La photosynthèse est la transformation biologique de l'énergie lumineuse en énergie chimique. Elle est la clef de voûte de toute la vie sur la terre. L'énergie lumineuse nourrit non seulement les organismes photosynthétiques mais aussi indirectement les êtres vivants qui se nourrissent de ces organismes et ainsi de suite tout au long de la chaîne alimentaire. L'équation fondamentale de la photosynthèse est la suivante (Clayton, 1980):



Cette équation fort simple est trompeuse. En effet, elle ne rend pas compte de la complexité des différentes étapes connues et inconnues de la photosynthèse car à ce jour, de nombreux mécanismes de ce processus ne sont pas encore élucidés.

L'appareil photosynthétique des plantes vertes et des algues se localise dans un organe appelé le chloroplaste. Ce dernier (fig. 1.1), organite volumineux, comporte une membrane interne et une autre externe.

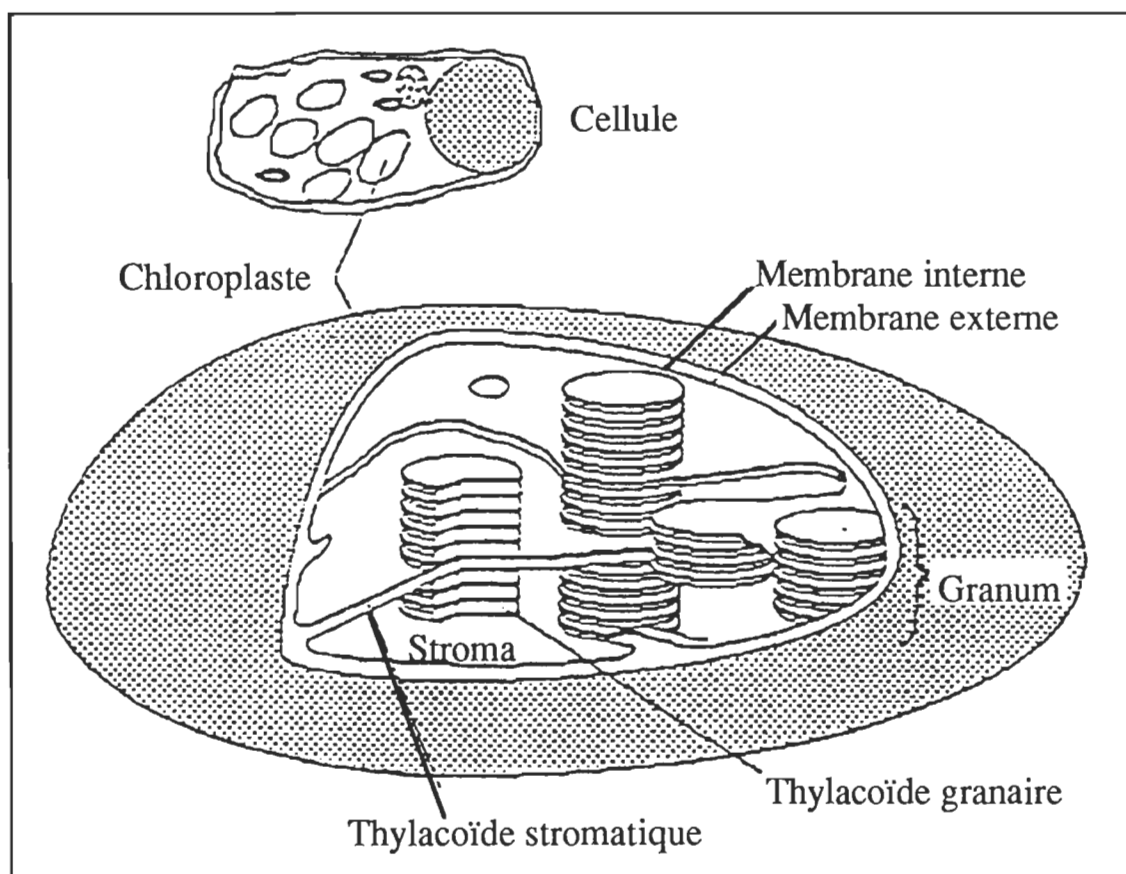


Figure 1.1: Schéma représentant la membrane du chloroplaste(Tiré de Tazi, 1991).

À l'intérieur du chloroplaste, on retrouve le stroma. C'est un milieu aqueux où baignent des protéines, des sels, des ions ainsi que d'autres molécules complémentaires nécessaires aux réactions photosynthétiques. On retrouve aussi des structures membranaires empilées transversalement, les thylacoïdes. Ces empilements sont appelés granas.

Les membranes thylacoïdales sont principalement constituées de lipides particuliers les galactolipides, de protéines intrinsèques et extrinsèques et de nombreux types de pigments qui captent l'énergie lumineuse. Les chloroplastes contiennent plusieurs types de pigments tels que les caroténoïdes, les xanthophylles et les chlorophylles (a et b). Toutefois, la chlorophylle a (Chl a) est le principal photorécepteur de la lumière.

La grande majorité des molécules de Chl a se situent dans les complexes collecteurs alors qu'une faible proportion se retrouve dans les centres réactionnels des photosystèmes I et II (Brown, 1977). Celles des centres réactionnels sont identiques chimiquement aux autres de l'unité photosynthétique mais leurs propriétés sont différentes en raison de leur environnement particulier.

Le mécanisme de la photosynthèse peut se résumer en quatre étapes. La première est l'absorption de la lumière par une molécule de Chl a. Cette absorption se traduit par une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau excité de plus grande énergie. L'état fondamental de la Chl a est généralement l'état singulet et l'absorption de la lumière

produit le premier état singulet excité. Cette transition se fait en 10^{-15} seconde (Govindjee, 1982).

L'excitation est ensuite rapidement transférée d'une molécule à une autre par migration excitonique ou par transfert d'énergie de résonance jusqu'à l'arrivée aux centres réactionnels des photosystèmes I et II. Ce transfert a lieu en moins de 10^{-10} seconde (Stryer, 1980). Il est à noter qu'une partie de l'énergie captée n'est cependant pas utilisée pour la séparation de charges. La perte de cette énergie excitonique peut se faire par émission de chaleur (Popovic *et al.*, 1987) ou par réémission de lumière sous forme de fluorescence ou de phosphorescence. Toutefois, malgré ces mécanismes compétitifs à l'utilisation efficace de l'énergie excitonique, le transfert d'énergie vers les centres réactionnels des photosystèmes I et II est très efficace: 98 % (Danks *et al.*, 1983).

La troisième étape de ce mécanisme est le piégeage de cette excitation dans les centres réactionnels. Ainsi, l'énergie transmise au centre de réaction sert à exciter une molécule de Chl a pour donner un électron à un radical et laisser par la suite cette molécule sous forme d'un radical oxydé (Chl a⁺).

La quatrième étape est le déclenchement des réactions chimiques via le transfert d'électrons. Ainsi, le photosystème II transfère un électron vers le PS I réduisant ainsi son centre réactionnel. Avant d'arriver au photosystème I, cet électron traverse le complexe moléculaire pour atteindre un récepteur d'électrons composé de quinones (Q). De là, il passe par une série d'intermédiaires moléculaires qui forment la chaîne de transfert

électronique de la membrane. Le PS II récupère son électron perdu par l'arrivée d'un électron suite à l'oxydation de l'eau par l'action du système de dégagement de l'oxygène (Govindjee, 1975). L'électron qui provient du PS II est capturé par un accepteur du centre réactionnel du PS I où il reçoit une seconde impulsion d'énergie sous forme de photon. Il s'en suit le déclenchement de réactions chimiques aboutissant à l'oxydation d'une molécule de NADP en une substance réductrice: NADPH. Cette dernière est responsable ensuite de la réduction du CO_2 conduisant à la formation de glucides. L'ensemble de ces réactions est représenté dans le schéma en Z de la figure 1.2 (Blankenship, 1992).

Jusqu'à présent, nous avons parlé de la Chl a et de son rôle dans la photosynthèse sans considérer sa structure et ses propriétés. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu sur cette molécule.

I.3 La chlorophylle a

Les propriétés chimiques de cette molécule sont les suivantes: sa formule chimique est $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ et sa masse moléculaire est de 892,535 g/mol. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques et elle est détruite et dégradée par les bases et les acides forts. Elle a un maximum d'absorption à ~ 660-665 nm dans les solvants polaires. Dans les solvants non polaires comme l'iso-octane, ce maximum se déplace à 672-680 nm. Toutefois, la présence de molécules d'eau déplace ce maximum à 745 nm (Fong & Koester, 1975). Sa structure moléculaire telle que présentée à la figure 1.3 montre que la Chl a est formée d'une porphyrine et d'une queue hydrophobe qui est un résidu phtyl. La porphyrine contient

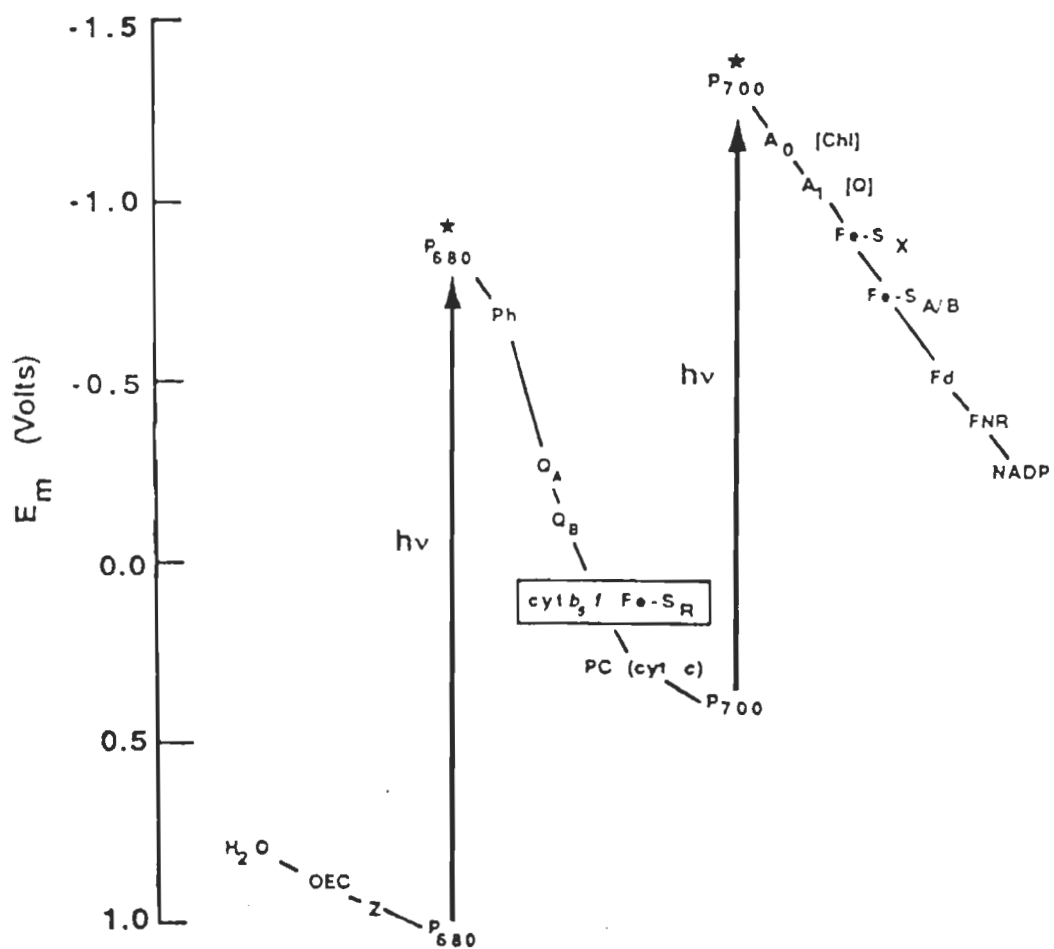


Figure 1.2: Schéma en Z du mécanisme de la photosynthèse (Tiré de Blankenship, 1992).

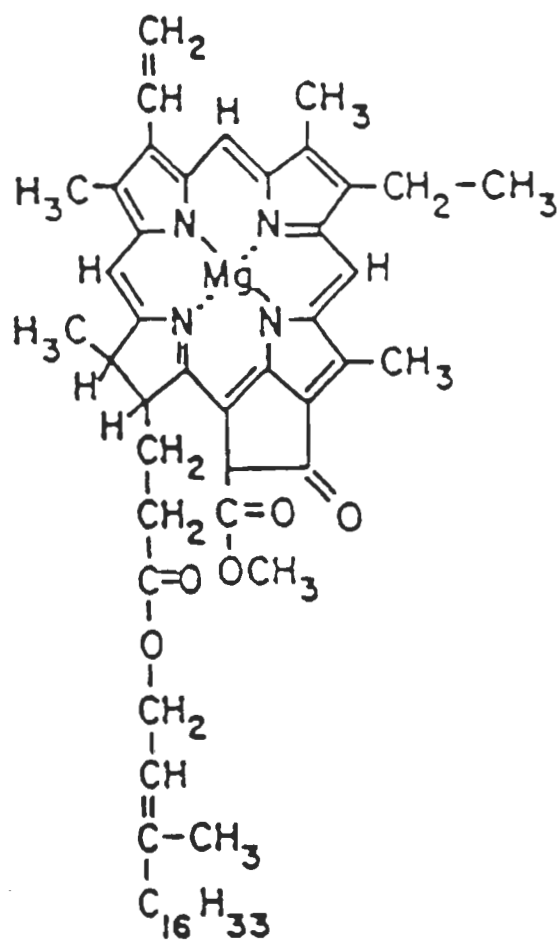


Figure 1.3: Structure moléculaire de la Chlorophylle a (Tiré de Baddou, 1988).

des noyaux appelés pyrroles et un atome de magnésium à son centre. Elle est donc une porphyrine à magnésium. L'atome de magnésium est neutre et possède deux liaisons covalentes avec deux atomes d'azote opposés dans le cycle tétrapyrrolique et deux liaisons de coordination avec les deux autres atomes d'azote. Une cinquième coordination avec une molécule d'eau, un solvant ou avec un groupement carbonyle d'une autre Chl a est couramment sinon toujours rencontrée *in vitro*. Cette configuration provoque un déplacement de l'atome de magnésium à l'extérieur du plan tétraboxyle pour former ainsi une structure pyramidale à base carrée autour de cet atome (Cotton & Wilkinson, 1980). Il aide ainsi à maintenir la rigidité de la molécule de façon à ce que l'énergie d'excitation ne soit pas facilement dégradée en vibrations moléculaires. De plus, sa présence au centre de la molécule augmente le taux de transformation de l'état singulet excité de courte durée de vie, formé par l'absorption de la lumière, à l'état triplet excité de plus longue durée de vie (Cotton *et al.*, 1987). Enfin, la perte de cet atome mène à la dégradation de la Chl a, c'est la phéophytinisation. Elle se produit essentiellement par le contact avec un acide (Parent, 1983).

Par ailleurs, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été faits pour déterminer la structure des centres réactionnels. Un des modèles proposés est celui ayant la structure $(\text{Chl a} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ (Fong & Koester, 1975; Fong & Koester, 1976).

Les cellules photovoltaïques à base de Chl a ont fait l'objet de plusieurs études. La déposition est accomplie principalement par deux

méthodes: la technique de Langmuir- Blodgett des monocouches (Jones *et al.*, 1980) et la technique d'électrodéposition (Tang & Albrecht, 1974).

Nelson (1957) fut le premier à observer la photoconduction dans un film de Chl a. Par la suite, Terenin *et al.* (1959) ainsi que Rosenberg & Camiscoli (1961) ont caractérisé ce matériau comme étant un semiconducteur de type p. Il s'en est suivi plusieurs études dont nous citons à titre d'exemple celles de Tang & Albrecht (1975), Corker & Lundström (1977) ainsi que Jones *et al.* (1980). Tous ces travaux ont confirmé le caractère rectifiant des cellules photovoltaïques à base de Chl a. L'efficacité de conversion obtenue est de 10^{-2} %. Cette valeur est fort éloignée de la valeur de 16 % que l'on retrouve pour l'unité photosynthétique *in vivo*. La question qui s'imposait alors : À quoi est due cette faible valeur de l'efficacité?

Pour améliorer la performance de ces cellules, des mélanges de Chl a avec d'autres pigments accessoires présents dans l'unité photosynthétique ont été testés. Ainsi, des mélanges de Chl a avec des quinones (Lawrence *et al.*, 1981), des phéophytines (Parent, 1983), des caroténoïdes (Arsenault *et al.*, 1985; Diarra *et al.*, 1986), des molécules de Chl b (Désormaux, 1989) et des sulfolipides (Nsengiyumva & Leblanc, 1993) ont été étudiés. Toutefois, l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques à base de ces mélanges reste de même ordre de grandeur que celle obtenue avec la Chl a pure.

D'autres auteurs ont attribué ce paradoxe au choix des électrodes pour le contact rectifiant avec la Chl a. En effet, il est établi que

l'aluminium s'oxyde facilement. Il y aura par conséquent la formation d'une couche d'oxyde entre l'électrode d'Al et le film organique de Chl a. En traitant cette couche d'aluminium avec du dichromate, Lawrence *et al.* (1984) rapportent une amélioration de la performance de ces cellules. Dans la même approche, Ségui *et al.* (1991) ont substitué l'électrode d'Al avec celle de CdS. Cette substitution a permis d'obtenir une efficacité de l'ordre de 0.17 %.

En résumé, malgré ces diverses tentatives, l'efficacité de conversion *in vitro* reste largement inférieure à celle de l'unité photosynthétique. L'interprétation de ce résultat reste jusqu'à nos jours un sujet de controverse chez la communauté scientifique.

D'autre part, bien que les mesures photovoltaïques nous renseignent sur la performance globale des cellules, elles nous donnent peu d'informations quant aux mécanismes de photogénération, de conduction et de transport dans le film organique. Notre équipe de recherche, en plus de s'intéresser à l'amélioration de la performance des cellules photovoltaïques à base de Chl a (références citées ci-haut), s'est aussi penchée sur l'étude de ces mécanismes. Ainsi Kassi *et al.* (1991, 1993) ont montré à l'aide de la méthode de photoconductivité pulsée que le transport des trous dans le film organique est grandement influencé par les pièges. Ce transport est dispersif avec une mobilité de $6.55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un champ électrique d'intensité $2 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Oueriagli *et al.* (1992) ont développé une méthode originale pour l'analyse de la caractéristique courant-tension (I-V). Cette méthode est principalement basée sur une analyse graphique de la courbe I-V

avec le retrait des effets de la résistance shunt et celle série. Ils ont aussi déduit les mécanismes de conduction qui régissent les cellules Al/Chl a/Ag: Dans l'intervalle de tension compris entre 0.5 et 1 V, le mécanisme de conduction est régi par l'équation de Shockley modifiée. Pour les tensions élevées comprises entre 1 et 2 V, le courant est limité par la charge d'espace en présence d'une distribution de pièges exponentielle ou gaussienne. Enfin, pour des tensions inférieures à 0.5 V, l'effet Schottky à travers la couche d'oxyde est dominant. D'autre part, Boussaad *et al.* (1993) rapportent que l'étude de l'influence de la température sur le photocourant des cellules Al/Chl a/Ag montre que ce photocourant présente des comportements inhabituels. Ainsi, ils rapportent que le film de Chl a microcristalline subit un changement de structure dont la température caractéristique dépend de la manière avec laquelle la température est variée. Les résultats obtenus suggèrent aussi que le mécanisme de dissociation des excitons est essentiellement dû à l'interaction exciton-charge piégée.

Par ailleurs, l'étude de la capacité des cellules photovoltaïques permet de déduire entre autres les paramètres de la barrière présente au niveau de la jonction rectifiante en termes de largeur de déplétion, potentiel de diffusion et densité de charges. Des études préliminaires sur les cellules à base de Chl a (Baddou, 1988; Diarra *et al.*, 1991) montrent que la réponse de la jonction n'est obtenue qu'à de basses fréquences (< 1 Hz). La capacité est invariante par rapport à la tension appliquée à des fréquences plus élevées. De plus, la représentation $1/C^2$ -V aux basses fréquences n'est pas linéaire. Ces observations expérimentales ont été expliquées comme étant dues à la présence de pièges dans le film de Chl a.

I.4 But du travail

Dans le présent travail, nous nous penchons sur l'étude de la capacité des cellules photovoltaïques à base de films de Chl a microcristalline. La cellule photovoltaïque aura la configuration Al/Chl a/Ag.

Dans un premier temps, la variation de la capacité à température ambiante et à l'obscurité en fonction de la tension appliquée et de la fréquence utilisée nous permettra de déduire les paramètres de la jonction rectifiante, de vérifier la présence de pièges dans le film de Chl a et d'étudier leur influence sur la linéarité de la courbe $1/C^2-V$.

Par ailleurs, s'il en est ainsi, la mobilisation de ces charges piégées pourra être accomplie par la lumière ou par la température. L'énergie fournie servirait à dépiéger ces charges et ainsi répondre à la tension appliquée. On devrait alors obtenir une variation linéaire de la représentation $1/C^2-V$. De ce fait, pour comprendre ces effets de piégeage et de dépiégeage, nous poursuivrons notre travail par l'étude de l'influence de la lumière et de la température sur la capacité de ces cellules.

Il est à noter que cette étude pourrait être accomplie par deux techniques différentes, soient la technique de la décharge de la capacité développée par Popovic (1979) et la méthode oscillographique à basses fréquences rapportée par Twarowski & Albrecht (1979). Notre choix s'est porté sur la deuxième technique car elle est simple, rapide et permet de

déduire directement de la représentation $1/C^2$ -V les paramètres de la jonction rectifiante.

Nous avons divisé le présent mémoire en cinq chapitres dont le premier est la présente introduction. Le deuxième sera un résumé des rappels théoriques des contacts métal-semiconducteur et des cellules photovoltaïques. Le troisième chapitre portera sur la description du matériel et des méthodes utilisés. Le quatrième sera la présentation des résultats obtenus ainsi que leur discussion alors que le dernier chapitre présentera un résumé des principales interprétations de notre travail ainsi que certaines suggestions pour les prochains travaux.

CHAPITRE II

THÉORIE

Les cellules photovoltaïques mettent à profit les propriétés des charges dans les matériaux. Il est par conséquent nécessaire de préciser ces propriétés et de définir des grandeurs physiques dont les évolutions conditionnent les caractéristiques électriques de ces cellules. Dans le présent travail, l'hétérojonction métal-semiconducteur sera étudiée car nos cellules photovoltaïques auront la configuration métal/semiconducteur/métal. Il est donc nécessaire de définir et de traduire par des paramètres mesurables les propriétés des interfaces entre ces différents matériaux.

Pour cela, nous définissons dans le présent chapitre, la physique d'un contact métal-semiconducteur et les grandeurs physiques s'y rattachant, à l'équilibre et sous l'effet d'une polarisation externe. Il s'en suivra par la suite la définition d'une cellule photovoltaïque, son diagramme énergétique ainsi que sa modélisation électrique.

II.1 Rappels

Un métal est caractérisé par l'absence de bande interdite. Il y a chevauchement des bandes de valence et de conduction. L'ensemble est appelé bande de conduction. L'électron de conduction est soumis de la part de tous les ions constituant le métal à un ensemble de forces dont la résultante est nulle. Il en résulte que cet électron peut répondre à toute excitation extérieure. Au zéro degré absolu, les électrons se placent sur les

niveaux permis en commençant par ceux de plus faibles énergies (deux électrons de spins opposés par niveau). Le plus haut niveau occupé sera le niveau de Fermi E_{Fm} . L'extraction d'un électron du métal nécessite dans ce cas une énergie minimale appelée travail de sortie. Nous définissons donc le travail de sortie d'un métal ($e\phi_m$) comme étant l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi et l'amener à un niveau vide sans vitesse initiale. Il est donc une quantité caractéristique d'un métal. Nous représentons ainsi un métal par son niveau de Fermi et par son travail de sortie (voir fig. 2.1.a, page 24).

Un semiconducteur est caractérisé par une bande de valence, une bande de conduction et une bande interdite située entre les deux (voir fig. 2.1.a, page 24). Son travail de sortie est défini de la même manière que celui d'un métal. Toutefois, le travail de sortie qui est un paramètre spécifique du métal ne l'est pas pour le semiconducteur. Son niveau de Fermi dépend principalement du dopage. On caractérise un semiconducteur par une autre grandeur physique appelée l'affinité électronique ($e\chi$). Elle est définie par l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'extraire du semiconducteur et l'amener à un niveau vide sans vitesse initiale.

On distingue deux classes de semiconducteurs, soient les semiconducteurs intrinsèques et les semiconducteurs extrinsèques. Un semiconducteur intrinsèque est dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Dans ce cas, les électrons de la bande de

conduction proviennent seulement de l'excitation thermique de ceux de la bande de valence. Il en résulte l'équation:

$$n = p \quad (2-1)$$

où n et p sont respectivement la densité des électrons et des trous libres.

L'énergie du niveau de Fermi s'exprime comme suit (Mathieu, 1990a):

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (2-2)$$

E_C et E_V sont respectivement l'énergie de la bande de conduction et celle de la bande de valence.

Lorsqu'on dope le semiconducteur par une densité de donneurs (N_d) ou d'accepteurs d'électrons (N_a), on parle d'un semiconducteur extrinsèque. L'équation de neutralité électrique s'écrit:

$$n + N_a = N_d + p \quad (2-3)$$

Si la densité des donneurs est supérieure à celle des accepteurs, n devient supérieur à p . Les électrons seront les porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires. Le semiconducteur est dit de type n .

L'énergie du niveau de Fermi sera donnée par l'expression suivante (Mathieu, 1990a):

$$E_{Fn} = E_C - kT \text{Log} \left[\frac{N_C}{N_d - N_a} \right] \quad (2-4)$$

N_C est la densité d'états dans la bande de conduction, k , la constante de Boltzmann et T , la température.

Dans le cas contraire ($N_a > N_d$), p devient supérieur à n . Les trous seront majoritaires et les électrons minoritaires. Le semiconducteur est dit de type p .

L'énergie du niveau de Fermi s'exprime par (Mathieu, 1990a):

$$E_{Fp} = E_V + kT \text{Log} \left[\frac{N_V}{N_a - N_d} \right] \quad (2-5)$$

N_V est la densité d'états dans la bande de valence.

Le problème essentiel dans l'étude des hétérostructures réalisées par la juxtaposition de matériaux différents est de positionner les différents niveaux d'énergie l'un par rapport à l'autre. En d'autres termes, il faut déterminer la barrière de potentiel qui existe à l'interface des deux matériaux. Cette barrière joue un rôle très important car elle conditionne le passage d'un électron ou d'un trou d'un matériau à un autre.

Dans ce qui suit, on s'intéressera plus particulièrement au contact métal-semiconducteur. Pour cela, on déterminera le diagramme de bandes

d'énergie et ensuite les paramètres électriques de la jonction formée au niveau de ce contact.

II.2 Contact métal-semiconducteur

II.2.1 Diagramme de bandes d'énergie

Dans un contact métal-semiconducteur (M-S), deux comportements peuvent apparaître selon le cas où le travail de sortie du métal ($e\phi_m$) est plus petit ou plus grand que celui du semiconducteur ($e\phi_s$). La structure des bandes d'énergie au niveau de l'interface est conditionnée par la différence éventuelle des travaux de sortie des deux matériaux. On se limitera dans ce qui suit au semiconducteur de type p.

II.2.1.a $e\phi_m < e\phi_s$

La figure 2.1.a présente les deux matériaux avant le contact. Lorsqu'ils sont mis en contact (fig. 2.1.b), en raison de la différence de leurs travaux de sortie, les électrons quittent le métal et passent dans le semiconducteur. Ce passage entraîne des modifications énergétiques dans chacun des deux matériaux. Les niveaux d'énergie s'alignent. Les trous qui sont les porteurs majoritaires dans le semiconducteur se recombinent avec les électrons qui ont diffusé du métal vers le semiconducteur. Il en résulte une zone de déplétion dépourvue de charges libres dans la bande de valence du semiconducteur au niveau du contact. Il est à noter que pour le métal, à cause de sa densité d'états qui est très élevée (Mathieu, 1990c), les charges positives se développent uniquement à sa surface (fig. 2.1.b). À cette charge d'espace sont associés un champ électrique interne E et un potentiel de

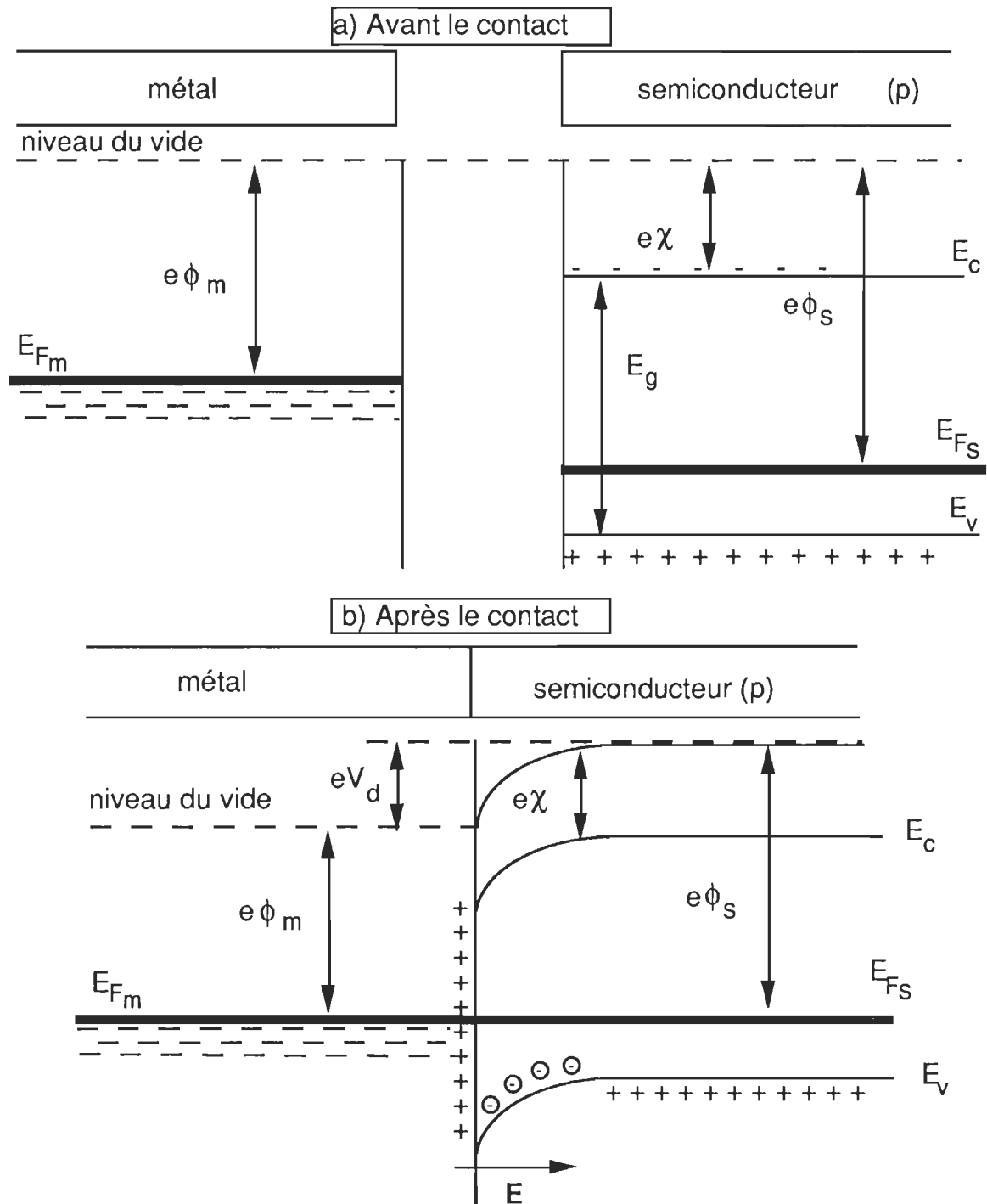


Figure 2.1: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre.

diffusion V_d . Ces derniers équilibrent les forces de diffusion et déterminent ainsi l'état d'équilibre thermodynamique. Cet état est atteint lorsque le courant de conduction dû au champ électrique interne devient égal au courant de diffusion. La conséquence finale est l'apparition d'une barrière de potentiel au niveau de l'interface (fig. 2.1.b).

Polarisons cette structure avec une tension M-S négative, les bandes de valence et de conduction s'élèvent (fig. 2.2.a). La barrière de potentiel due à l'équilibre thermodynamique est alors augmentée. Le courant ne circule plus. La structure est donc polarisée en inverse. En appliquant une tension M-S positive, les bandes de valence et de conduction s'abaissent. La hauteur de la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons pour passer au semiconducteur est alors abaissée (fig. 2.2.b). Dans ce cas le courant circule librement. On dit que la structure est polarisée en direct. Donc la structure métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m < e\phi_s$ constitue un contact rectifiant, c'est une diode Schottky (Dalven, 1990).

II.2.1.b $e\phi_m > e\phi_s$

Lors du contact (fig. 2.3.b), les électrons du semiconducteur diffusent vers le métal jusqu'à égalisation des deux niveaux de Fermi. Il en résulte l'apparition d'une zone de charge d'espace négative dans le métal et positive dans le semiconducteur. Cette charge d'espace s'accompagne d'une courbure vers le haut des bandes de valence et de conduction. Les électrons sont les porteurs minoritaires dans le semiconducteur de type p, ce qui implique que la charge d'espace positive dans le semiconducteur correspond à une accumulation de trous dans son volume et non de déplétion. Il en

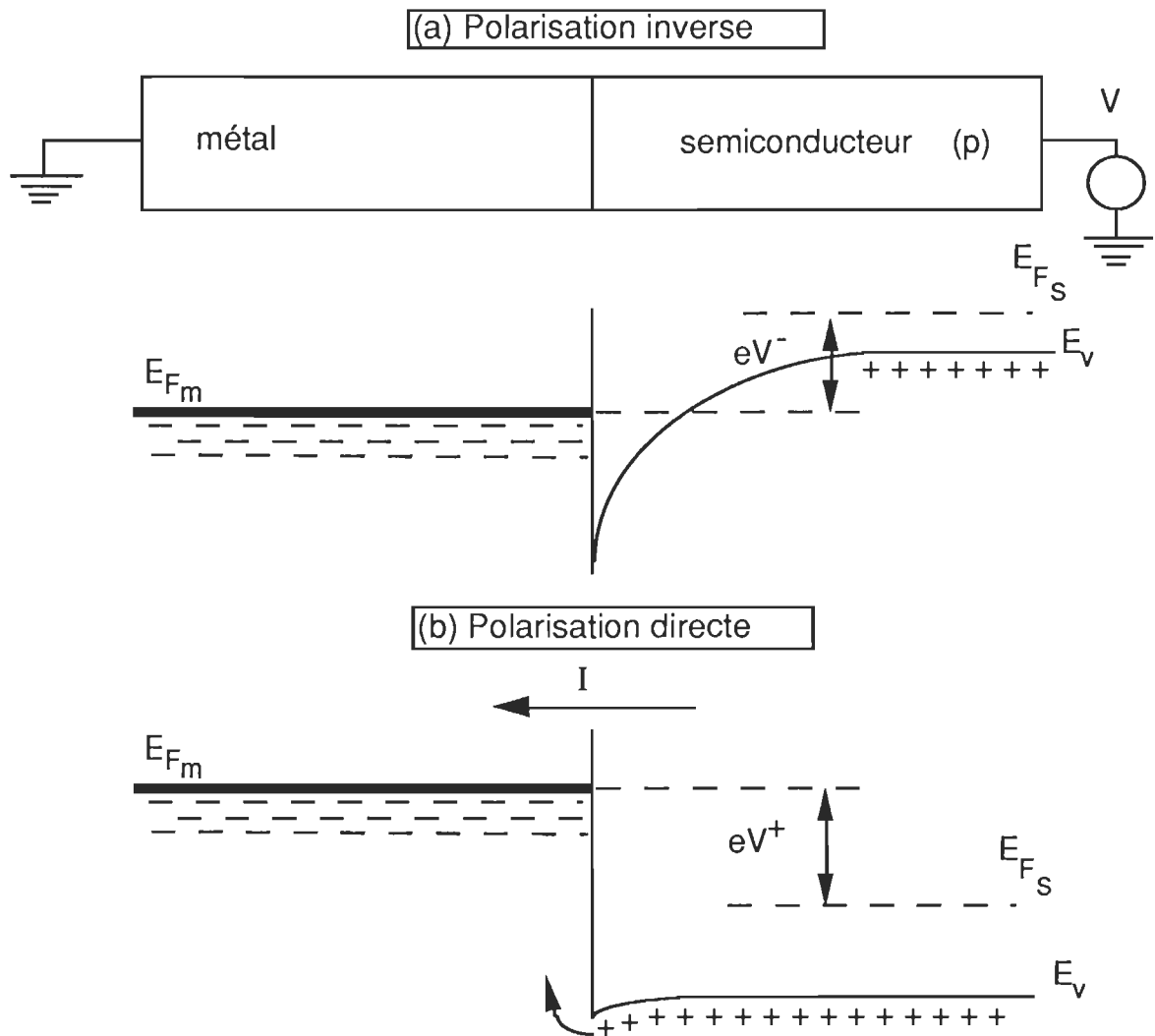


Figure 2.2: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p)
avec $e\phi_m < e\phi_s$ sous polarisation.

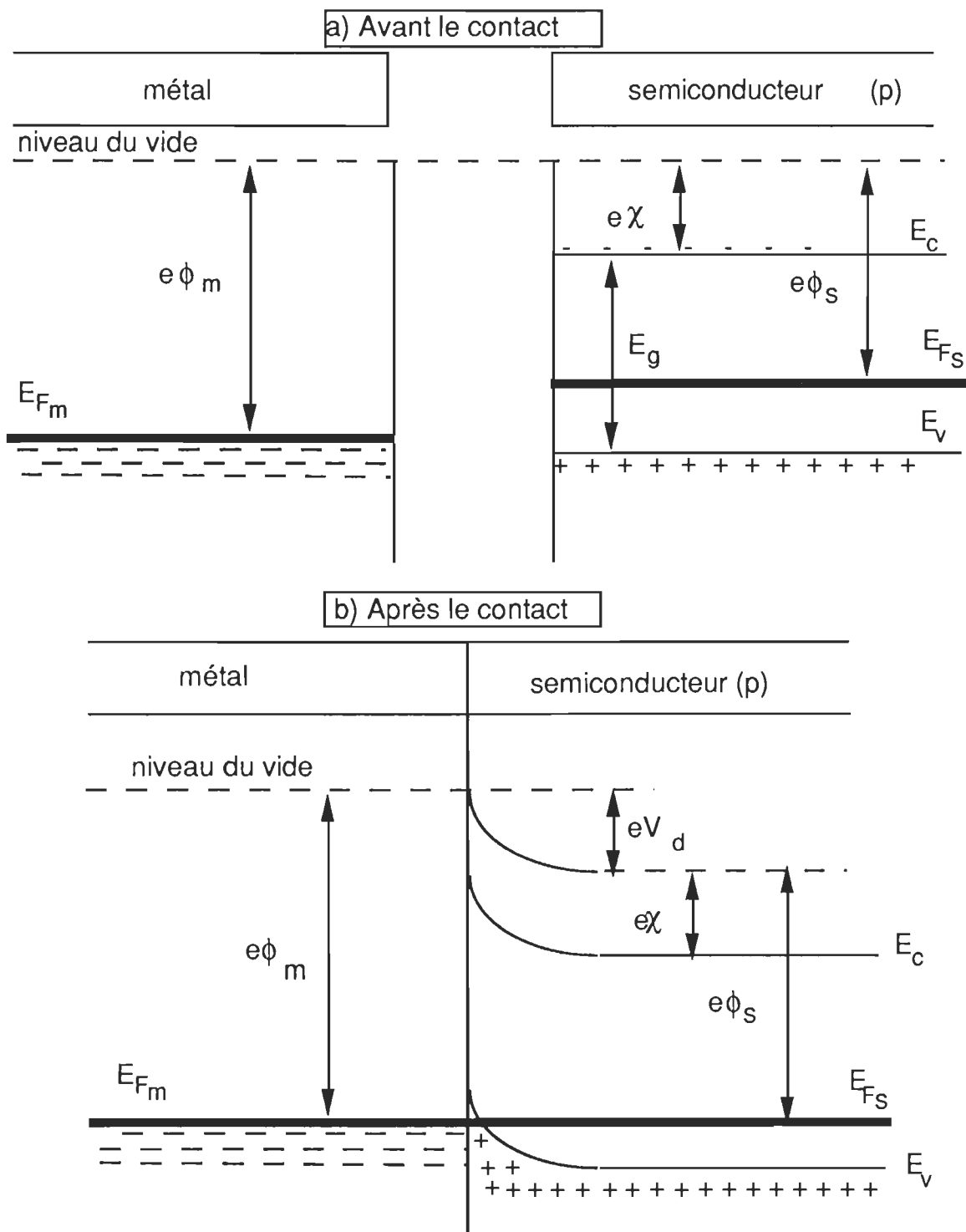


Figure 2.3: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre.

résulte l'absence d'une zone vide de porteurs libres dans le semiconducteur. Lorsque l'on polarise la structure, la tension appliquée est distribuée sur tout le semiconducteur. Au niveau de l'interface, suivant le type de polarisation (fig. 2.4), l'arrivée ou le départ d'un trou du semiconducteur est immédiatement compensé par l'arrivée ou le départ d'un électron du métal (Mathieu, 1990c). Le courant circule librement dans les deux sens. Le contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ constitue donc un contact ohmique.

Enfin, mentionnons que dans le cas d'un semiconducteur de type n, les conditions nécessaires pour obtenir des contacts ohmique et rectifiant sont contraires à celles d'un semiconducteur de type p.

II.2.2 Zone de charge d'espace

Dans cette sous-section, nous désirons déduire les expressions relatives au champ électrique interne, au potentiel de diffusion ainsi qu'à la largeur de la région de déplétion de la jonction rectifiante. Pour cela, considérons un contact métal-semiconducteur de type p avec $e\phi_m < e\phi_s$.

L'équation de Poisson s'écrit:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2-6)$$

$\rho(x)$ est la densité totale de charges dans le semiconducteur, ϵ_0 , la permittivité du vide et ϵ_r , la constante diélectrique du semiconducteur.

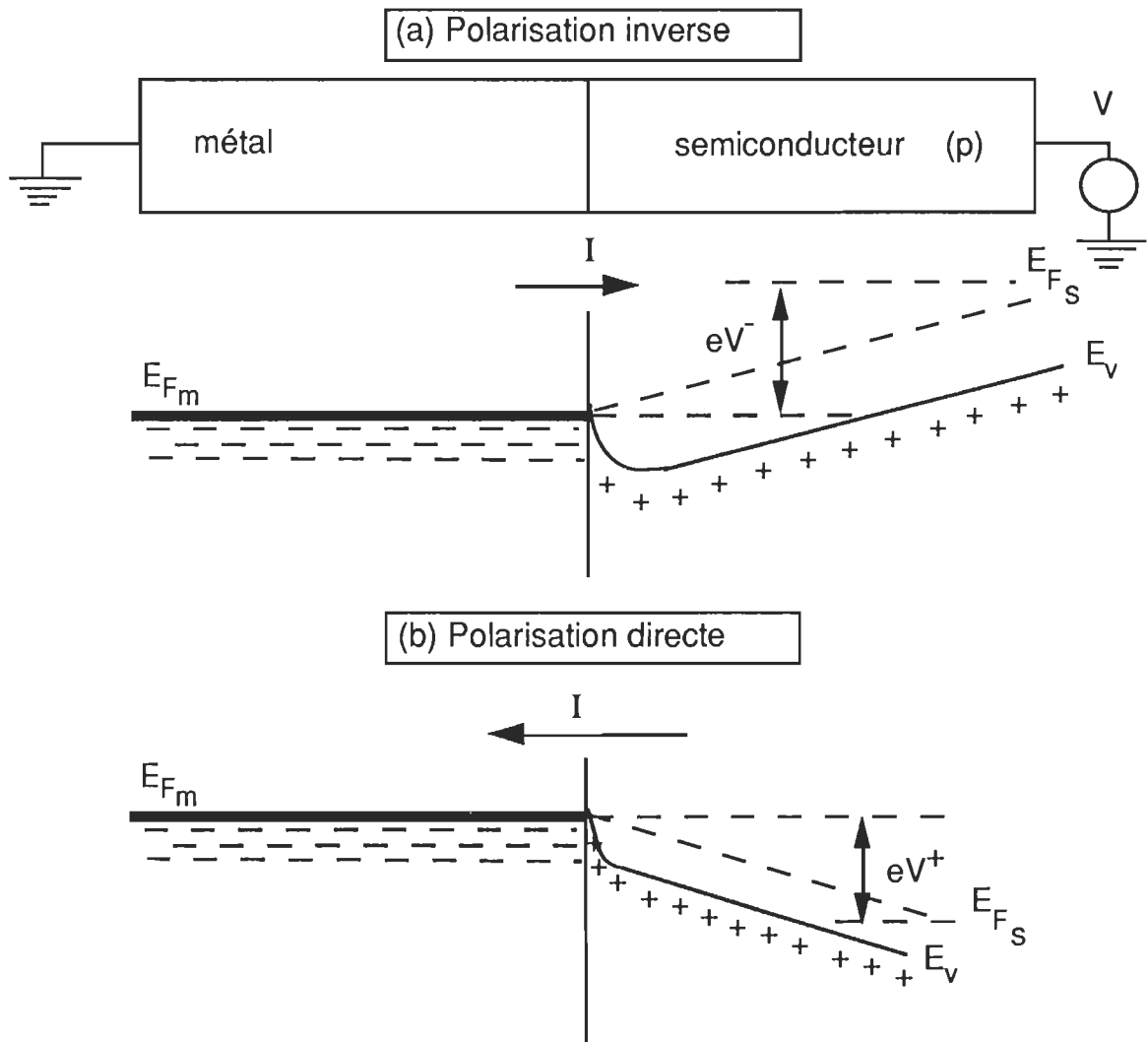


Figure 2.4: Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ sous polarisation.

La densité totale de charges dans le semiconducteur est donnée par (Mathieu, 1990b):

$$\rho(x) = e\{N_d - N_a + p(x) - n(x)\} \quad (2-7)$$

En raison de la présence dans la zone de charge d'espace du champ électrique interne, la densité de charges libres dans cette zone est négligeable, c'est-à-dire que tous les accepteurs sont ionisés. De plus, nous supposons que le semiconducteur est parfaitement neutre à l'extérieur de cette zone et que la densité d'états d'interface est négligeable. L'équation (2-7) devient:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= 0 & x &\geq W \\ \rho(x) &= -eN_a & 0 \leq x &\leq W \end{aligned}$$

W est la largeur de la région de déplétion.

Ainsi N_a devient la densité de charges dans la région de déplétion. C'est l'appellation que nous utiliserons dans la suite de ce travail.

L'équation de Poisson devient:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{eN_a}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2-8)$$

Le champ électrique interne est obtenu en intégrant l'équation (2-8). On trouve:

$$E(x) = - \int \frac{d^2V}{dx^2} dx = \frac{-eN_a}{\epsilon_0\epsilon_r} x + B$$

B est une constante d'intégration.

Le semiconducteur étant neutre à l'extérieur de la région de déplétion, donc $E(x \geq W) = 0$. On obtient:

$$E(x) = \frac{-eN_a}{\epsilon_0\epsilon_r} (x - W) \quad (2-9)$$

En intégrant une deuxième fois, on trouve le potentiel en chaque point x:

$$V(x) = \frac{-eN_a}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{x^2}{2} - xW \right] + B \quad (2-10)$$

Les équations (2-9) et (2-10) décrivent respectivement le champ électrique et le potentiel en chaque point x de la région de déplétion.

Le potentiel de diffusion (V_d) est égal à la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semiconducteur. Il correspond donc à la différence entre le potentiel à la surface du semiconducteur et celui de son volume. En utilisant l'équation précédente, on trouve:

$$V_d = V(x=W) - V(x=0)$$

$$V_d = \frac{eN_a}{2\epsilon_0\epsilon_r} W^2 \quad (2-11)$$

On déduit la valeur de la largeur de la région de déplétion (Sze, 1969; Grove, 1971):

$$W = \left[\frac{2\epsilon_0\epsilon_r V_d}{eN_a} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-12)$$

II.2.3 Capacité

Lorsqu'on applique une tension extérieure V , toute variation de V entraîne une modulation de W , ce qui implique une modulation de la charge d'espace dans le semiconducteur. Il en résulte que la jonction rectifiante présente une capacité C_j (Van der Ziel, 1968; Sze, 1969):

$$C_j = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = A \left[\frac{e\epsilon_0\epsilon_r N_a}{2(V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{W} \quad (2-13)$$

A est la surface de la jonction rectifiante et Q , la charge d'espace.

Cette équation montre que la couche électrique établie au niveau de la jonction rectifiante correspond à celle d'un condensateur d'épaisseur W .

En réarrangeant l'équation (2-13), on trouve:

$$\frac{1}{C_j^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_a A^2} (V_d + V) \quad (2-14)$$

Tous les paramètres ont déjà été définis.

Cette équation appelée "équation de Mott-Schottky" suggère une variation linéaire de $(1/C_j)^2$ en fonction de la tension appliquée, V . La pente de cette droite fournira la densité de charges, N_a , alors que l'intersection de cette droite avec l'axe des tensions sera le potentiel de diffusion. La largeur de la région de déplétion sera déduite de l'équation (2-13).

Enfin, mentionnons que lors du traitement mathématique, nous avons supposé que le dopage est uniforme, c'est-à-dire que N_a est constante à travers le semiconducteur. Toutefois, dans le cas réel, cette condition n'est pas toujours rencontrée, ce qui amènera comme nous le verrons ultérieurement (section IV.2) une déformation de la variation linéaire de $(1/C_j)^2$ en fonction de la tension appliquée, V .

II.3 Cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est défini comme étant la génération d'une force électromotrice suite à l'absorption d'un rayonnement lumineux par un semiconducteur (Chamberlain, 1983).

II.3.1 Définition

Une cellule photovoltaïque est un dispositif de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans le cas général, elle doit avoir deux composantes essentielles. La première est une composante absorbante dans laquelle une partie de l'énergie lumineuse est absorbée pour donner naissance à des paires électron-trou. La deuxième composante est

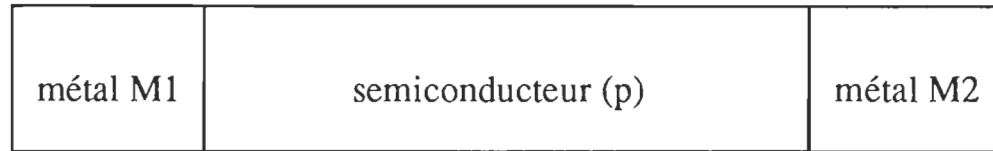
une région ayant un champ électrique interne dans laquelle les charges de polarité opposée sont séparées. Après quoi, elles se déplacent dans des directions opposées et produisent ainsi un courant électrique.

Il existe différents types de cellules photovoltaïques qui sont classées suivant la nature de la jonction rectifiante. On retrouve ainsi les homojonctions (n-n, p-p) formées d'un même semiconducteur, les hétérojonctions (p-n, n-n, p-p) formées de deux semiconducteurs différents et les cellules de Schottky formées par la juxtaposition d'un métal et d'un semiconducteur. Dans ce qui suit, on s'intéressera à ce dernier type de cellules photovoltaïques. Les propriétés de ces cellules dépendent essentiellement des niveaux d'énergie mis en jeu lors du contact.

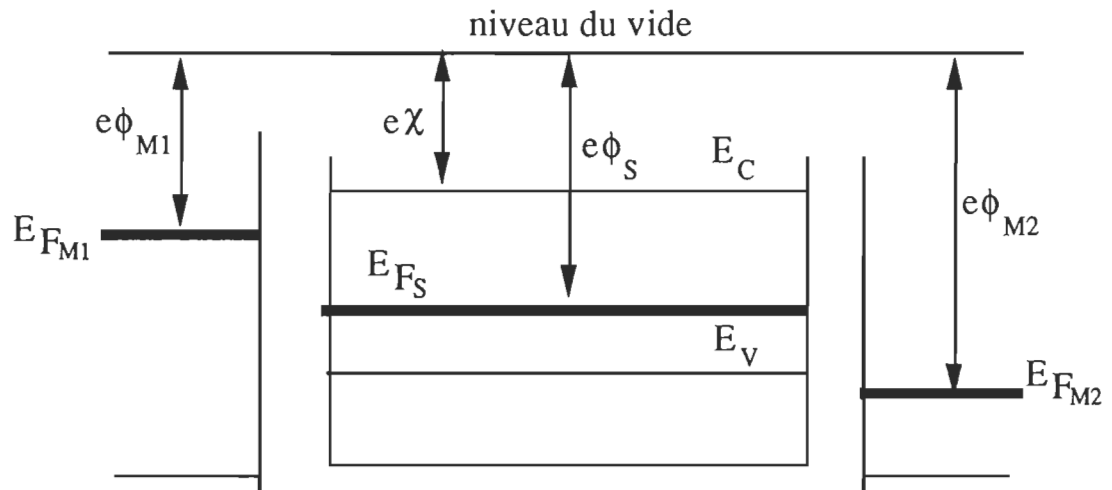
II.3.2 Diagramme énergétique

La cellule photovoltaïque que nous étudierons aura la configuration métal 1 (M1)/semiconducteur (p)/métal 2 (M2) avec $e\phi_{M1} < e\phi_s$ et $e\phi_{M2} > e\phi_s$.

À la figure 2.5, nous représentons le diagramme énergétique de cette cellule. Lorsque les trois matériaux sont mis en contact, un transfert d'électrons s'effectue du métal 1 vers le semiconducteur et du semiconducteur vers le métal 2 pour ainsi équilibrer les trois niveaux de Fermi à travers la cellule photovoltaïque. Comme nous l'avons montré dans la section précédente, il y aura formation d'une jonction rectifiante de type



(a) Avant contact



(b) Après contact

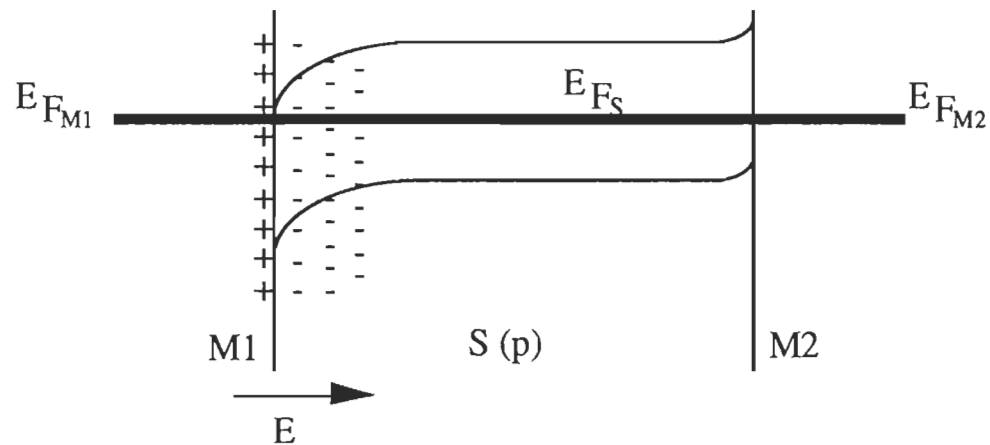


Figure 2.5: Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque de type M1/S (p)/M2 avec $e\phi_{M1} < e\phi_s < e\phi_{M2}$.

Schottky à l'interface métal 1/semiconducteur alors que le contact semiconducteur/métal 2 sera ohmique. Il est à noter qu'un déplacement de trous se fera dans le sens opposé. L'équilibre est atteint lorsque le courant de diffusion est contrebalancé par le champ électrique interne.

Si nous éclairons la cellule du côté de M1, le semiconducteur absorbe une partie de cette lumière incidente et il en résultera de cette absorption la génération de paires électron-trou. Sous l'effet du champ électrique interne, l'électron et le trou se séparent et deviennent libres. Si nous effectuons un court-circuit entre M1 et M2, on récupère un courant électrique dans le circuit extérieur.

Dans le cas particulier du présent travail, les deux métaux M1 et M2 seront respectivement l'aluminium (Al) et l'argent (Ag) alors que la Chl a sera le semiconducteur de type p. Rappelons que Terenin *et al.* (1959) ont montré que le film de Chl a est un semiconducteur de type p.

II.3.3 Modèle électrique

Une cellule photovoltaïque peut être modélisée dans le cas idéal par une diode idéale (Buresch, 1983). Toutefois, tout dispositif électrique présente des imperfections qui se traduisent par l'introduction de nouveaux paramètres électriques. Lorsque l'on polarise la cellule photovoltaïque, il y aura nécessairement une chute de tension au niveau de la région neutre du semiconducteur et du contact ohmique. La tension appliquée à la jonction rectifiante sera alors plus faible que celle appliquée à la cellule. Cette chute de tension aura lieu aux bornes d'une résistance appelée résistance série

(Oueriagli, 1993). Une deuxième résistance qui s'ajoute au circuit électrique est la résistance shunt. Cette résistance traduit les courants de fuite qui ont lieu dans la diode (Oueriagli, 1993). La figure 2.6 montre le circuit électrique équivalent.

Enfin, mentionnons que l'influence de ces paramètres sur la réponse électrique de la cellule photovoltaïque Al/Chl a/Ag a fait l'objet d'une étude détaillée dans notre laboratoire (Oueriagli *et al.*, 1992).

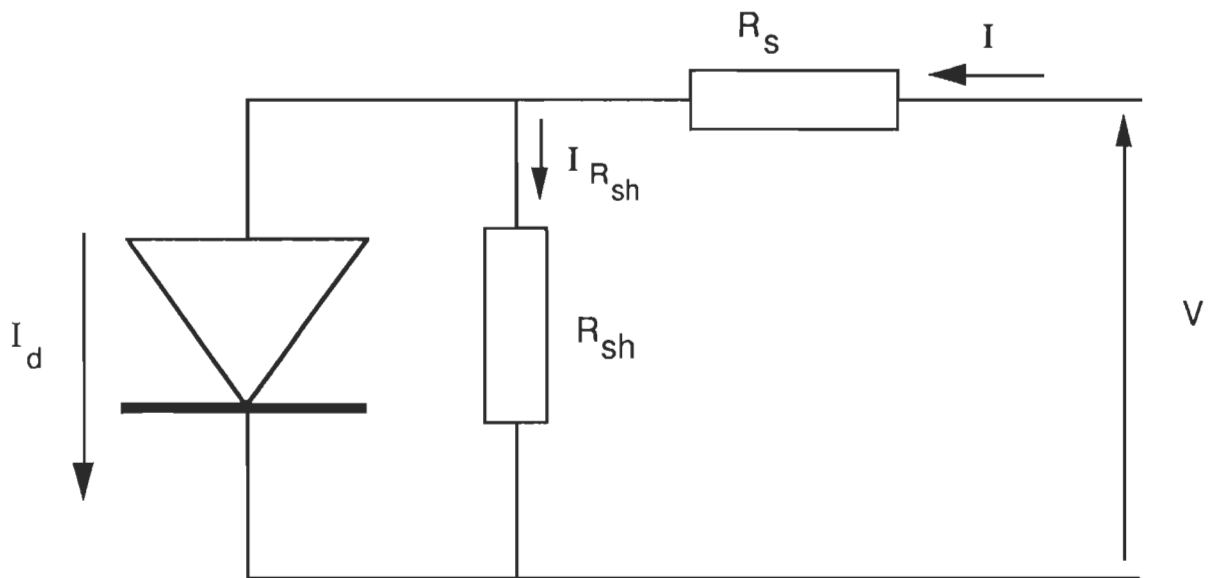


Figure 2.6: Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.

CHAPITRE III

MATÉRIEL & MÉTHODES

III.1 Produits utilisés

La chlorophylle a (Chl a) utilisée nous est fournie par la compagnie Sigma, St-Louis, MO (USA). Elle est livrée sous atmosphère d'argon dans une ampoule scellée.

Le solvant utilisé est l'iso-octane pur à 99 %. Il est fourni par la compagnie Aldrich, Milwaukee, WI (USA). De plus, ce solvant est souvent distillé au moins une fois dans une colonne à distillation avant utilisation.

Les deux métaux employés sont l'aluminium et l'argent purs à 99.999 %. Ils sont achetés de la firme Johnson Mathey, Brampton, ON (Canada).

Les lamelles de verre sont fournies par PPG Glass Industries, Pittsburgh, PA (USA). Elles ont une transparence de 90 %, une résistance de 20 Ω par unité de surface et une surface conductrice en Nesatron (Oxyde d'indium dopé d'étain, ITO).

III.2 Fabrication des cellules photovoltaïques

La fabrication des cellules photovoltaïques passe par deux étapes initiales, soient le nettoyage des lamelles de verre et la préparation de la solution de Chl a.

Les lamelles de verre utilisées comme support solide sont initialement nettoyées à l'éthanol pur pour enlever toutes les impuretés présentes sur le verre puis elles sont rincées à l'eau du robinet. Après quoi, elles sont plongées dans l'acide sulfochromique pendant une à deux journées. Elles sont ensuite abondamment lavées à l'eau du robinet et à l'eau distillée et enfin elles sont séchées à l'azote.

La préparation de la solution se fait de la manière suivante: On dissout un milligramme de Chl a dans un ballon jaugé préalablement nettoyé de la même façon que les lamelles de verre et qui contient 10 ml d'isooctane. Ensuite, on plonge le ballon dans un bain à ultrasons afin de faciliter la dissolution des cristaux de Chl a. La température du bain est maintenue à 10°C par l'ajout continu de glace. Cette précaution est prise afin d'éviter le passage de l'état microcristallin de la Chl a à son état monomérique par élimination des molécules de l'eau de la maille microcristalline (voir fig. 4.4, page 58). Lorsque le rapport entre l'absorbance à 745 nm (forme microcristalline de la Chl a) et l'absorbance à 660 nm (forme monomérique de la Chl a) est supérieur à quatre, la solution est jugée convenable pour l'électrodéposition (voir fig. 4.1, page 52).

Dans une seconde phase, on procède à l'évaporation sous vide de la première électrode métallique. À cette fin, on place une lamelle de verre, préalablement nettoyée, dans un évaporateur de type "Sputtering" dont le modèle est le DENTON DV-502A. Il provient de la compagnie Denton Vacuum, Cherry Hill, NJ (USA). Lorsque le vide atteint une valeur de 10^{-6} Torr, on évapore une électrode d'aluminium d'épaisseur 90-100 Å. Cette

épaisseur est mesurée à l'aide d'un senseur (cristal en quartz) qui est relié à un "thickness monitor" MAXTEK de type TM-100, Torrance, CA (USA).

La lamelle est ensuite placée dans une cellule d'électrodéposition remplie par la solution de Chl a préparée auparavant (Kassi, 1989). Rappelons que Tang & Albrecht (1975) ont montré que la Chl a microcristalline devient chargée positivement lorsqu'elle est dissoute dans le solvant organique 3-méthyl pentane (appelé aussi iso-octane). La technique d'électrodéposition devient applicable. Lorsqu'on applique un champ électrique de $3 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$, les microcristaux de la Chl a chargés positivement se déposent alors sur l'électrode d'aluminium. Il est à noter que l'électrode d'aluminium constitue la cathode alors que l'anode est une électrode d'acier inoxydable. La source de tension provient de la compagnie Velonex, Santa Clara, CA (USA) et elle est de type NIMPAC 105. Cette technique d'électrodéposition permet d'obtenir des films homogènes et épais. Dans notre cas, le film électrodéposé a une épaisseur de 2 500-3 000 Å mais nous pouvons augmenter cette épaisseur par d'autres électrodépositions successives (Kassi, 1989). L'épaisseur du film électrodéposé peut être déduite à partir de son spectre d'absorption (Tang & Albrecht, 1975) ou à partir des mesures de capacité à hautes fréquences (Chap. IV, section IV.2.2). Nous avons aussi mesuré cette épaisseur à l'aide d'un Dektak 3030, Sloan (USA). Notons que cette mesure a été faite à l'INRS (Énergie) de Varennes grâce à la collaboration du professeur J. P. Dodelet. La différence entre les valeurs obtenues par les trois méthodes est de l'ordre de 5 %.

La fabrication de la cellule photovoltaïque est achevée par l'évaporation sous vide (10^{-6} Torr) d'une deuxième électrode en argent. Cette évaporation se fait par chauffage dans un évaporateur Edwards, Montréal, PQ (Canada). Cette électrode d'argent a une épaisseur de 120-130 Å.

Enfin, mentionnons que les deux électrodes évaporées ont une transparence de 20-25 %. Cette transparence est mesurée à l'aide d'une photodiode reliée à un radiomètre de type 21A, fourni par la firme Optikon, Waterloo, ON (Canada). À partir de la transparence de l'électrode d'aluminium, on déduit la puissance incidente réelle sur le film de Chl a.

Nous obtenons ainsi une cellule photovoltaïque ayant la configuration Al/Chl a/Ag (fig. 3.1).

III.3 Systèmes de mesure

III.3.1 Mesures spectroscopiques

L'appareil utilisé pour les spectres d'absorption est le spectrophotomètre UV/VIS de type HP 8452A. Il provient de la compagnie Hewlett Packard, Montréal, PQ (Canada). Il permet de balayer un intervalle de longueurs d'onde s'étendant de 190 à 820 nm avec une reproductibilité de ± 0.05 nm. Toutes les mesures sont gérées par un micro-ordinateur IBM, modèle 8530-021 de la compagnie IBM corporation, New York, NY(USA).

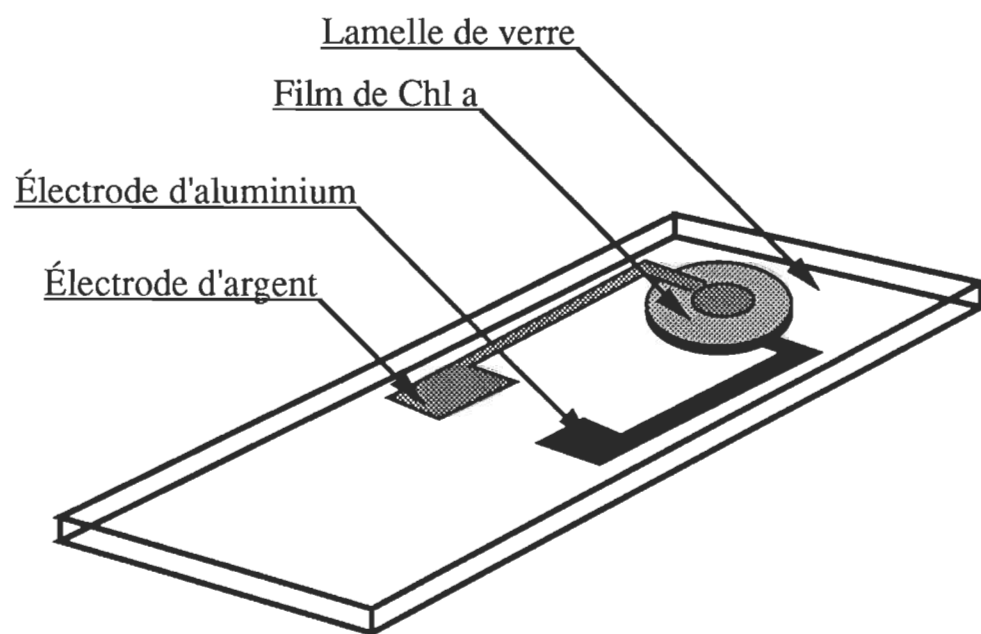


Figure 3.1: Vue de dessus de la cellule photovoltaïque Al/Chl a/Ag.

Chaque mesure spectroscopique en fonction de la température fut réalisée en plaçant l'échantillon dans un cryostat, modèle CF 204 de la firme Oxford Instruments, Oxford (Angleterre). Il est équipé d'un contrôleur de température, soit le DTC-2 de la même compagnie. Le vide à l'intérieur du cryostat est obtenu grâce à une pompe mécanique, soit la D/189 de la compagnie Compton, (Angleterre).

Le principe de fonctionnement se résume comme suit: Transfert continu et contrôlé du réfrigérant (azote liquide) contenu dans un réservoir vers le porte-échantillon. La température peut être maintenue constante à la valeur voulue par le contrôle du flux du réfrigérant et de la puissance de l'appareil électrique de chauffage relié à un débiteur de chaleur.

Le flux du réfrigérant est produit en générant une différence de pression entre le réservoir et la ligne de retour de l'azote. Ceci est accomplie grâce à la pompe mécanique qui débite le flux du gaz.

Le flux et la pression de la ligne de retour du gaz sont contrôlés par un contrôleur de flux. La température est mesurée par un thermocouple relié au débiteur de chaleur et sa valeur est indiquée sur le contrôleur de température.

Lorsque la valeur de la température est stabilisée, on déclenche alors la mesure du spectre à l'aide du spectrophotomètre. La figure 3.2 présente une vue éclatée du système de mesure.

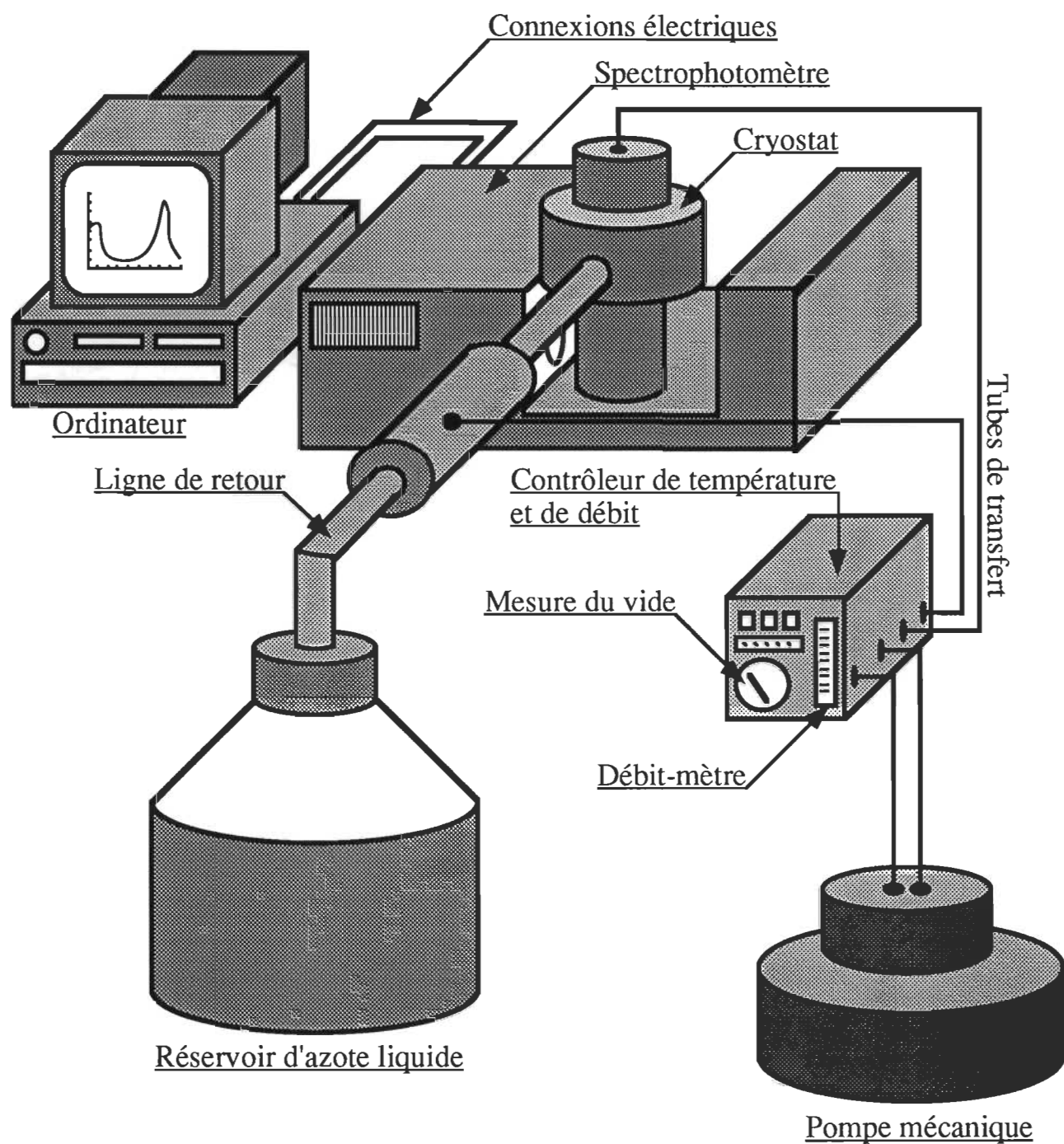


Figure 3.2: Vue éclatée du système de mesures spectroscopiques.

III.3.2 Mesures de capacité

Les mesures de la capacité des cellules photovoltaïques Al/Chl a/Ag sont faites à l'aide de la méthode oscillographique à basses fréquences. Cette méthode fut rapportée pour la première fois par Lehovec (1949). Cependant, ce n'est que plus tard que Twarowski & Albrecht (1979) l'ont appliquée pour la première fois pour l'étude des cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques.

Le système de mesure, tel qu'illustré sur la figure 3.3, est constitué d'un générateur de fréquence, d'un convertisseur courant-tension et d'un oscilloscope digital intégré dans un micro-ordinateur. Le générateur de fréquence a été fabriqué dans notre laboratoire d'instrumentation. Il présente des caractéristiques parfaitement compatibles avec nos mesures. En effet, il génère des ondes triangulaires avec une gamme de fréquence s'étendant de 100 à 0.01 Hz. Dans le cas de quelques mesures à des fréquences supérieures à 100 Hz, nous avons utilisé un générateur de fréquence commercial. Il provient de la firme Wavetek, San Diego, CA (USA) et le modèle est le 182A. Le convertisseur courant-tension qui a été aussi fabriqué dans notre laboratoire d'instrumentation, présente des gains variant de 10^3 à 10^8 V A⁻¹. L'oscilloscope digital est de type 85 et il provient de la compagnie Northwest Instrument Systems Inc., Beaverton, OR (USA). Il présente une résistance et une capacité d'entrée respectivement de 1 M Ω et 20 pF. Son temps de réponse est de 50 MHz. L'acquisition des données a été effectuée à l'aide d'un micro-ordinateur Apple Plus II de type

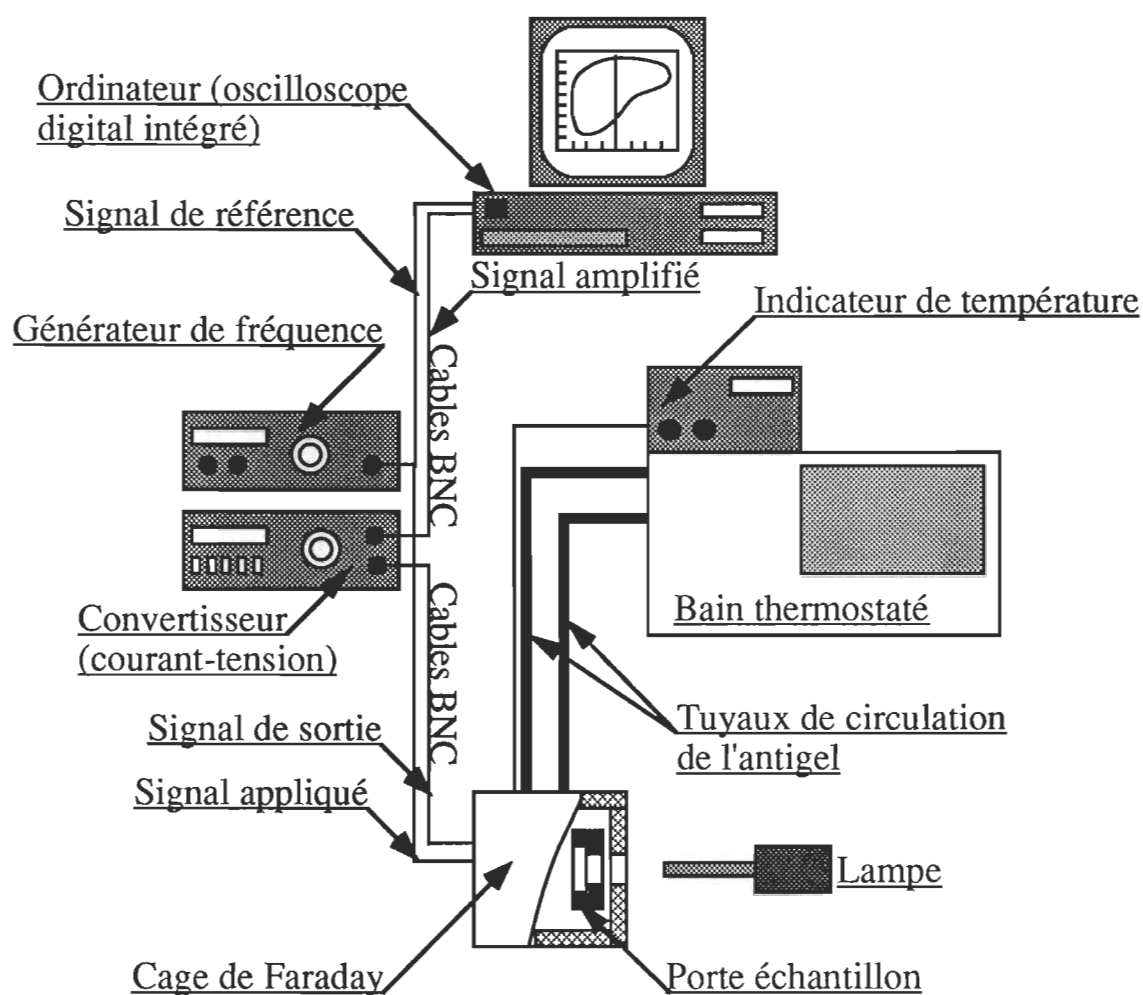


Figure 3.3: Vue éclatée du système de mesure de capacité.

A 2S1048. Il provient de la compagnie Apple Computer Inc., Cupertino, CA (USA).

Le principe de la technique est comme suit: À l'aide du générateur de fréquence, on applique une tension triangulaire d'amplitude V_0 et de fréquence f à la cellule photovoltaïque placée dans la cage de Faraday. Le signal de référence est envoyé directement sur le canal 1 de l'oscilloscope. Le courant généré par la cellule photovoltaïque est envoyé au convertisseur courant-tension. Ce dernier amplifie le signal de sortie. Une fois amplifié, le signal de sortie est alors envoyé sur le canal 2 de l'oscilloscope. Nous visualisons ainsi sur l'oscilloscope des courbes de type courant-tension.

Il est à noter que la courbe finale visualisée pour chaque mesure est une moyenne faite sur 10 à 100 courbes courant-tension. Cette précaution a été prise afin d'accroître la précision du signal obtenu et pour minimiser le bruit.

À partir de ces courbes, on déduit la capacité de la cellule photovoltaïque et par suite les paramètres de la jonction. Le modèle mathématique utilisé pour déterminer la capacité de la cellule à partir des courbes courant-tension obtenues est décrit à la section IV.2 (Chap. IV).

Pour vérifier la validité des valeurs obtenues pour la capacité avec notre système de mesure, nous avons utilisé un impédancemètre commercial de type 4284A Standard. Il provient de la compagnie Hewlett Packard, Montréal, PQ (Canada) et sa précision est de 0.25%. Ce système nous a été gracieusement prêté par le groupe de recherche sur les diélectriques

(Physique) de l'UQTR. L'écart entre les valeurs obtenues à partir des deux systèmes de mesure est de 2-3%.

Les mesures sont effectuées à l'obscurité et en présence de lumière ou bien en faisant varier la température de la cellule photovoltaïque.

L'illumination des cellules est faite à l'aide d'une lampe tungstène-halogène de 50 W. La lampe est alimentée par une source de tension, Oriel Corporation, Stratford, CT (USA). Le faisceau lumineux passe à travers un monochromateur H20 Visible qui provient de la compagnie Jobin-Yvon, Paris (France). Il est ensuite focalisé sur le porte échantillon. L'énergie lumineuse émise est mesurée à l'aide d'une photodiode reliée à un radiomètre de type 21A fabriqué par la compagnie United Detector Technology, Hawthorne, CA (USA).

Pour la variation de la température, nous avons utilisé un bain thermostaté dont le modèle est le LAUDA K-21R fabriqué par la compagnie Brikmann Instruments, Rexdale, ON (Canada). Sa gamme s'étend de -20°C à 100°C avec une précision de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Le contrôle se fait par un contrôleur de température de type R20/2 fabriqué par la même compagnie. La variation de la température se fait par l'intermédiaire d'un antigel standard qui circule dans les tuyaux de plastique, isolés thermiquement, entre la cage de Faraday où est placée la cellule et le bain thermostaté.

La lecture de la température se fait à l'aide d'un thermomètre fabriqué par la compagnie Omega, Stamford, CT (USA) et dont le modèle est

le 5831A. Notons finalement que la lecture de cette valeur se fait directement sur la cellule photovoltaïque au niveau du verre.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS & DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de ce travail. Nous commençons par une étude spectroscopique pour situer la jonction rectifiante et pour étudier l'effet de la température sur les spectres d'absorption de la Chl a en solution et électrodéposée sur une électrode métallique. Nous passerons par la suite à l'étude de la capacité des cellules Al/Chl a/Ag. À cette fin, nous discuterons l'effet de la fréquence, de la lumière et de la température sur la capacité mesurée.

IV.1 Étude spectroscopique

IV.1.1 Spectre d'absorption de la Chl a en solution

La figure 4.1 montre le spectre d'absorption de la Chl a microcristalline dissoute dans l'iso-octane à température ambiante. Ce spectre a été obtenu en prenant celui de l'iso-octane comme référence. Nous distinguons particulièrement deux pics dans l'intervalle situé entre 600 nm et 820 nm, soient 660 nm et 745 nm. Le premier pic à 660 nm correspond à l'état monomérique de la Chl a alors que le deuxième à 745 nm représente l'état microcristallin de la Chl a (Dodelet *et al.*, 1979). Kassi (1989) rapporte que le rapport d'intensité entre les deux pics augmente avec le temps de sonication, ce qui pourrait être dû au fait que les ultra-sons aident à

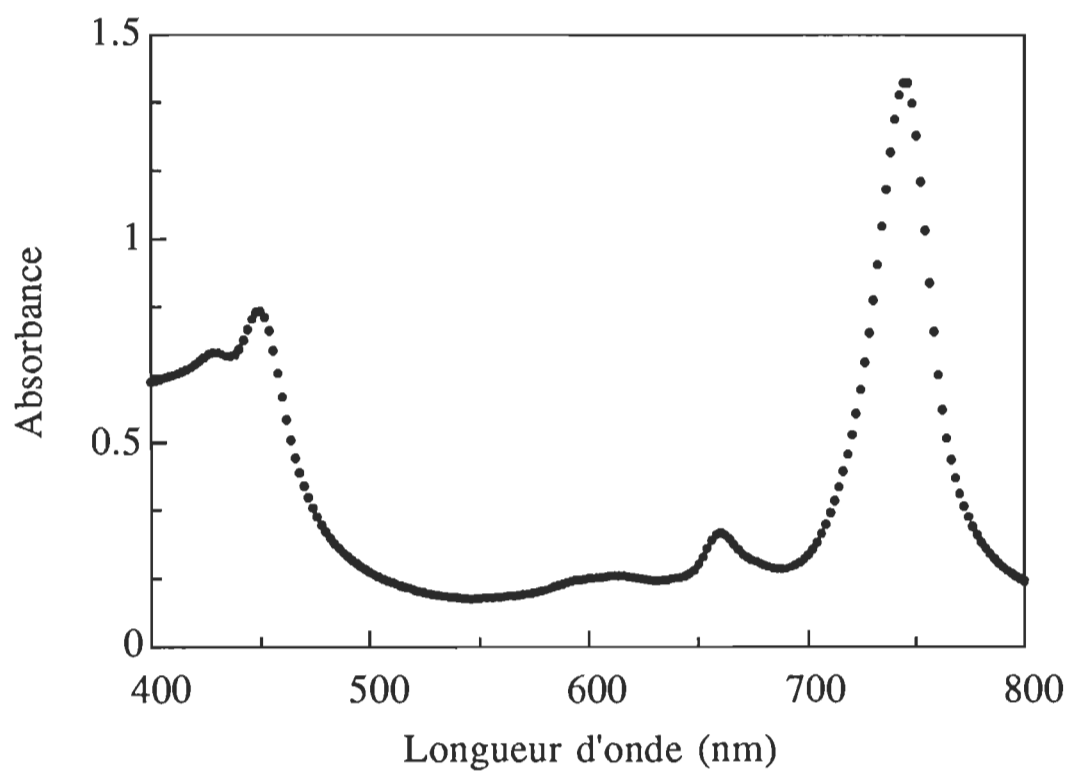


Figure 4.1: Spectre d'absorption de la Chl a en solution dans l'iso-octane (1 mg de Chl a dans 10 ml d'iso-octane).

briser les grosses particules de Chl a qui se trouvent dans des états d'agrégation autres que ceux de l'état microcristallin.

IV.1.2 Spectre d'absorption de la Chl a électrodéposée

À la figure 4.2, nous montrons le spectre d'absorption de la Chl a électrodéposée sur une électrode d'aluminium. Rappelons qu'il a été obtenu en prenant comme référence une électrode d'aluminium dont la transparence est égale à celle de l'électrode utilisée pour l'électrodéposition. Nous remarquons que la bande à 660 nm disparaît. Dodelet *et al.*(1979) ont montré par l'utilisation d'un programme de déconvolution gaussienne développé par Schwartz (1971) que la bande à 745 nm est formée d'une seule composante, soit celle de la forme microcristalline de la Chl a. Nous pouvons donc affirmer que le film électrodéposé est formé principalement de microcristaux de Chl a.

D'autre part, nous pouvons déduire à partir de ce spectre d'absorption, l'épaisseur du film électrodéposé. En effet, Tang & Albrecht (1975) ont montré qu'une unité d'absorbance à 745 nm correspond à 1 000 Å de Chl a électrodéposée. Nous obtenons ainsi une épaisseur de 2 500-3 000 Å dans le cas de nos cellules Al/Chl a/Ag.

IV.1.3 Spectres d'action de la cellule Al/Chl a/Ag

La figure 4.3 montre les deux spectres d'action de la cellule Al/Chl a/Ag. Rappelons que le spectre d'action est la représentation graphique du

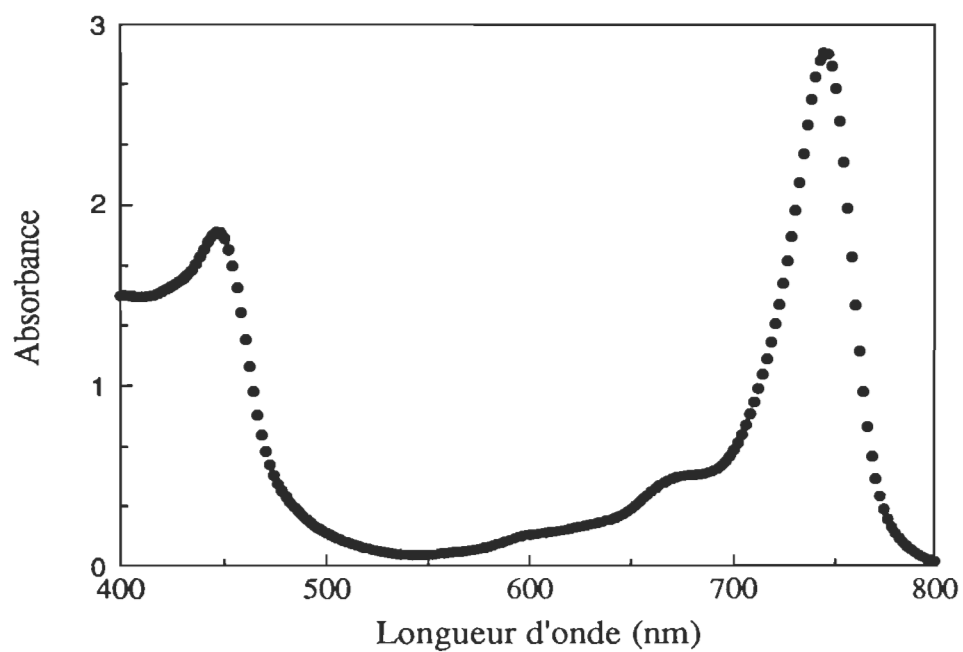


Figure 4.2: Spectre d'absorption d'un film de Chl a électrodéposée.

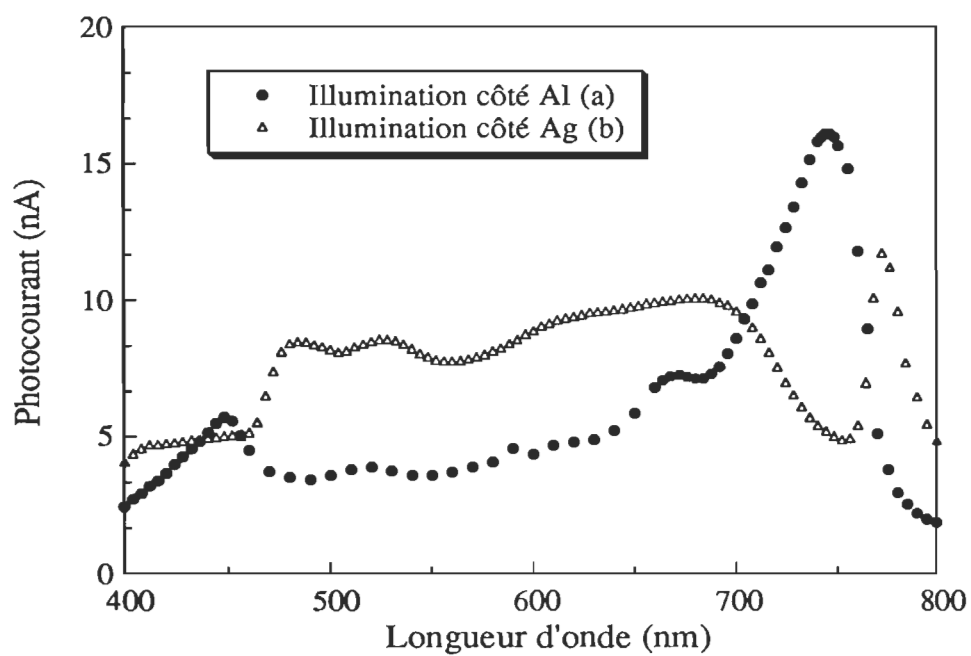


Figure 4.3: Spectres d'action de la cellule Al/Chl a/Ag.

photocourant généré par la cellule en fonction de la longueur d'onde d'éclairement.

Si nous superposons les figures 4.2 et 4.3, la première observation qui en découle est la correspondance entre le spectre d'absorption du film électrodéposé de Chl a et le spectre d'action de la cellule éclairée du côté de l'électrode d'aluminium. Cette constatation nous permet de prédire que la jonction rectifiante se trouve au niveau de l'interface Al/Chl a. En effet ceci peut s'expliquer comme suit: La lumière monochromatique pénètre par l'électrode d'aluminium et elle est absorbée par les molécules de Chl a. Deux cas se présentent suivant la longueur d'onde utilisée et l'absorbance des molécules à cette longueur d'onde.

Dans le cas des longueurs d'onde où l'absorbance est élevée, il y a absorption de la lumière par les molécules de la Chl a près de l'interface Al/Chl a et par suite création d'excitons. Ces derniers diffusent dans la région de déplétion et ils sont alors séparés en paires électron-trou sous l'effet du champ électrique interne (Tang & Albrecht, 1975; Dodelet *et al.*, 1979).

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire où la lumière incidente est faiblement absorbée, la formation d'excitons se fera loin de l'interface Al/Chl a. Kampas & Gouterman (1976) rapportent que la longueur de diffusion d'un exciton pour la molécule cristalline octaéthylporphyrine qui est similaire à la Chl a est égale à 500 Å. D'autre part, l'épaisseur du film électrodéposé est estimée à 3 000 Å. Donc, une partie de ces excitons diffuse vers la barrière tandis que le reste qui ne diffuse pas vers la barrière va

relaxer à l'état fondamental. Cette relaxation se fait par désactivation non radiative ou par recombinaison. Étant donné que le champ électrique présent au niveau de la barrière ne sépare que les paires électron-trou qui résultent de la dissociation des excitons à la barrière (Boussaad, 1991), par conséquent la cellule génère un faible photocourant.

La deuxième observation qui découle de cette superposition est le profil inverse du spectre d'action de la cellule éclairée du côté de l'électrode d'argent par rapport à celui du spectre d'absorption du film électrodéposé. Dans ce cas, c'est le phénomène inverse qui se produit. Ainsi, lorsque l'absorbance est minimale, la création d'excitons se fera loin de l'interface Chl a/Ag. Donc la probabilité pour que ces excitons puissent atteindre la région de déplétion est grande, ce qui explique un photocourant relativement élevé. Dans le cas où la lumière incidente est fortement absorbée, la création d'excitons se fera près de l'interface Chl a/Ag. Le nombre d'excitons pouvant atteindre la zone de désertion devient faible, d'où un faible photocourant.

Il faut noter que ce modèle qui est valide pour des cellules photovoltaïques à base d'autres films organiques (Khelifi *et al.*, 1985) ne peut pas s'appliquer pour des films d'épaisseur inférieure à 1 000 Å. Ainsi, Désormeaux (1989) rapporte le même profil pour les deux spectres d'action pour des cellules à base de multicouches de Chl a et de Chl b. Rappelons que dans son cas, l'épaisseur du film déposé est de l'ordre de 500-600 Å.

Dans le cas de nos cellules, nous pouvons donc conclure à la lumière de cette comparaison entre les spectres d'action et le spectre

d'absorption de la Chl a électrodéposée que la zone photoactive se situe au niveau de l'interface Al/Chl a.

IV.1.4 Spectres d'absorption de la Chl a en fonction de la température

La figure 4.4 montre le spectre d'absorption de la Chl a en solution dans l'iso-octane à différentes températures. La procédure utilisée est de refroidir l'échantillon à -10°C puis commencer à chauffer avec un pas de 5°C.

Nous constatons que pour des températures comprises entre -10 et 30°C, le spectre d'absorption conserve ses deux pics principaux, soient ceux à 660 et 745 nm qui représentent respectivement la forme monomérique et microcristalline de la Chl a. Toutefois, à partir de 35°C l'intensité du pic à 745 nm commence à diminuer pour s'annuler à 50°C. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de l'intensité du pic à 660 nm. Il y a eu donc transformation de la forme microcristalline à la forme monomérique pour des températures supérieures à 35°C. Cette transformation a eu lieu par élimination des molécules d'eau présentes dans la maille microcristalline.

Toutefois, le film électrodéposé de Chl a sur l'électrode d'aluminium est plus stable thermiquement. Ainsi, comme le montre la figure 4.5, le spectre d'absorption du film électrodéposé présente le même profil pour des températures variant de -10 à 60°C. Nous pouvons donc conclure que la forme microcristalline de notre film est conservée sur toute cette gamme de température.

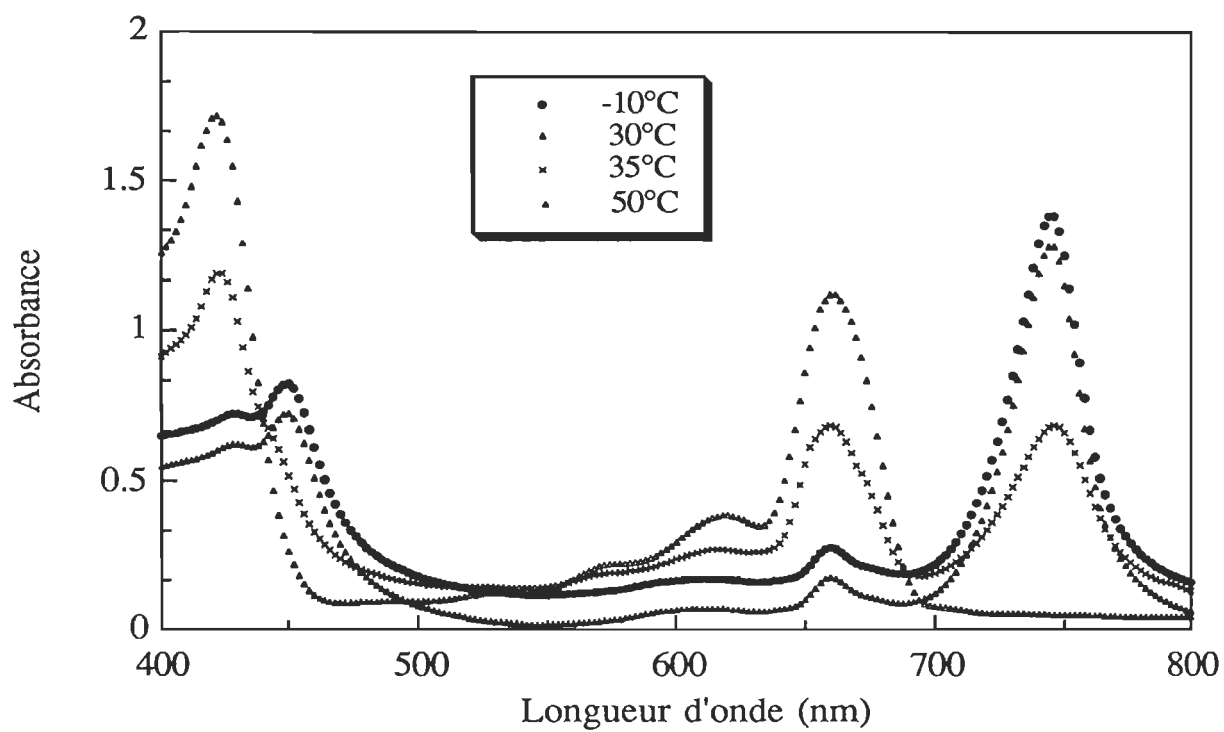


Figure 4.4: Spectres d'absorption à différentes températures de la Chl a en solution dans l'iso-octane (1mg de Chl a dans 10 ml d'iso-octane).

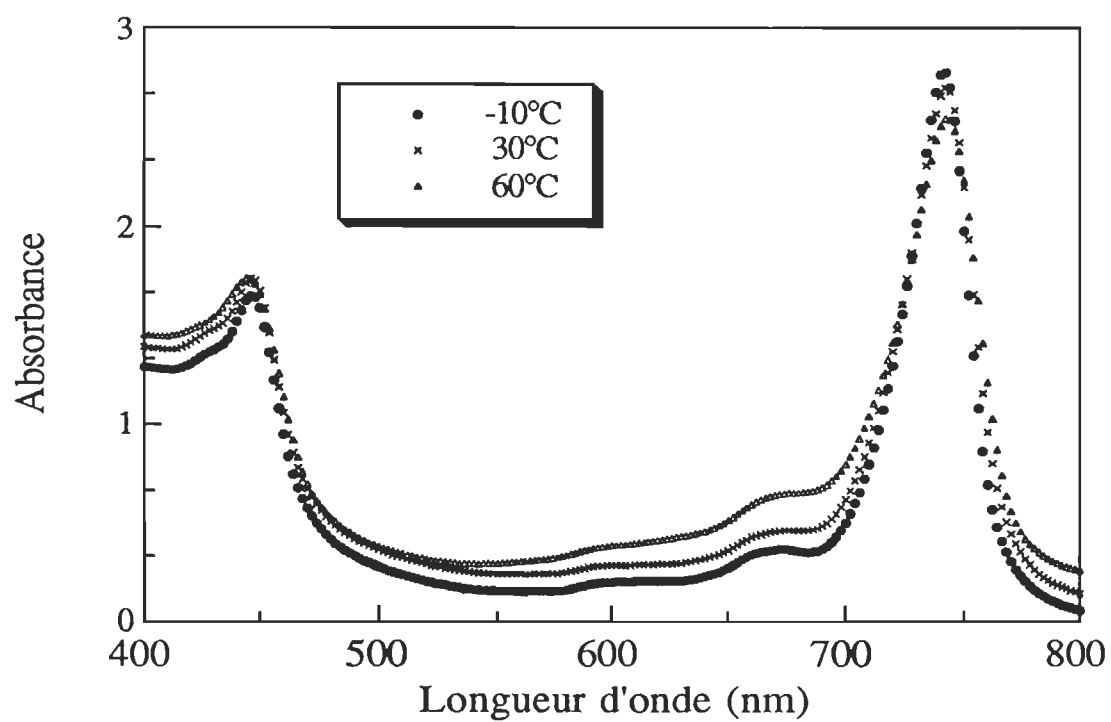


Figure 4.5: Spectres d'absorption à différentes températures d'un film de Chl a électrodéposée.

Enfin, mentionnons qu'Oueriagli (1993) ne rapporte aucun changement du spectre d'action de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température dans l'intervalle de -10°C à 50°C .

IV.2 Étude de la capacité de la cellule Al/Chl a/Ag

Les mesures de capacité sont obtenues à l'aide de la méthode oscillographique à basses fréquences (Chap. III, section III.3.2).

Pour simplifier le calcul mathématique, nous représentons notre cellule par une capacité C en parallèle avec une résistance R . Appliquons une tension triangulaire d'amplitude V_0 et de fréquence f à la cellule.

La tension appliquée est de la forme:

$$V(t) = 4V_0ft \quad 0 \leq t \leq T/4$$

$$V(t) = -4V_0ft + 2V_0 \quad T/4 \leq t \leq 3T/4$$

$$V(t) = 4V_0ft - 4V_0 \quad 3T/4 \leq t \leq T$$

$T = 1/f$ est la période de la tension appliquée.

Le courant (J) traversant la cellule sera la somme de deux composantes, une résistive (J_R) et l'autre capacitive (J_C).

On obtient donc :

$$J = J_C + J_R$$

$$J = C \frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R}$$

Deux composantes apparaissent, soit le cas où la pente (dV/dt) est positive et celle négative:

$$J_+ = 4V_0fC + \frac{V(t)}{R}$$

$$J_- = -4V_0fC + \frac{V(t)}{R}$$

J_+ et J_- sont les deux valeurs du courant pour une même tension.

On déduit alors:

$$C = \frac{J_+ - J_-}{8V_0f}$$

$$R = \frac{2V}{J_+ + J_-}$$

À partir des valeurs de J_+ et J_- mesurées, un programme de calcul permet de déduire les valeurs de la capacité et de la résistance.

Pour éviter l'erreur due à un signal appliqué non centré sur zéro, le programme de calcul mesure V_0 de la façon suivante:

$$V_0 = \frac{V_{\max} + V_{\min}}{2}$$

V_{\max} et V_{\min} sont respectivement la valeur de la tension appliquée la plus élevée et celle la plus basse.

Enfin, mentionnons que cette méthode est très appropriée pour les mesures de capacité mais induit des erreurs pour la valeur de la résistance au voisinage d'une tension nulle.

IV.2.1 Stabilité électrique en fonction du temps

La stabilité électrique des cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques a toujours causé des difficultés lors de l'étude des propriétés électriques et photoélectriques de ces cellules. En effet, ces propriétés subissent des variations importantes en fonction du temps.

Plusieurs auteurs rapportent une variation du signal à l'obscurité des cellules photovoltaïques durant les premiers jours qui suivent la fabrication de ces cellules. Ainsi Lyon & Newman (1971) rapportent une diminution du courant à l'obscurité en fonction du temps. Rappelons que la majorité des cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques génèrent un signal (courant et tension) à l'obscurité sans excitation extérieure. L'intensité de ce signal dépend du matériau utilisé. Dans le cas particulier des cellules à base de Chl a, le courant à l'obscurité varie de 1 à 8 nA alors que la tension à l'obscurité varie de 100 à 800 mV. L'origine du courant à l'obscurité n'est pas clairement établie mais peut être due entre autres à la libération thermique des porteurs de charges des pièges peu profonds (Lyon & Newman, 1971), aux réactions chimiques telles que

l'oxydation de l'électrode d'aluminium, à la réaction interfaciale de l'aluminium avec le film organique (Loutfy & Sharp, 1979) ou à une réaction de l'eau adsorbée sur l'électrode d'aluminium (Stanbery *et al.*, 1985).

D'autres travaux ont constaté des variations importantes en fonction du temps de l'efficacité de conversion, du photocourant, de la capacité, du potentiel de diffusion et nous citons à titre d'exemple les travaux de Fan & Faulkner (1978), Dodelet *et al.* (1982), Yamashita & Kihara (1981) et Twarowski (1982b).

Concernant les travaux faits sur la Chl a, nous citons ceux de Jones *et al.* (1980) qui rapportent que la tension à l'obscurité augmente avec le temps et ceux de Ségui *et al.* (1991) qui ont constaté que l'efficacité de conversion des cellules CdS/ITO/Chl a/Ag décroît de 0.1 à 0.04 % en l'espace de huit heures. On retrouve aussi les travaux d'Oueriagli (1993) qui rapporte que les résistances R_s et R_{sh} croissent alors que le courant à l'obscurité, le courant de saturation et le facteur de conversion décroissent en fonction du temps.

Pour étudier le vieillissement des cellules Al/Chl a/Ag, nous avons suivi dans le présent travail l'évolution de la capacité de ces cellules en fonction du temps à l'air libre et à la température ambiante. Les mesures ont été prises sur une dizaine de cellules à une fréquence de 0.1 Hz. Nous montrerons dans la section suivante que nous mesurons à cette fréquence la capacité de la jonction rectifiante Al/Chl a, ce qui explique le choix de cette fréquence pour les observations expérimentales.

À la figure 4.6, nous représentons la variation de la capacité à tension nulle en fonction du temps. Dans les dix premières heures, nous constatons une décroissance rapide de la valeur de la capacité. Il s'en suit une décroissance plus lente et enfin la capacité devient constante vingt à trente heures après la fabrication de la cellule.

La seule étude retrouvée dans la littérature est celle de Twarowski (1982b). Il rapporte que la capacité des cellules Al/ZnPc/Nésatron diminue pendant la première heure puis recommence à augmenter pour dépasser la première valeur mesurée. Le potentiel de diffusion décroît de 0.86 à 0.45 V. Notons que les mesures ont été faites sous vide (10^{-5} Torr). L'auteur explique la première décroissance par une diminution temporaire de la densité de charges. Cette diminution résulte probablement d'une réaction chimique des molécules d'oxygène présentes dans le film de ZnPc avec l'aluminium.

Dans le cas de nos mesures, deux phénomènes peuvent être considérés, soient l'oxydation directe de l'électrode d'aluminium ou une réaction chimique des molécules d'eau du film de Chl a avec l'aluminium. La différenciation entre les deux phénomènes n'est pas possible à l'air libre mais les deux amènent au même résultat, soit l'oxydation progressive de l'aluminium et donc une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde ou d'hydroxyde en fonction du temps.

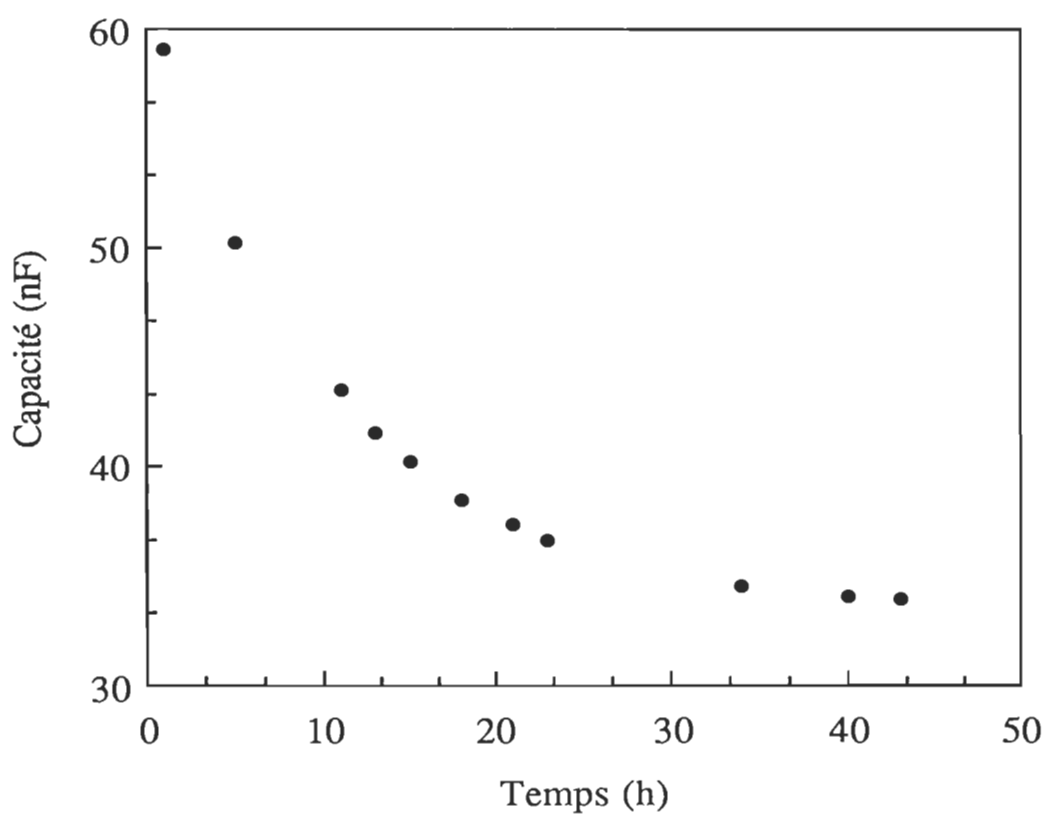


Figure 4.6: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction du temps à 0.1 Hz.

La technique expérimentale utilisée dans le présent travail ne permet pas de déduire l'épaisseur de cette couche d'oxyde. Toutefois, une étude a été faite dans notre laboratoire sur l'évolution de cette couche d'oxyde en fonction du temps par Oueriagli (1993). Cette épaisseur a été déduite à partir de l'analyse de la réponse électrique en terme de mécanisme de conduction par effet Schottky. Il est important de noter que dans le cas des deux travaux, les cellules sont identiques. À la figure 4.7, nous montrons le résultat de cette étude. Nous constatons qu'effectivement l'épaisseur de la couche d'oxyde croît en fonction du temps et ne devient constante qu'après trente-cinq à quarante-cinq heures. De plus, Lawrence *et al.* (1984) rapportent que le traitement de l'électrode d'aluminium par le dichromate qui empêche la corrosion de l'aluminium a pour effet de rendre la cellule plus stable en fonction du temps et indépendante de l'humidité.

D'autre part, il est établi que l'oxydation de l'électrode d'aluminium provoque une diminution de sa fonction de travail (Hofmann *et al.*, 1979). Le potentiel de diffusion qui est défini par la différence entre les travaux de sortie des deux matériaux doit alors augmenter en fonction du temps. Nous avons suivi son évolution et nous avons constaté qu'effectivement sa valeur augmente en fonction du temps. Toutefois, il faut noter que cette augmentation n'est pas retrouvée sur toutes les cellules étudiées car la représentation $1/C^2-V$ n'est pas linéaire à l'obscurité. Cette non-linéarité, comme nous le verrons dans la section suivante, peut amener à des valeurs erronées du potentiel de diffusion (Twarowski, 1982a; Abdel-Malik, 1991). Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné auparavant, la cellule photovoltaïque génère une tension à l'obscurité. Cette tension est

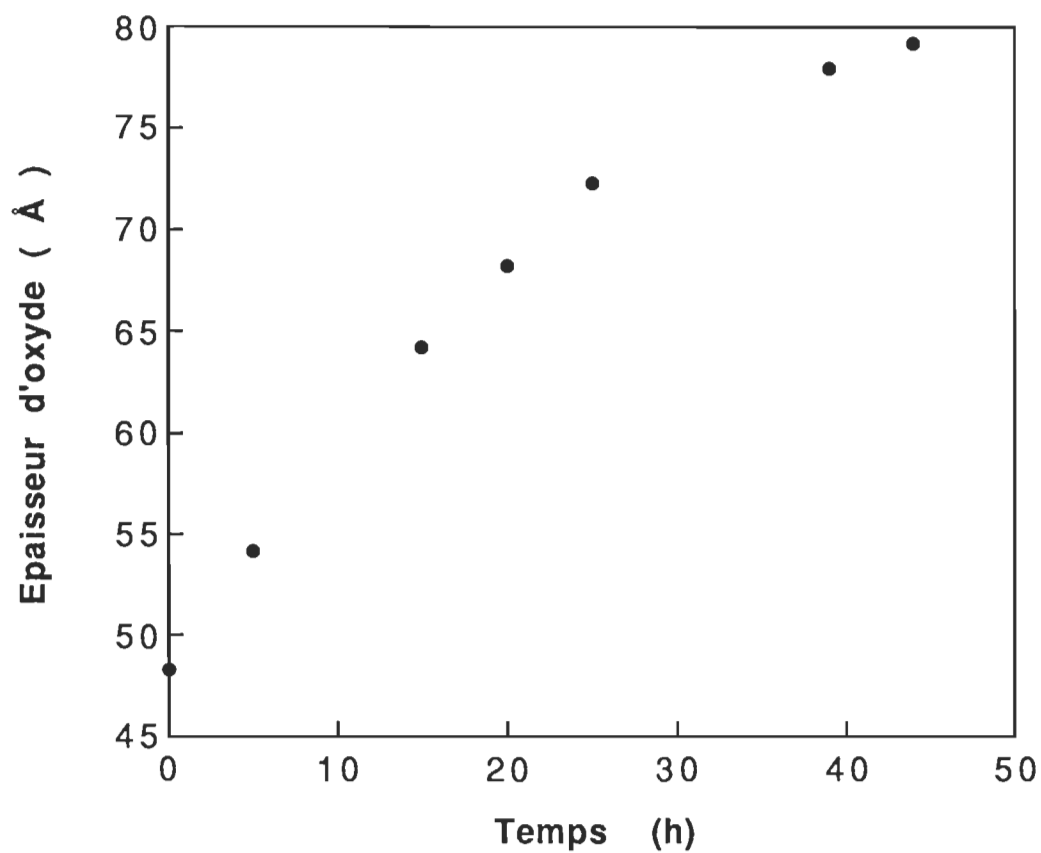


Figure 4.7: Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction du temps (Tiré d'Oueriagli, 1993).

probablement due à la différence des travaux de sortie des deux métaux utilisés (Diarra, 1988). Nous avons suivi son évolution en fonction du temps et nous avons remarqué qu'elle augmente de 100 à 800 mV pour une durée de vingt-quatre heures.

Toutes ces observations confirment donc que la variation des paramètres électriques en fonction du temps est due principalement à l'oxydation progressive de l'électrode d'aluminium jusqu'à l'équilibre.

Pour travailler dans des conditions stables, les résultats présentés dans la suite de ce travail sont ceux obtenus une vingtaine d'heures après la fabrication de la cellule photovoltaïque.

IV.2.2 Effet de la fréquence

Les mesures de capacité que nous présentons ici ont été observées à l'obscurité dans une gamme de fréquence s'étendant de 2 kHz à 0.1 Hz.

La figure 4.8 montre la variation de la capacité mesurée en fonction de la fréquence de la tension appliquée, V . La variation est représentée sur une échelle semi-logarithmique. Nous remarquons que pour des fréquences supérieures à 10 Hz, la capacité mesurée est indépendante de la fréquence utilisée. Un début de dépendance est observé pour des fréquences inférieures à 10 Hz. Nous commençons à mesurer ainsi la réponse de la jonction rectifiante présente au niveau du contact Al/Chl a. Afin de comprendre d'une façon détaillée cette variation et de déduire les paramètres de la cellule photovoltaïque, nous passons à des représentations C - V et $1/C^2$ - V .

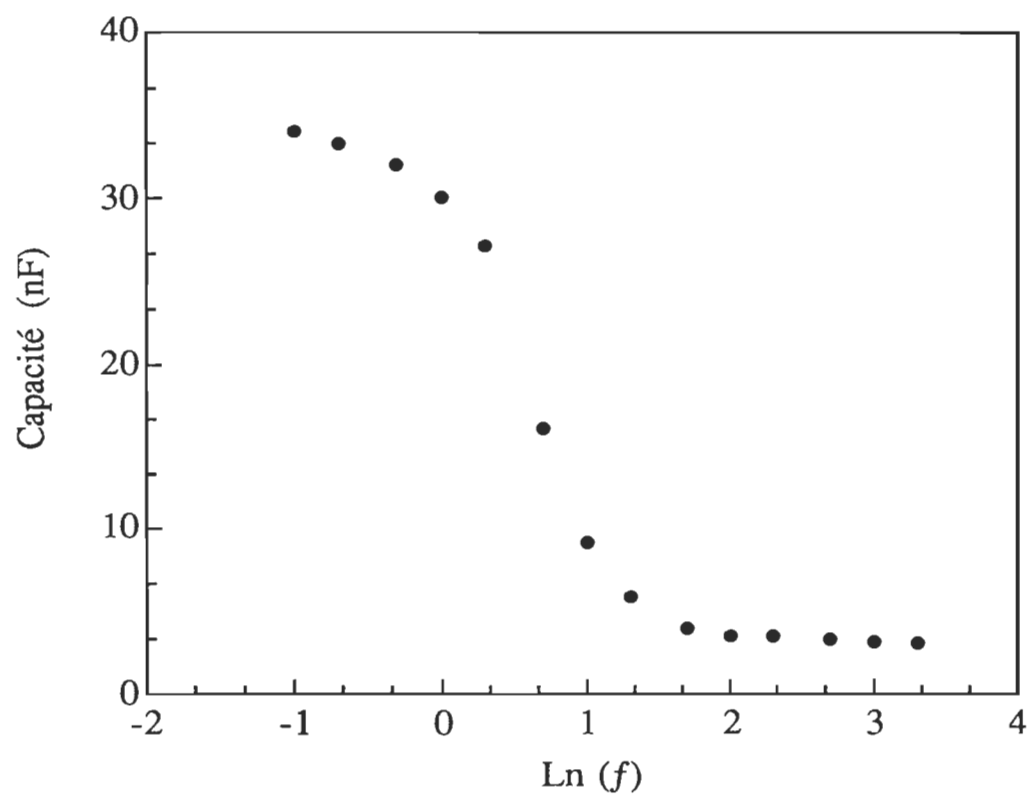


Figure 4.8: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la fréquence f en échelle semi-logarithmique.

La figure 4.9 montre les courbes capacité-tension obtenues pour les fréquences 100, 10, 1 et 0.1 Hz. Nous remarquons qu'aux fréquences 100 et 10 Hz, la variation de la capacité en fonction de la tension appliquée est négligeable, on considère alors que la capacité mesurée à ces deux fréquences est indépendante de la tension appliquée. La figure 4.10 présente la caractéristique $1/C^2$ -tension à ces deux fréquences. Il est clair qu'à partir de ces deux courbes, nous ne pouvons pas déduire les paramètres de la jonction car il n'y a pas de variation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée (équ. 2-14). Cette indépendance de la capacité vis-à-vis la tension appliquée à ces fréquences fut observée pour d'autres matériaux organiques (Twarowski & Albrecht, 1979; Baddou, 1988; Diarra, 1988; Nevin & Chamberlain, 1990) et fut toujours attribuée à la présence d'un grand nombre de charges piégées dans la région de déplétion qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée.

Les questions qui s'imposent alors : D'où viennent ces pièges? Et pourquoi les charges n'arrivent-elles pas à suivre la variation de la tension appliquée? Dans le cas général d'une interface entre deux matériaux, les états électroniques sont modifiés par des phénomènes intrinsèques et extrinsèques. Les phénomènes intrinsèques sont dus essentiellement à la perte de la périodicité de chaque matériau au niveau du contact. Le réseau passe sur une petite distance (quelques Angstroms) de la périodicité d'un matériau à celle d'un autre. Il en résulte donc des états électroniques différents de chacun des deux matériaux. Les phénomènes extrinsèques résultent de leur part de l'adsorption à la surface de particules étrangères et d'impuretés. Ces phénomènes intrinsèques et extrinsèques introduisent des

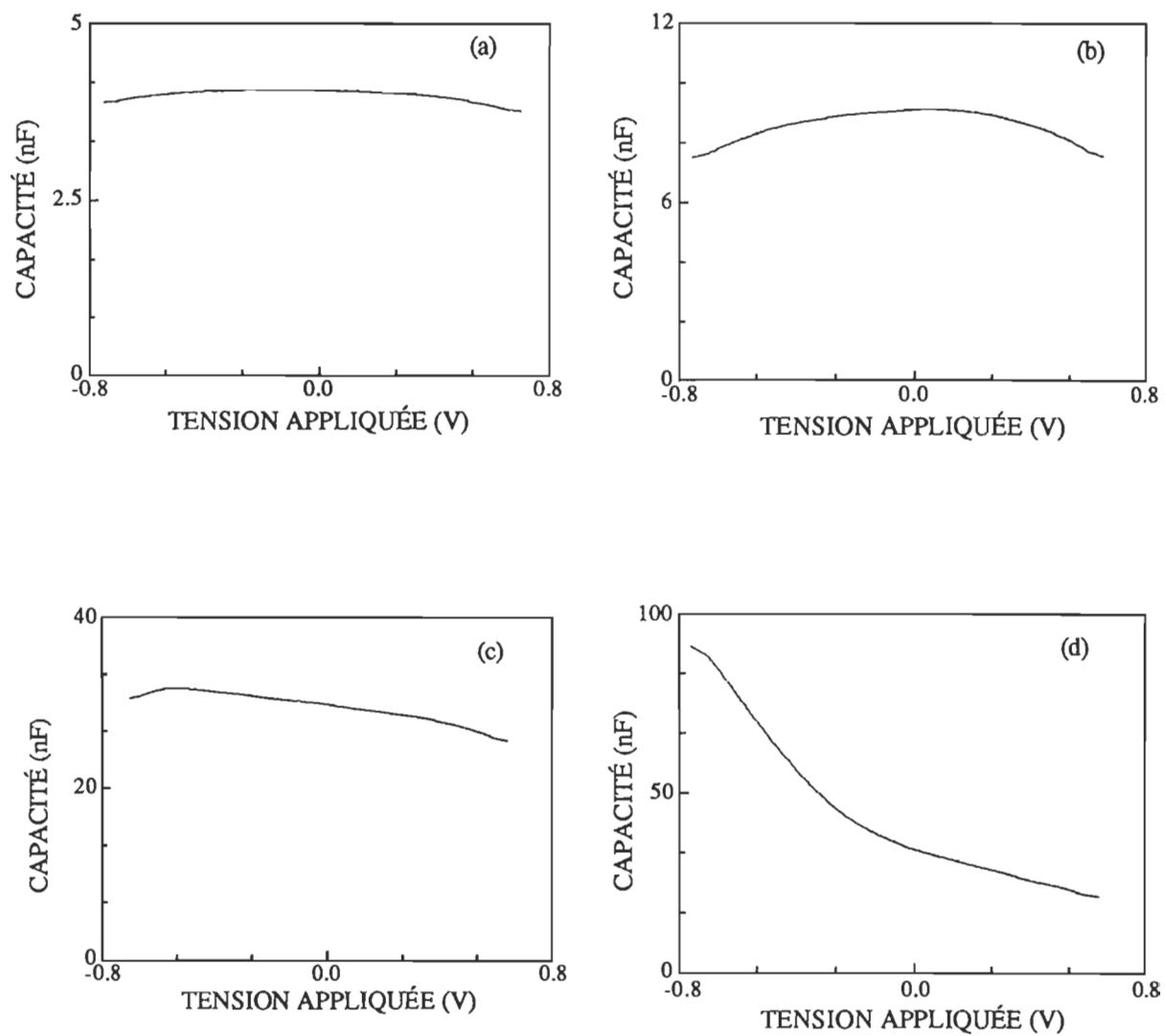


Figure 4.9: Courbes capacité-tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité
(a) 100 Hz; (b) 10 Hz; (c) 1 Hz; (d) 0.1 Hz.

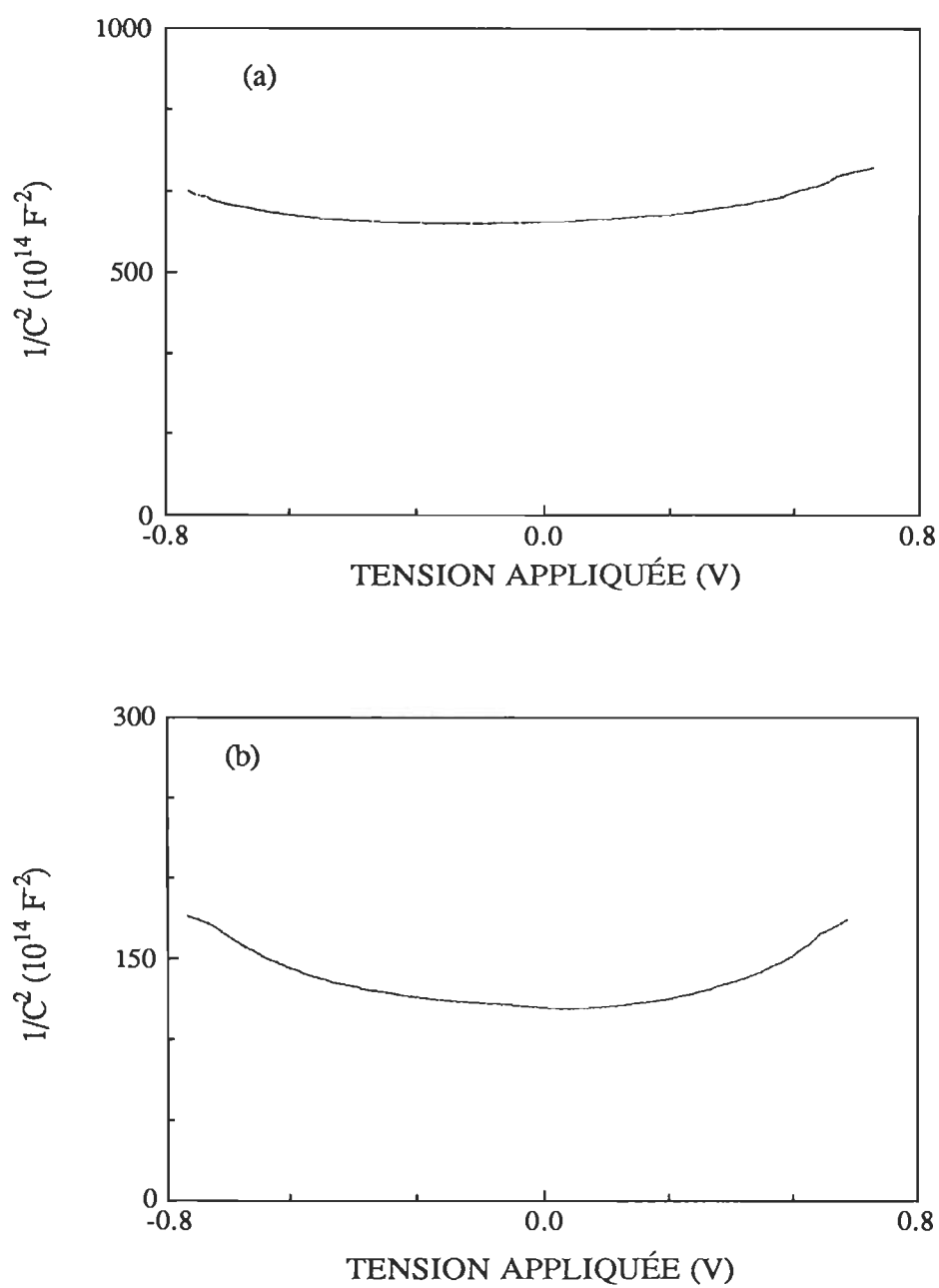


Figure 4.10: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité
(a) 100 Hz; (b) 10 Hz.

états localisés qui peuvent jouer des rôles différents suivant les niveaux qui leurs sont associés. Les plus importants sont ceux situés dans la bande interdite du matériau car ils piègent les porteurs libres et modifient ainsi les populations des bandes permises.

Dans le cas particulier de nos cellules, la Chl a utilisée est sous forme microcristalline et elle est déposée sur l'électrode d'aluminium par électrodéposition à l'air libre. Le film électrodéposé possède différentes imperfections. Ces défauts de structure en plus des impuretés extrinsèques causent une détérioration de l'ordre moléculaire à longue portée et introduisent donc des états localisés qui agissent comme des pièges ou des centres de recombinaison. Ces derniers immobilisent d'une façon temporaire ou permanente les porteurs de charges libres. Leurs effets se traduisent sur la mesure de la mobilité de ces porteurs. Il serait approprié de raisonner sur la mobilité qui est une propriété fondamentale des semiconducteurs.

Dans le cas général d'un semiconducteur avec une distribution quelconque de pièges, la mobilité s'exprime par la relation suivante (Boguslavskii & Vannikov, 1970; Meier, 1974):

$$\mu = \theta \mu_0 \quad (4-1)$$

μ_0 est la mobilité macroscopique qui se réfère au mouvement de porteurs de charges libres. θ est la fraction de porteurs de charges libres par rapport à ceux piégés.

De plus, le remplissage et la vidange de ces pièges ne sont pas instantanés mais dépendent de leurs profondeurs, de leurs positions par rapport au niveau de Fermi et de l'énergie associée au porteur au moment de sa capture. Ils possèdent donc un temps de piégeage. θ est alors exprimée par la relation suivante (Boguslavskii & Vannikov, 1970; Meier, 1974):

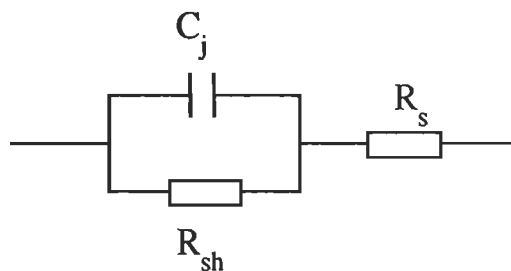
$$\theta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (4-2)$$

τ étant la durée de vie moyenne des porteurs et τ_r , le temps moyen de piégeage.

On en déduit:

$$\mu = \frac{\tau}{\tau_r} \mu_0 \quad (4-3)$$

D'autre part, la mobilité est directement liée à la constante de temps (Rhoderick, 1982). Pour saisir cette proportionnalité, considérons le circuit simplifié du schéma équivalent d'une cellule:



C_j est la capacité de la jonction, R_s et R_{sh} sont respectivement la résistance série et la résistance shunt.

Comme nous l'avons montré précédemment (Voir éq. (2-13), page 32), la capacité de la jonction sous l'effet d'une polarisation externe est donnée par la relation suivante:

$$C_j = A \left[\frac{eN_a \epsilon_r \epsilon_0}{2(V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Tous les paramètres ont déjà été identifiés.

D'autre part, pour simplifier le calcul nous considérons que R_s dépend principalement du semiconducteur. Elle sera alors exprimée par la relation suivante (Rhoderick, 1982):

$$R_s = \frac{\delta d}{A} = \frac{d}{eN_a \mu A} \quad (4-4)$$

δ est la résistivité et d , l'épaisseur du semiconducteur.

Dans le cas général des cellules à base de matériaux organiques, R_{sh} est largement supérieure à R_s (Rhoderick, 1982). Dans le cas particulier des cellules Al/Chl a/Ag, $R_{sh} = 1.76 \times 10^9 \Omega$ et $R_s = 2.73 \times 10^4 \Omega$ (Oueriagli, 1993). Nous pouvons donc aisément négliger R_{sh} .

La constante de temps sera alors exprimée par:

$$C_j R_s = \frac{d}{\mu} \left[\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2e N_a (V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-5)$$

Donc si le temps de piégeage moyen τ_r , est grand, μ devient petite et la constante de temps $C_j R_s$ augmente. D'où la nécessité de travailler à de plus basses fréquences.

Dans le cas de nos mesures à 100 et 10 Hz, la période de la tension appliquée est inférieure au temps de piégeage de sorte que les charges n'arrivent pas à suivre la variation rapide de la tension appliquée. La capacité mesurée est alors la capacité géométrique entre les deux électrodes ayant le film de Chl a comme diélectrique entre elles. Nous pouvons déduire de cette capacité géométrique, l'épaisseur du film en connaissant la constante diélectrique de la Chl a et vice-versa.

Ce calcul a été fait en utilisant la formule de la capacité pour un condensateur plan (Legros, 1974; Ramivez, 1981):

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (4-6)$$

Les valeurs prises pour ϵ_0, ϵ_r et A sont respectivement de $8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ (Weast, 1986), 2.5 (Lundström *et al.*, 1978) et $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Le résultat de ce calcul donne une épaisseur de 2 500-3 000 Å pour le film organique. Cette valeur s'accorde bien avec celle déduite à partir du spectre d'absorption de Chl a électrodéposée (section IV.1.2) et avec celle mesurée directement. Nous avons aussi fait le calcul inverse en mesurant directement l'épaisseur du film. Nous obtenons une valeur de 2.5 ± 0.2 pour la constante

diélectrique de la Chl a. Dans la suite du présent travail, nous considérerons que la constante diélectrique est égale à 2.5 à température ambiante.

On se doit de souligner que certains auteurs (Ghosh & Feng, 1973; Kampas & Gouterman, 1977; Skotheim *et al.*, 1982a) attribuent cette constance de la capacité vis-à-vis la tension appliquée à l'absence de porteurs libres dans le pigment, c'est-à-dire que la région de déplétion occupe tout le volume du film. Toutefois, ceci ne peut être considéré dans le cas de nos cellules car nous estimons à 250-350 Å la largeur de la région de déplétion à l'obscurité (voir ci-dessous). Cette valeur est fort éloignée de celle du film en entier.

À partir de 1 Hz (figure 4.9c), nous remarquons un début de dépendance de la capacité vis-à-vis la tension appliquée. C'est la capacité de la barrière de Schottky présente à l'interface Al/Chl a. Dans ce cas, la période du signal appliqué s'approche du temps de piégeage de sorte que quelques porteurs arrivent à suivre l'excitation appliquée. À 0.1 Hz (figure 4.9d), la dépendance devient plus prononcée puisque la période est de dix fois plus grande que celle à 1 Hz.

La figure 4.11 montre la variation de $1/C^2$ en fonction de la tension pour ces deux fréquences. Pour les faibles tensions (-0.30 à 0.25 V) à 0.1 Hz, nous approximons la courbe obtenue à une droite linéaire conformément à la présence d'une jonction de type Schottky à l'interface Al/Chl a. La pente de cette droite et l'intersection avec l'axe des tensions permettent de déduire les paramètres de la jonction (éq. 2-14).

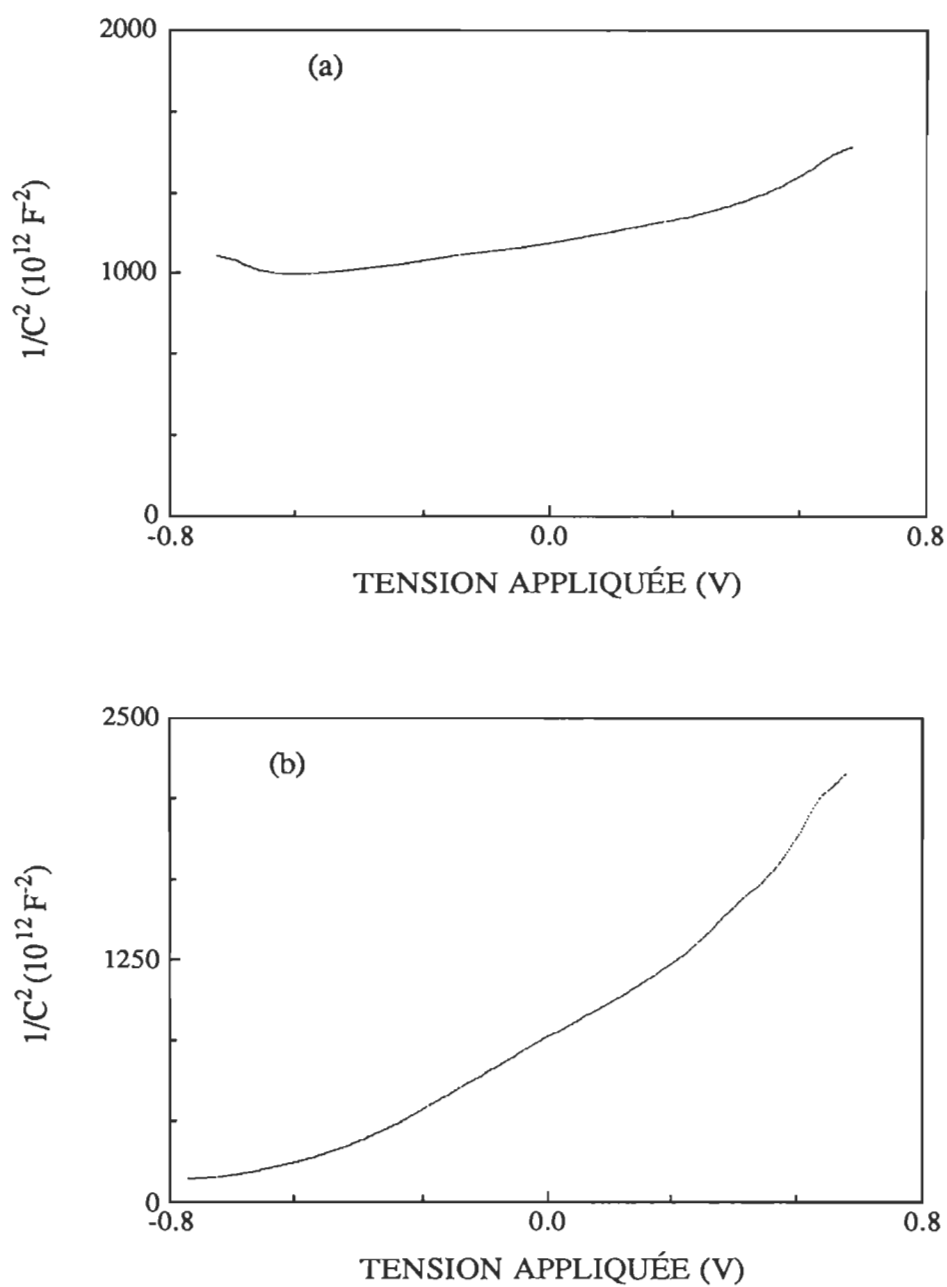


Figure 4.11: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à l'obscurité
(a) 1 Hz; (b) 0.1 Hz.

Le résultat de ce calcul donne respectivement pour la densité de charges, le potentiel de diffusion et la largeur de la région de déplétion, $2.0 (\pm 0.2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $620 (\pm 25) \text{ mV}$ et $300 (\pm 10) \text{ \AA}$. La valeur de la densité de charges obtenue indique clairement que la Chl a se comporte comme un semiconducteur. En effet, un isolant présente une valeur de densité de l'ordre de 10^{13} m^{-3} (Ghosh & Feng, 1973; Twarowski & Albrecht, 1979). Les premiers auteurs avaient conclu à partir des mesures de capacité combinées avec des mesures de conductivité que les matériaux organiques se comportent comme des isolants. Toutefois, leurs mesures étaient faites à 10 kHz et comme nous venons de le montrer, la capacité mesurée à cette fréquence est la capacité géométrique.

Nous devons noter que cette linéarité n'est pas rencontrée pour toutes les cellules étudiées. Même dans ce cas, l'équation (2-14) reste toujours valable pour le calcul de la densité de charges en chaque point de la région de déplétion, mais l'intersection avec l'axe des tensions peut donner une valeur erronée de la tension de diffusion (Twarowski, 1982b; Abdel-Malik, 1991).

Dans le cas de la figure 4.11b, comme nous l'avons mentionné, la variation linéaire $1/C^2 - V$ n'est pas obtenue sur toute la gamme de tensions étudiées. Nous avons alors refait le calcul de la densité de charges en chaque point x à partir de l'équation suivante:

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 A^2 N_a(x)} \quad (4-7)$$

x est la distance du contact Al/Chl a pris comme origine. Elle est calculée à partir de la valeur de la capacité au point considéré et de l'équation 4-6.

La figure 4.12 montre la variation de la densité de charges N_a en fonction de la distance x . Notons que la tangente a été calculée numériquement en appliquant la méthode des moindres carrés au voisinage de la valeur considérée de la capacité. Nous remarquons que la densité de charges diminue en s'éloignant du contact ce qui indique ainsi une distribution non uniforme de la densité de charges dans la région de déplétion.

Pour expliquer cette distribution non uniforme dans la région de déplétion, il faudrait voir le dopage. Dans le cas général des matériaux organiques, la nature physique des dopants n'est pas clairement établie mais nous savons que les molécules d'oxygène et celles des vapeurs d'eau constituent des dopants pour les matériaux organiques (Twarowski, 1982b; Chamberlain, 1983). Aussi, Day & Price (1969) ont montré qu'une pression inférieure à 10^{-9} Torr est requise pour maintenir une surface libre de molécules adsorbées alors que Twarowski (1982b) rapporte une adsorption importante d'oxygène et de vapeur d'eau par le film de ZnPc (phtalocyanine de zinc) à une pression de 10^{-5} Torr. Dans le cas de nos cellules où les mesures sont prises à pression atmosphérique, la probabilité d'adsorption de ces molécules est très élevée et elle est incontrôlable. Ces molécules, une fois adsorbées, diffusent dans le film jusqu'au niveau de la jonction (Diarra, 1988; Nevin & Chamberlain, 1989a) ce qui explique une plus grande densité de charges près de l'interface.

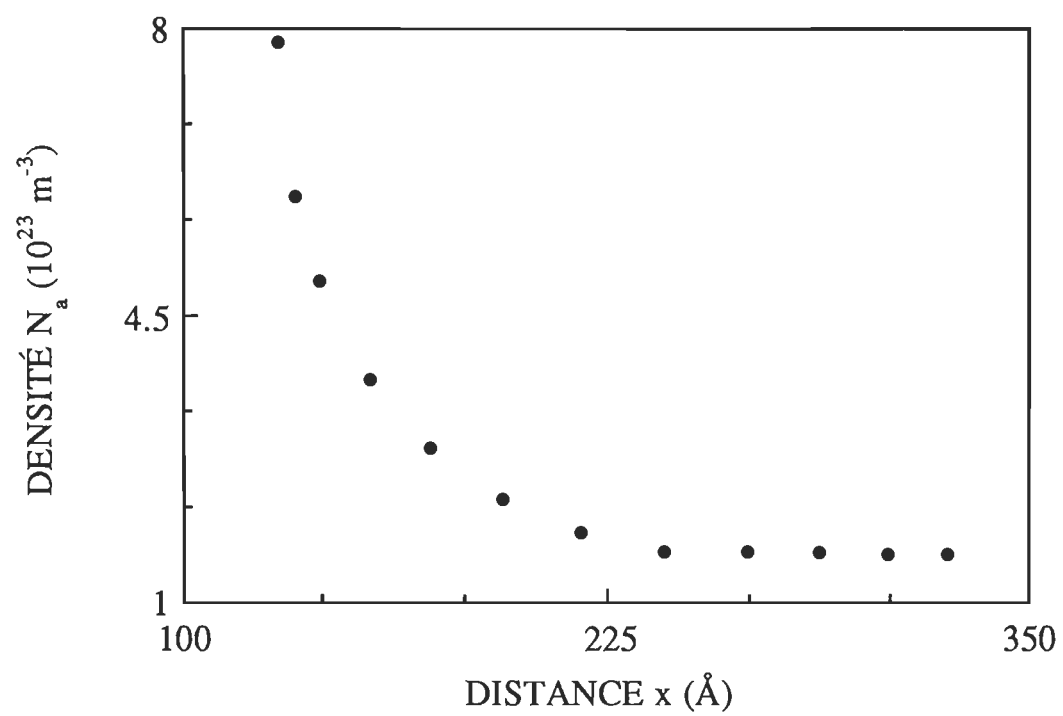


Figure 4.12: Variation de la densité de charges N_a avec la distance x de l'interface Al/Chl a.

La présente se résume en soulignant que la jonction au niveau du contact Al/Chl a est de type Schottky, elle est formée d'une grande densité de porteurs de charges piégées ainsi que d'une distribution non uniforme de la densité de charges. Cette distribution non uniforme est essentiellement due à la diffusion de molécules adsorbées. Donc si tel est le cas, la mobilisation de ces charges pourra être accomplie par la lumière ou par la température. De ce fait, nous poursuivons ce travail par l'étude de l'effet de la lumière et de la température sur les paramètres de la jonction.

IV.2.3 Effet de la lumière

Dans cette section, nous rapportons les résultats obtenus par l'illumination de nos cellules du côté de l'électrode d'aluminium. Nous avons utilisé à cette fin deux intensités lumineuses, soient 3 et 11 $\mu\text{W.cm}^{-2}$. Le choix de ces conditions est arbitraire. La longueur d'onde choisie est située à 745 nm, longueur d'onde où se trouve l'absorption maximale pour la Chl a microcristalline (figure 4.2).

Aux fréquences 100 et 10 Hz, nous n'avons noté aucun changement notable sous l'effet de la lumière. La capacité mesurée reste indépendante de la tension appliquée. Cependant, de fortes variations sont observées pour des fréquences inférieures. Les figures 4.13 et 4.14 montrent l'effet de la lumière sur la caractéristique $1/C^2$ -V pour les fréquences 1 et 0.1 Hz. Rappelons qu'à l'obscurité la variation n'était pas linéaire à 1 Hz (figure 4.11a) contrairement aux faibles tensions à 0.1 Hz (figure 4.11b). Nous remarquons qu'en présence d'une illumination d'intensité adéquate, nous obtenons une variation linéaire de $1/C^2$ -V conformément à l'équation (2-14).

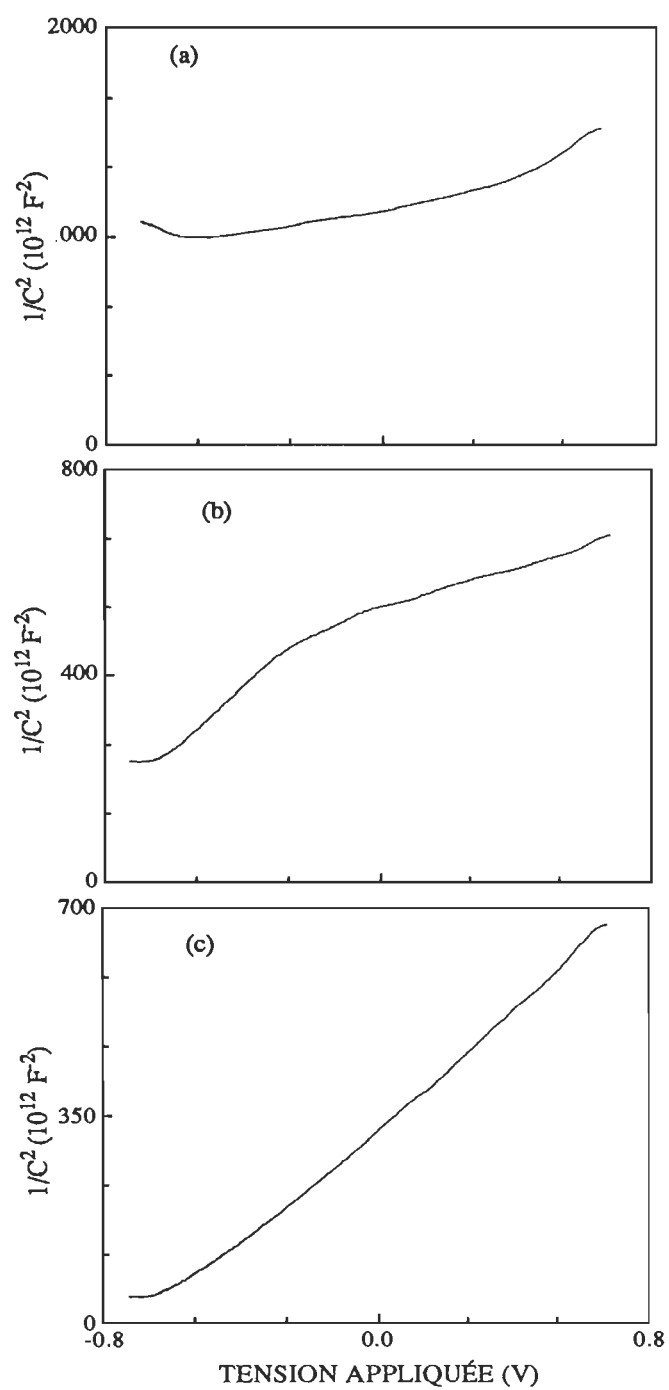


Figure 4.13: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 1 Hz
 (a) Obscurité; Illuminée à 745 nm avec (b) $3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

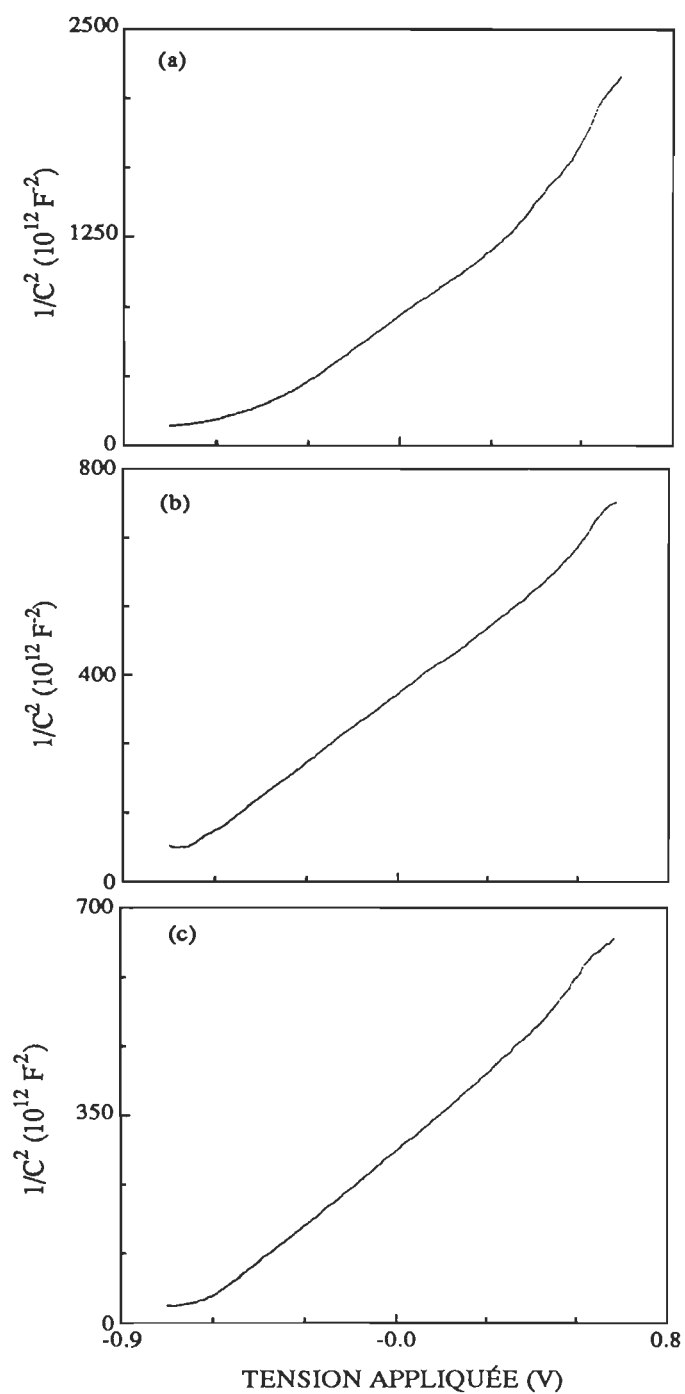


Figure 4.14: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 0.1 Hz
 (a) Obscurité; Illuminée à 745 nm avec (b) $3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Toutefois, l'intensité lumineuse requise pour une telle linéarité diffère pour les deux fréquences. Ainsi, elle est obtenue avec une intensité lumineuse de $3 \mu\text{W.cm}^{-2}$ pour une fréquence de 0.1 Hz alors que l'intensité requise à 1 Hz est de $11 \mu\text{W.cm}^{-2}$. Cette observation expérimentale appuie davantage l'hypothèse de la section précédente à savoir que la jonction est formée d'une grande densité de charges piégées. Lorsque la période du signal appliqué se situe près du temps de piégeage, une partie des charges arrive à suivre la variation de la tension alors que l'autre partie requiert une intensité peu élevée pour suivre cette variation. L'énergie lumineuse sert alors à fournir l'énergie nécessaire au porteur pour passer du niveau de piège à la bande de valence (cas des trous). Le porteur sera alors dépiégé et il pourra répondre à la tension appliquée.

La relation directe entre la période du signal appliqué et l'intensité lumineuse explique bien les résultats des figures 4.13 et 4.14. Lorsque la période de l'excitation appliquée à la cellule est égale à 10 secondes ($f = 0.1$ Hz), l'intensité lumineuse nécessaire pour obtenir une variation linéaire de $1/C^2-V$ est peu élevée ($3 \mu\text{W.cm}^{-2}$). Par contre à 1 Hz, l'énergie apportée avec une intensité de $3 \mu\text{W.cm}^{-2}$ est insuffisante pour que tous les porteurs puissent suivre la variation du champ appliqué. Cependant l'emploi d'une lumière d'intensité plus élevée ($11 \mu\text{W.cm}^{-2}$) permet l'observation d'une variation linéaire (figure 4.13c).

Nous pouvons expliquer ce phénomène de dépiégeage sous l'effet de la lumière d'un autre point de vue en raisonnant avec la mobilité. Comme nous l'avons montré, la mobilité est directement liée au temps de piégeage

(*éq. 4-3*). Sous l'effet de la lumière, le temps de piégeage diminue, ce qui indique ainsi une augmentation de la mobilité des porteurs. C'est l'explication que donnent plusieurs auteurs pour l'effet de la lumière (Twarowski & Albrecht, 1979; Diarra *et. al.*, 1991).

Essayons maintenant d'aborder l'effet de la lumière d'une autre façon, à savoir son influence sur les paramètres étudiés (capacité, densité de charges, largeur de la région de déplétion et potentiel de diffusion). L'effet de la lumière peut être considéré comme une polarisation externe en direct appliquée à la cellule (Baddou, 1988; Diarra *et. al.*, 1991). Cette polarisation s'oppose au champ électrique interne présent au niveau de l'interface qui est responsable de la barrière de potentiel (Dalven, 1990). Le tableau 4.1 résume tous les paramètres obtenus à l'obscurité et sous éclairage. Notons que les valeurs rapportées pour la densité de charges et le potentiel de diffusion se limitent aux cas où la caractéristique $1/C^2$ -V est linéaire (figures 4.13c, 4.14b et 4.14c) alors que la capacité rapportée est celle obtenue à une tension nulle. Nous remarquons que la valeur de la capacité croît avec l'intensité lumineuse, ce qui indique une diminution de la largeur de la région de déplétion (*éq. 2-13*). De plus, le potentiel de diffusion à 0.1 Hz décroît de 830 mV (figure 14b) à 697 mV (figure 4.14c). Cette diminution de la largeur de la zone de désertion combinée à une diminution du potentiel de diffusion sont des caractéristiques d'une polarisation externe en direct appliquée à une jonction de type Schottky (Dalven, 1990; Mathieu, 1990).

Fréquence (Hz)	Capacité (nF)	Largeur W (Å)	Densité N_a (10^{23} m^{-3})	Potentiel V_d (mV)	Conditions expérimentales
1	29.88	370	4.78	700	obscurité
1	43.01	257			$3 \mu\text{W.cm}^{-2}$
1	55.03	201			$11 \mu\text{W.cm}^{-2}$
0.1	34.18	300	4.88	830	obscurité
0.1	50.81	217			$3 \mu\text{W.cm}^{-2}$
0.1	56.83	195			$11 \mu\text{W.cm}^{-2}$

Tableau 4.1: Paramètres caractéristiques de la jonction Al/Chl a.

Une autre observation importante qui découle de la mesure de ces paramètres est qu'une fois la variation linéaire obtenue et pour une même intensité lumineuse ($11 \mu\text{W.cm}^{-2}$), nous obtenons la même valeur pour le potentiel de diffusion ($\approx 700 \text{ mV}$), la largeur de la région de déplétion ($\approx 200 \text{ \AA}$) et la densité de charges ($\approx 4.8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$) pour les deux fréquences utilisées. Ces résultats confirment davantage le fait que la jonction au niveau du contact Al/Chl a est de type Schottky car toutes les variations obtenues pour les paramètres étudiés sont caractéristiques à ce type de jonction (Mathieu, 1990).

Une autre voie par laquelle nous pouvons interpréter nos résultats est de considérer la distribution de la densité de charges dans la région de déplétion. À l'obscurité, lorsque la caractéristique $1/C^2$ - V n'est pas complètement linéaire, nous avons montré que la densité de charges dans la zone de désertion est non uniforme et sa valeur diminue en s'éloignant de l'interface Al/Chl a. Ce résultat indique une distribution non uniforme dans la région de déplétion qui est due principalement à un dopage non uniforme. Lorsque nous avons éclairé nos cellules, la densité de charges tend à s'uniformiser et devient constante à travers toute la jonction ($1/C^2$ - V linéaire). Bien sûr, l'intensité lumineuse nécessaire pour uniformiser cette distribution de la densité de charges diffère d'une fréquence à l'autre (figures 4.13c et 4.14b); elle est moindre dans le cas de la plus basse fréquence. Cette uniformisation de la densité de charges a été notée pour des cellules à base d'autres matériaux organiques (Twarowski & Albrecht, 1979; Diarra *et al.*, 1991). Même s'il n'y a pas une explication claire pour cette uniformisation de la densité de charges dans la région de déplétion sous

l'effet de la lumière, on s'accorde à dire que cette uniformisation se fait par le dépiégeage des porteurs de charges piégées dans la région de déplétion.

Avant de clore cette discussion sur la distribution de la densité de charges, il est important de noter que Twarowski & Albrecht (1979) rapportent une perte de la linéarité de $1/C^2-V$ quand l'intensité lumineuse utilisée dépasse $200 \mu\text{W.cm}^{-2}$, mais ils étaient incapables d'expliquer ce phénomène. Dans le cas de nos mesures, nous n'avons pas noté ce phénomène et nous pensons que dans leur cas, il se pourrait qu'à cette intensité la barrière de potentiel ait disparu, ce qui implique que la réponse enregistrée est celle du contact ohmique (Baddou, 1988).

Dans ce qui précède, nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle photogénération de nouveaux porteurs sous l'effet de la lumière. Pour considérer cette avenue, il faudrait identifier les mécanismes de photogénération. Dans le cas des semiconducteurs inorganiques, la photogénération a lieu d'une façon directe. Deux comportements peuvent apparaître selon le cas où l'énergie lumineuse ($h\nu$) est supérieure ou inférieure à l'énergie de la bande interdite (E_g) du semiconducteur. Dans le premier cas ($h\nu \geq E_g$), l'énergie absorbée sert à produire un électron libre dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Dans le deuxième cas ($h\nu \leq E_g$), les photons absorbés servent uniquement au dépiégeage puisque l'énergie des photons n'est pas assez grande pour générer directement des paires électron-trou. Malheureusement, dans le cas des semiconducteurs organiques, la situation devient beaucoup plus complexe. Les mécanismes de photogénération font encore l'objet de plusieurs études.

Il est établi que la photogénération passe par la création d'excitons, mais les mécanismes de dissociation de ces excitons sont nombreux. D'une façon générale, on distingue deux types de mécanismes, le premier nécessite un seul photon alors que le deuxième en nécessite deux. Dans le premier type, les plus importants sont la dissociation de l'exciton par transfert de charge ou d'énergie (Killesreiter & Baessler, 1971; Diarra *et al.*, 1986) et la dissociation de l'exciton par collision avec une impureté ou un piège chargé (Boussaad, 1991). Dans le deuxième type de mécanisme, on retrouve l'interaction exciton-exciton et la photoionisation des excitons (Chamberlain, 1983). Si dans le cas des semiconducteurs inorganiques, il est relativement aisé de différencier lequel des deux mécanismes (photogénération directe ou dépiégeage) est dominant sous l'effet de la lumière à partir de l'énergie des photons incidents, cette différenciation devient fort difficile sinon impossible dans le cas des semiconducteurs organiques. Toutefois, Diarra (1988) dans le cadre de l'étude de la capacité des cellules photovoltaïques à base de mélange de Chl a et de canthaxanthine avait utilisé deux longueurs d'onde pour l'illumination de ses cellules, soient 680 nm et 500 nm. Rappelons qu'à la première longueur d'onde, l'absorbance du mélange était maximale alors qu'à la deuxième longueur d'onde l'absorbance est quatre fois plus petite. Mais il n'a noté aucune relation directe entre la longueur d'onde d'éclairement et la relation linéaire $1/C^2-V$. Ceci prouve davantage que le dépiégeage est dominant sous l'effet de la lumière.

En résumé, même si l'effet de la lumière sur la capacité est compliqué à interpréter, le dépiégeage des charges piégées dans la région de déplétion reste l'explication la plus raisonnable.

IV.2.4 Effet de la température

L'étude de la capacité à l'obscurité et à température ambiante a révélé que la jonction au niveau du contact Al/Chl a est formée d'une grande densité de charges piégées ainsi que d'une distribution non uniforme de la densité de charges dans la région de déplétion. L'étude de l'influence de la lumière sur la réponse électrique de la cellule photovoltaïque a permis de confirmer ces hypothèses. En effet, la lumière a permis de dépiéger ces charges qui ont pu ainsi répondre à la tension appliquée. Nous avons obtenu des variations linéaires de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée pour les deux fréquences 1 et 0.1 Hz (figures 4.13 et 4.14). Une autre façon de vérifier davantage la validité de ces hypothèses est d'étudier la réponse électrique de la cellule en fonction de la température. En principe, l'énergie thermique fournie servirait uniquement à dépiéger les charges piégées qui pourraient ainsi répondre à la tension appliquée.

Cette approche a déjà été utilisée à quelques reprises pour des cellules à base de matériaux organiques. Ainsi, Twarowski & Albrecht (1980) ont étudié l'influence de la température sur la capacité des cellules Al/tétracène/Nésatron et Al/MgPc/Nésatron. Dans le premier type de cellules, ils rapportent qu'à 0.1 Hz et une température de 120°C, la capacité mesurée est la capacité de la jonction rectifiante mais en refroidissant la cellule, la valeur de la capacité commence à diminuer pour obtenir à 20°C la capacité géométrique de la cellule. La même variation est obtenue pour le deuxième type de cellules, mais la température est variée de -100°C à 20°C. Ces observations furent attribuées au piégeage des porteurs de charges

comme résultat de l'abaissement de la température. Dans un deuxième article, Twarowski (1982a) étudia des cellules photovoltaïques à base de α et β -ZnPc. Il rapporte les mêmes observations pour les cellules Al/ β -ZnPc/Nésatron. Toutefois, les cellules Al/ α -ZnPc/Nésatron montrent une variation linéaire de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée sur toute la gamme de température étudiée (-90°C à 22°C) avec un changement de pente. Ce changement fut attribué à une diminution de la densité de charges lorsque la température est abaissée. Récemment, Abdel-Malik (1991) rapporta les mêmes observations que celles de Twarowski (1982a) pour des cellules à base de α et β -FePc (phtalocyanine de fer).

Dans notre cas, les mesures de capacité ont été prises sur une dizaine de cellules, vingt-quatre heures après leur fabrication. La cellule est refroidie de 50°C à -10°C avec un pas de 10°C à 15°C en prenant soin de maintenir la vitesse de refroidissement constante (0.7 à 1°C par minute). Un temps d'arrêt de 20 à 30 minutes est effectué aux températures choisies avant de déclencher la mesure pour pouvoir observer une mesure stable.

À la figure 4.15, nous présentons une famille de courbes $1/C^2$ - V obtenues à 0.1 Hz à différentes températures. Nous remarquons que la capacité mesurée reste dépendante de la tension appliquée et la représentation $1/C^2$ - V reste non linéaire ce qui indique que la distribution de la densité de charges dans la région de déplétion reste non uniforme. En principe, en refroidissant la cellule, on s'attend à ce que le nombre de charges piégées qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée augmente ce qui amènerait à une diminution de la valeur de la capacité. Pour vérifier si tel

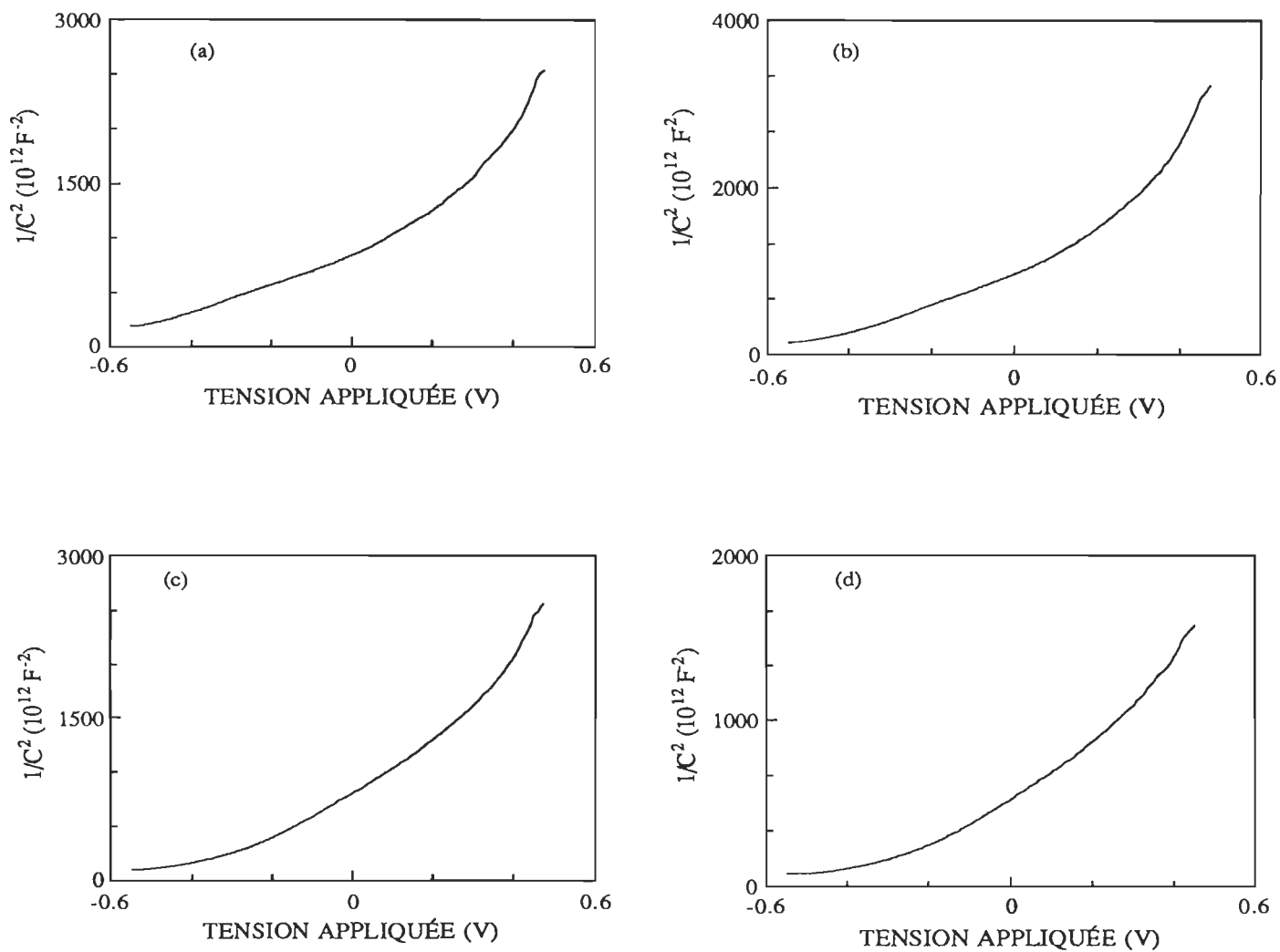


Figure 4.15: Courbes $1/C^2$ -tension de la cellule Al/Chl a/Ag à 0.1 Hz à différentes températures. (a) 50°C; (b) 30°C; (c) 10°C; (d) -7°C.

est le cas, il est nécessaire de considérer la variation de la valeur de la capacité à tension nulle en fonction de la température. La figure 4.16 montre cette variation à deux fréquences différentes, soient 1 et 0.1 Hz. Nous constatons qu'effectivement la valeur de la capacité diminue lorsqu'on refroidit la cellule de 50°C à 20°C. Cette constatation confirme que l'abaissement de la température provoque un piégeage des charges, ce qui amène à la diminution de la valeur de la capacité. Notons que cette augmentation du nombre de charges piégées a été aussi confirmée par la variation du courant à l'obscurité en fonction de la température (Boussaad, 1991).

Toutefois, à notre grande surprise, la valeur de la capacité commence à augmenter pour des températures inférieures à 20°C. La température où a lieu ce changement varie d'une cellule à l'autre mais se situe entre 25°C et 10°C.

Pour voir l'influence de ce changement sur les paramètres de la jonction, nous avons suivi la variation de la densité de charges en fonction de la température à une distance fixe du contact Al/Chl a pris comme origine. Le calcul a été fait à partir de la figure 4.15 et de l'équation 4-7. Toutefois, le problème qui se pose est de savoir si la constante diélectrique de la Chl a change avec la température.

La méthode la plus appropriée pour vérifier cela est de chauffer la cellule sous vide pour faire sortir toutes les molécules d'oxygène qui sont présentes dans le film puis refroidir la cellule en suivant la variation de la capacité géométrique de la cellule en fonction de la température (Twarowski,

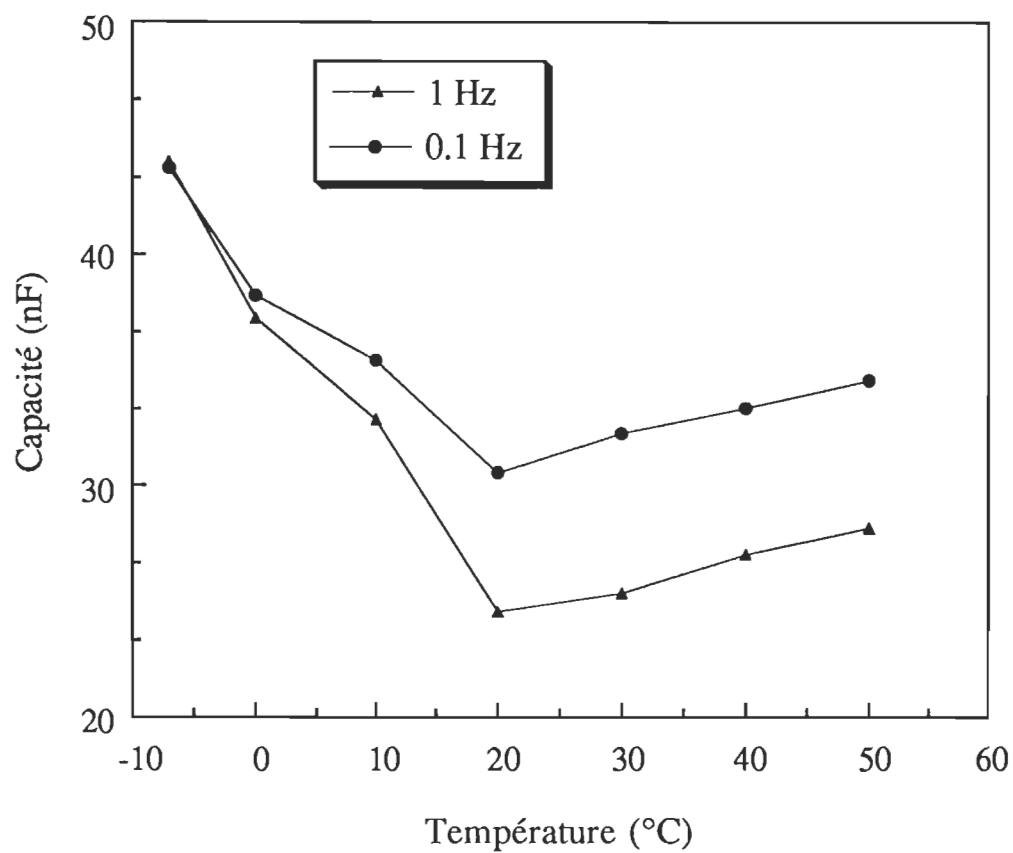


Figure 4.16: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température.

1982a; Abdel-Malik, 1991). Malheureusement, dans notre cas, nous n'avons pas pu entreprendre des mesures sous vide. D'autre part, en chauffant la cellule à des températures supérieures à 50°C, le signal à la sortie devient très instable. Toutefois, malgré ces contraintes, nous avons suivi l'évolution de la capacité en fonction de la température à 100 Hz. Rappelons qu'à cette fréquence, nous mesurons la capacité géométrique de la cellule (voir section IV.2.2). La figure 4.17 montre qu'elle reste constante entre 50°C et 20°C mais commence à augmenter à son tour pour des températures inférieures à 20°C.

À ce stade, il est important de souligner que les valeurs obtenues pour la capacité en fonction de la température aux différentes fréquences varient grandement d'une cellule à l'autre surtout pour des températures inférieures à 20°C. Nous ne pouvons pas parler de reproductibilité des valeurs obtenues mais le phénomène reste le même.

La variation de la capacité géométrique pour des températures inférieures à 20°C ne nous permet pas de conclure catégoriquement que la constante diélectrique change en fonction de la température mais pour prendre en compte une éventuelle variation de sa valeur, nous avons calculé N_a , la densité de charges, par deux méthodes. La première consiste à considérer la constante diélectrique de la Chl a indépendante de la température. La figure 4.18 montre alors la variation de cette densité en fonction de la température à une distance de 250 Å du contact Al/Chl a pris comme origine. Nous constatons que sa valeur diminue entre 50°C et 20°C

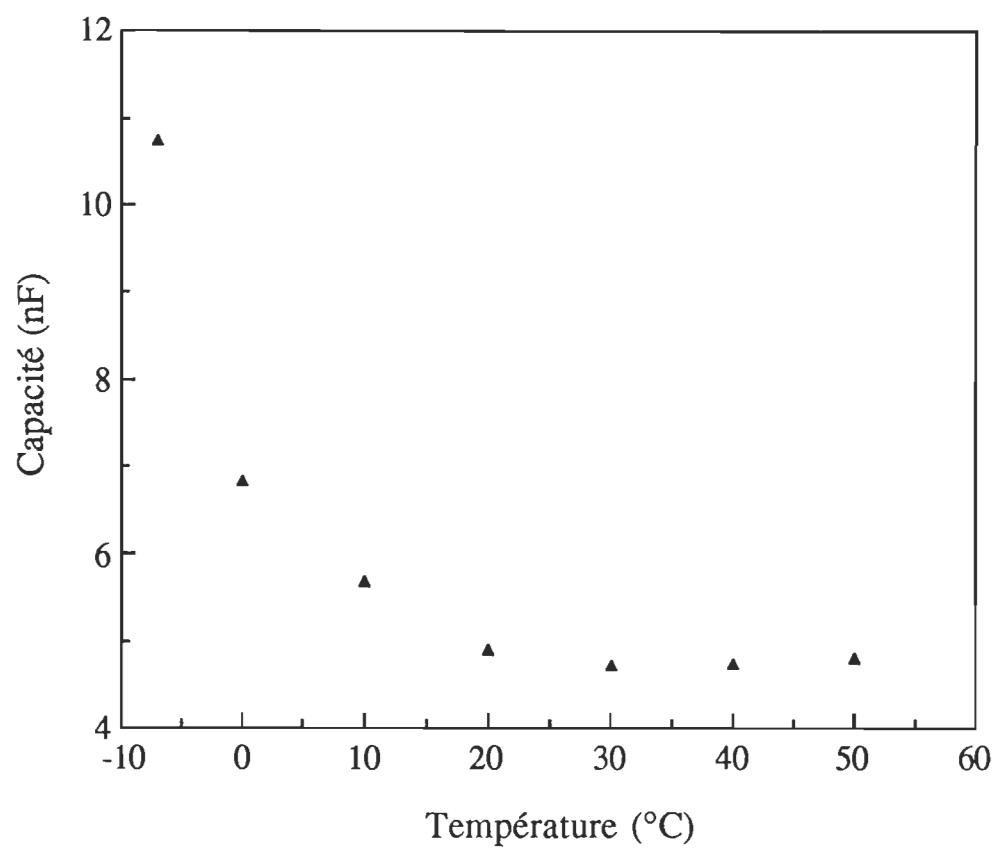


Figure 4.17: Variation de la capacité à tension nulle de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température à 100 Hz.

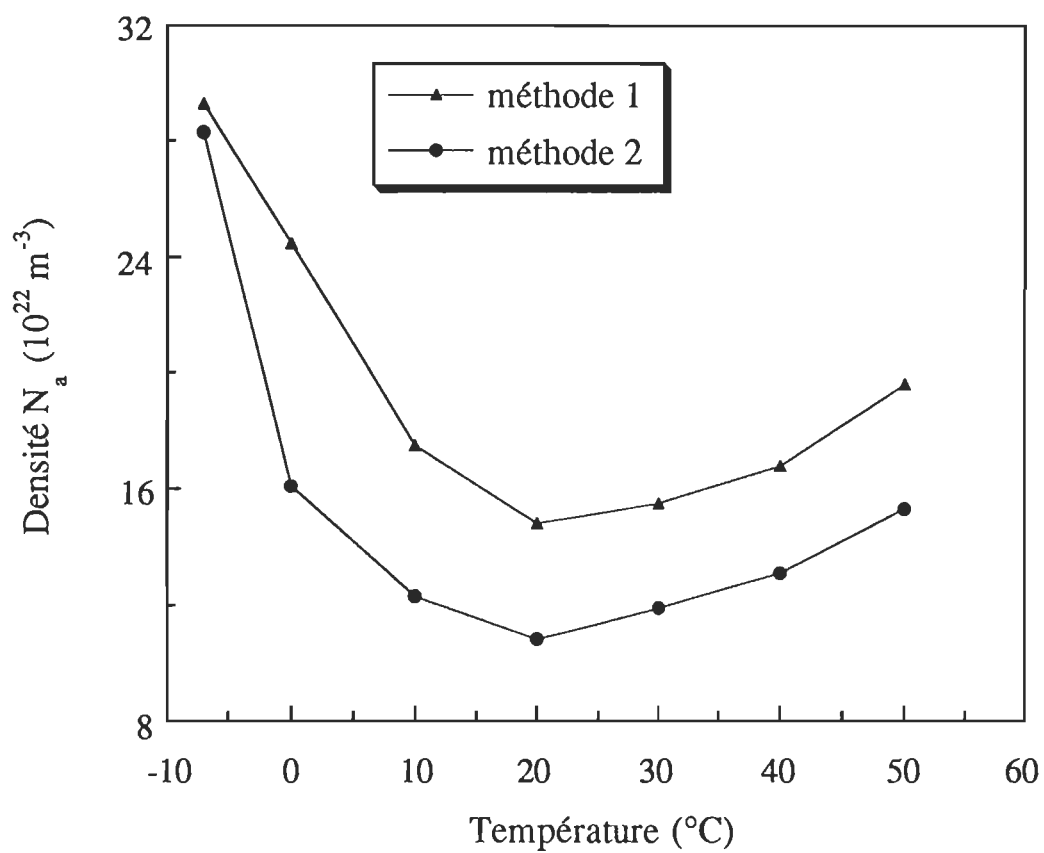


Figure 4.18: Variation de la densité de charges N_a de la cellule Al/Chl a/Ag en fonction de la température à une distance de 250 Å du contact Al/Chl a .

conformément au cas général des semiconducteurs (Mathieu, 1990a), mais elle commence à augmenter pour des températures inférieures à 20°C.

La deuxième méthode consiste à calculer la constante diélectrique de la Chl a pour chaque température. Ce calcul est fait à partir de la valeur de la capacité géométrique à la température considérée et de l'équation 4-6 en supposant que l'épaisseur du film reste constante. Une fois calculée, on injecte la valeur trouvée pour la constante diélectrique dans l'équation 4-7 et on refait le calcul de la densité de charges à partir de cette équation et de la figure 4.15. Le résultat de ce calcul montre que même si les valeurs obtenues pour la densité de charges diffèrent de celles obtenues par la première méthode, la tendance reste la même (fig. 4.18).

Cette anomalie dans le comportement des cellules Al/Chl a/Ag peut être attribuée à un changement de structure qui se produit dans le film de Chl a microcristalline à une température comprise entre 25°C et 10°C. Il est difficile, à présent, de prédire le type de changement mais il est établi que le film de Chl a microcristalline est formé de molécules de Chl a qui sont liées en paires à deux molécules d'eau par des liaisons hydrogènes (Tang & Albrecht, 1974). Ces dernières qui sont très sensibles à l'agitation thermique peuvent être responsables de ce changement. D'autre part, l'augmentation de la densité de charges pour des températures inférieures à 20°C est probablement due à l'eau interstitielle. En effet, Chapados & Leblanc (1983) ont montré qu'un film de multicouche de Chl a possède des molécules d'eau qui se trouvent piégées dans la multicouche, c'est-à-dire qu'il y a un excès d'eau dans le film. Nous pensons qu'il en est de même pour le film

électrodéposé de Chl a microcristalline. Suite au changement de structure, ces molécules d'eau (accepteurs d'électrons) piègent les électrons ce qui amène ainsi à une augmentation de la densité de charges.

Par ailleurs, les deux comportements différents apparaissent aussi dans la variation de la capacité en fonction du temps à différentes températures. En effet, nous avons constaté que pour des températures comprises entre 50°C et 20°C, la valeur de la capacité se stabilise rapidement et elle diminue faiblement en fonction du temps. Par contre, pour des températures inférieures à 20°C, la valeur de la capacité augmente considérablement en fonction du temps. Cette augmentation devient plus importante lorsque la température est inférieure à 5°C.

Ces observations permettent de prédire que l'abaissement de température conduirait à une modification de la structure colloïdale de la Chl a électrodéposée. Cette modification pourrait être due à la formation de liaisons hydrogènes favorisée par la présence de l'eau interstitielle ainsi que de l'eau interagissant avec l'atome de magnésium de la Chl a.

Avant de clore cette section, il faut noter que Twarowski (1982a) a rapporté le même phénomène autour de -100°C pour certaines cellules de type Al/a-ZnPc/Nésatron. L'auteur attribue ce phénomène à un changement de structure sans pour autant le prouver. Toutefois, il est surprenant de voir que ce changement de structure puisse apparaître dans certaines cellules sans pour autant apparaître dans d'autres.

En résumé, l'étude de la capacité des cellules Al/Chl a/Ag en fonction de la température entre 50°C et 20°C a permis de confirmer l'existence de charges piégées dans la région de déplétion. Toutefois, pour des températures inférieures à 20°C, nous avons noté une augmentation inhabituelle de la capacité qui est probablement due à un changement de structure qui a lieu dans le film organique. Il faut noter qu'un tel changement n'a pas été observé lors de l'étude du spectre d'absorption en fonction de la température (voir fig. 4.5). Toutefois, cette mesure n'est pas appropriée pour nous renseigner sur les changements de structure. Nous recommandons à cette fin trois techniques, soient la calorimétrie différentielle à balayage, la transformée de Fourier par infra-rouge et la diffraction des rayons X. Les résultats de ces trois mesures fourniraient d'amples informations sur la structure de la Chl a et sur les changements de structure qui peuvent avoir lieu. Par ailleurs, il serait intéressant d'explorer une plus grande échelle de température, soit de 50°C à -100°C pour savoir si à de basses températures, la capacité de la jonction tendrait vers la capacité géométrique de la cellule.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié à l'aide de la méthode oscillographique à basses fréquences, la capacité des cellules photovoltaïques Al/Chl a/Ag en fonction de la fréquence, de l'intensité de la lumière et de la température.

La capacité mesurée aux fréquences supérieures à 10 Hz est indépendante de la tension appliquée. Nous avons expliqué ce résultat par la présence dans la région de déplétion d'un grand nombre de charges piégées qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée. La capacité mesurée à ces fréquences correspond ainsi à la capacité géométrique des deux électrodes métalliques ayant le film de Chl a comme diélectrique entre elles. À partir de cette valeur, nous avons déduit l'épaisseur du film de Chl a ($2\,500\text{--}3\,000\text{ Å}$) ainsi que la constante diélectrique de la Chl a (2.5 ± 0.2).

Aux fréquences inférieures à 10 Hz, la capacité mesurée devient dépendante de la tension appliquée. Nous mesurons ainsi la capacité de la jonction Schottky présente à l'interface Al/Chl a. À partir de la courbe $1/C^2$ -V à 0.1 Hz, nous avons déduit la densité de charges ($2 \times 10^{23}\text{ m}^{-3}$), le potentiel de diffusion (620 mV) et la largeur de la région de déplétion (300 Å). Toutefois, la courbe $1/C^2$ -V n'est pas toujours linéaire, ce qui indique que la distribution de charges dans la région de déplétion n'est pas uniforme.

Pour mobiliser ces charges piégées, nous avons éclairé nos cellules à 745 nm. Les résultats obtenus ont montré que les courbes $1/C^2$ -V deviennent linéaires pour les deux fréquences 1 et 0.1 Hz avec des intensités lumineuses respectives de 11 et 3 $\mu\text{W.cm}^{-2}$.

D'autre part, l'étude de la capacité en fonction de la température a aussi permis de confirmer l'existence de charges piégées dans la région de déplétion. En effet, en refroidissant la cellule de 50°C à 20°C, la valeur de la capacité de la jonction a diminué, ce qui indique que le nombre de charges qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée a augmenté. Toutefois, nous avons observé une augmentation inattendue de la valeur de la capacité pour des températures inférieures à 20°C. Nous avons attribué cette variation à un changement de structure qui se produit dans le film sans pour autant le confirmer par une mesure directe. Cette dernière observation montre qu'une étude approfondie de la structure de la Chl a microcristalline s'impose. Nous recommandons à cette fin trois techniques différentes, soient la calorimétrie différentielle à balayage, la transformée de Fourier par infra-rouge et la diffraction des rayons X. Par ailleurs, il serait intéressant d'explorer une plus grande échelle de température pour savoir si à de basses températures (par ex. -100°C), la capacité de la jonction tendrait vers la capacité géométrique de la cellule et de vérifier si effectivement la valeur de la constante diélectrique de la Chl a change pour des températures inférieures à 20°C.

Enfin, permettez-moi d'achever ce mémoire par deux versets coraniques. Dans le premier verset, Dieu décrit son estime pour les savants,

il dit " *Dis: «Est-ce qu'ils sont égaux, ceux qui savent et ceux qui ne savent pas»* " (Saint Coran, 29:9) alors que dans le deuxième, il montre les limites de l'être humain en disant " *Et on ne vous a apporté que peu de science* " (Saint Coran, 17:85).

RÉFÉRENCES

Abdel-Malik, T. G., Temperature dependence studies of low-frequency capacitance measurements in α - and β -iron phthalocyanines, Thin solid films, 1991, 205, 241-245.

Arsenault, E., Diarra, A., Hotchandani, S. & Leblanc, R. M., Photovoltaic properties of pure and mixed monolayers of photosynthetic pigments, Proc. 9th. Biennial Congr. Int. Solar Energy Society, Pergamon Press, 1985, 3, 1860-1864.

Baddou, D., Études photovoltaïques d'une pile solaire CdS/chlorophylle a/Ag, Mémoire de maîtrise (Physique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.

Blankenship, R. E., Origin and early evolution of photosynthesis, Photosyn. Res., 1992, 33, 91-11.

Boguslavskii, L. I. & Vannikov, A. V., Organic semiconductors and biopolymers, Plenum Press, 1970, 61-124.

Boussaad, S., Effet de la température sur les propriétés électriques et photoélectriques des cellules Al/Chl a/Ag, Mémoire de maîtrise (Physique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1991.

Boussaad, S., Hotchandani, S. & Leblanc, R. M., The influence of temperature on photocurrent of Al/chlorophyll a/Ag cells, Appl. Phys. Lett., 1993, soumis pour publication.

Brown, J. S., Spectroscopy of chlorophyll in biological and synthetic systems, Photochem. Photobiol., 1977, 26, 319-326.

Buresch, M., Photovoltaic energy systems, McGraw-Hill, 1983, 71-88.

Chamberlain, G. A., Organic solar cells : A review, Solar cells, 1983, 8, 47-83.

Chapados, C. & Leblanc, R. M., Aggregation of chlorophylls in monolayers. V. The effect of water on chlorophyll a and chlorophyll b in monolayer and multilayer arrays, Biophys. Chem., 1983, 17, 211-244.

Clayton, R. K., Photosynthesis: Physical mechanisms and chemical patterns, Cambridge University Press, 1980, 1-78.

Corker, G. A. & Lundström, I., Small signal admittance of metal/chlorophyll a/Hg photovoltaic sandwich cells, Photochem. Photobiol., 1977, 26, 139-149.

Cotton, F. A. & Wilkinson, G., Advanced inorganic chemistry, John Wiley & Sons, 1980, 271-288.

Cotton, F. A., Wilkinson, G. & Gaus, P. L., Basic inorganic chemistry, John Wiley & Sons, 1987, 660-687.

Dalven, R., Introduction to applied solid state physics, Plenum Press, 1990, 111-140.

Danks, S. M., Evans, E. H. & Wittaker, P. A., Photosynthetic systems: Structure, function and assembly, John Wiley & Sons, 1983, 17-23.

Day, P. & Price, G., Photoconductivity of metal-free and copper-phthalocyanine crystal in high and ultra-high vacua, J. Chem. Soc. A, 1969, 236-243.

Désormeaux, A., Propriétés photovoltaïques et électriques de cellules à base de chlorophylle a, chlorophylle b et d'une porphyrine de zinc, Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1989.

Diarra, A., Étude de cellules photovoltaïques à base de mélanges de chlorophylle a et de canthaxanthine, Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.

Diarra, A., Hotchandani, S., Kassi, H. & Leblanc, R. M., Capacitance characteristics of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin, Appl. Surf. Sci., 1991, 48/49, 567-571.

Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J-J. & Leblanc, R. M., Photovoltaic properties of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1986, 82, 2217-2231.

Dodelet, J. P., Le Brech J. & Leblanc, R. M., Photovoltaic efficiencies of microcrystalline and anhydrous chlorophyll a, Photochem. Photobiol., 1979, 29, 1135-1145.

Dodelet, J. P., Pommier, H-P. & Ringuet, M., Characteristics and behavior of electrodeposited surfactant phthalocyanin photovoltaic cells, J. Appl. Phys., 1982, 53, 4270-4277.

Fan, Fu-Ren. & Faulkner, L. R., Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells, J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334-3339.

Fong, F. K. & Koester, V. J., Bonding interactions in anhydrous and hydrated chlorophyll a, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6888-6890.

Fong, F. K. & Koester, V. J., In vitro preparation and characterization of a 700 nm absorbing chlorophyll-water adduct according to the proposed primary molecular unit in photosynthesis, Biochim. Biophys. Acta, 1976, 423, 52-64.

Ghosh, A. & Feng, T., Merocyanine organic solar cells, J. Appl. Phys., 1978, 49, 5982-5989.

Ghosh, A. & Feng, T., Rectification, space-charge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cells, J. Appl. Phys., 1973, 44, 2781-2788.

Govindjee, Bioenergetics of photosynthesis, Academic Press, 1975, 1-50.

Govindjee, Photosynthesis. I. Energy conversion by plants and bacteria, Academic Press, 1982, 293-330.

Grove, A. S., Physique et technologie des dispositifs à semiconducteurs, Dunod, 1971, 160-169.

Hiramoto, M., Suezaki, M. & Yokoyama, M., Effect of thin interstitial layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell, Chem. Lett., 1990, 327-330.

Hofmann, P., Wyrobisch, W. & Bradshaw, A. M., The interaction of oxygen with aluminium single crystal surfaces: Mainly $\Delta\phi$ aspects, Surf. Sci., 1979, 80, 344-351.

Jones, R., Tredgold, R. H. & O'Mullane, J. E., Photoconductivity and photovoltaic effects in Langmuir-Blodgett films of chlorophyll a, Photochem. Photobiol., 1980, 32, 223-232.

Kampas, F. J. & Gouterman, M., Octaethylporphyrin films. II. Absorption and emission of amorphous films, J. Lumin., 1976, 14, 121-129.

Kampas, F. J. & Gouterman, M., Porphyrin films. 3. Photovoltaic properties of octaethylporphyrin and tetraphenylporphyrin, J. Phys. Chem., 1977, 81, 690-695.

Kassi, H., Hotchandani, S. & Leblanc, R. M., Hole transport in microcrystalline chlorophyll a, Appl. Phys. Lett., 1993, sous presse.

Kassi, H., Hotchandani, S., Leblanc, R. M., Beaudoin, N. & Déry, M., Pulsed photoconductivity of chlorophyll a, SPIE, 1991, 1436, 58-67.

Kassi, H., Mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charges dans le semiconducteur organique chlorophylle a, Mémoire de maîtrise (Physique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1989.

Khelifi, M., Mejatty, M., Berrehar, J. & Bouchriha, H., Effet photovoltaïque dans des couches minces de phtalocyanines, Revue Phys. Appl., 1985, 20, 511-521.

Killesreiter, H. & Baessler, H., Exciton reaction at an anthracene/metal interface: Charge transfer, Chem. Phys. Lett., 1971, 11, 411-414.

Lawrence, M. F., Dodelet, J. P. & Dao, L. H., Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer of Chl a/Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminium electrode, J. Phys. Chem., 1984, 88, 950-955.

Lawrence, M. F., Dodelet, J. P. & Ringuet, M., Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems multilayer arrays, Photochem. Photobiol., 1981, 34, 393-401.

Legros, R., Les semiconducteurs, tome 1, Eyrolles, 1974, 301-304.

Lehovec, K., A new method of capacity measurement on dry disk rectifiers, J. Appl. Phys., 1949, 20, 123.

Loutfy, R. O. & Sharp, J. H., Photovoltaic properties of metal free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barriers solar cells, J. Chem. Phys., 1979, 71, 1211-1217.

Lundström, I., Corker, G. A. & Stenberg, M., Charge injection and storage in thin films of chlorophyll a, J. Appl. Phys., 1978, 49, 701-708.

Lyon, L. E. & Newman, O. M. G., Photovoltages in tetracene films, Aust. J. Chem., 1971, 24, 13-23.

Mathieu, H., Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Masson, 1990, (a): 59-75, (b): 121-192, (c): 225-252.

Meier, H., Organic semiconductors: Dark and photoconductivity of organic semiconductors, Verlag Chemie, 1974, 269-305.

Nelson, R. C., Some photoelectric properties of chlorophyll, J. Chem. Phys., 1957, 27, 864-867.

Nevin, W. A. & Chamberlain, G. A., Dark and photovoltaic properties of doped tetraphenylporphyrin sandwich cells. Part 1: Doping effects and dark electrical properties, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 2, 1989a, 85, 1729-1746.

Nevin, W. A. & Chamberlain, G. A., Dark and photovoltaic properties of doped tetraphenylporphyrin sandwich cells. Part 2: Properties of illuminated cells, J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 2, 1989b, 85, 1747-1764.

Nevin, W. A. & Chamberlain, G. A., Photovoltaic properties of iodine-doped magnesium tetraphenylporphyrin sandwich cell. Optimisation of doping, and dark electrical properties, J. Appl. Phys., 1990, 68, 5247-5255.

Nevin, W. A. & Chamberlain, G. A., Photovoltaic properties of iodine-doped magnesium tetraphenylporphyrin sandwich cell. Properties of illuminated cells, J. Appl. Phys., 1991, 69, 4324-4332.

Nsengiyumva, S. & Leblanc, R. M., Résultats inédits, 1993.

Orgeret, M., Les piles solaires: Le composant et ses applications, Masson, 1985, 1-24.

Oueriagli, A., Étude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques à base de films de chlorophylle a microcristalline à l'aide de la caractéristique courant-voltage (I-V), Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1993.

Oueriagli, A., Kassi, H., Hotchandani, S. & Leblanc, R. M., Analysis of dark current-voltage characteristics of Al/chlorophyll a/Ag sandwich cells, J. Appl. Phys., 1992, 71, 5523-5530.

Parent, L., Étude des propriétés d'absorption, de fluorescence et de photoconductivité d'assemblages de films mono-moléculaires constitués de chlorophylle a et de phéophytine a, Mémoire de maîtrise (Énergie), Université du Québec, 1983.

Popovic, R., Beauregard, M. & Leblanc, R. M., Photosynthetic action spectra of the energy storage in bundle sheath cells of Zea Mays, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1987, 144, 198-202.

Popovic, Z. D., Capacitance measurements on organic-semiconductor Schottky barriers. A new approach, Appl. Phys. Lett., 1979, 34, 694-696.

Ramivez, V., Les diodes modernes, Dunod, 1981, 42-47.

Rhoderick, E. H., Metal-semiconductor contacts, IEEE Review, 1982, 129, 1-14.

Rosenberg, B. & Camiscoli, J. F., Photo and semiconduction in crystalline chlorophyll a and b, J. Chem. Phys., 1961, 3, 982-991.

Schwartz, L. M., Digital method of spectral analysis, Anal. Chem., 1971, 43, 1336-1338.

Ségui, J., Hotchandani, S., Baddou, D. & Leblanc, R. M., Photoelectric properties of ITO/CdS/chlorophyll a/Ag heterojunction solar cells, J. Phys. Chem., 1991, 95, 8807-8812.

Skotheim, T., Yang, J.-M., Otvos, J. & Klein, M. P., Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. I. Dark electrical properties and transient effects, J. Chem. Phys., 1982a, 77, 6144-6150.

Skotheim, T., Yang, J.-M., Otvos, J. & Klein, M. P., Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. II. Properties of illuminated cells and effects of doping with electron acceptors, J. Chem. Phys., 1982b, 77, 6151-6161.

Stanbery, B. J., Gouterman, M. & Burgess, R. M., Porphyrin thin film cells in ultra-high vacuum: The requirement of water and oxygen for photovoltaic response, J. Phys. Chem., 1985, 89, 4950-4956.

Stryer, L., Biochemistry, Freeman, 1980, 451-473.

Sze, S. M., Physics of semiconductor devices, Wiley-Interscience, 1969, 363-424.

Tang, C. W. & Albrecht, A. C., Photovoltaic effects of metal-chl a-metal sandwich cells, J. Chem. Phys., 1975, 62, 2139-2149.

Tang, C. W. & Albrecht, A. C., The electrodeposition of films of chlorophyll a microcrystals and their spectroscopic properties, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1974, 25, 53-62.

Tang, C. W., Two layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett., 1986, 48, 183-185.

Tazi, A. , Étude à l'aide de dichroïsme linéaire et de fluorescence polarisée, de l'organisation des pigments photosynthétiques des thylacoides d'orge alignés dans des films d'alcool de polyvinyl, Mémoire de maîtrise (Physique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1991.

Terenin, A., Putzeiko, E. & Akimov, I., Energy transfer in system of connected organic molecules, Discuss. Faraday Soc., 1959, 27, 83-93.

Twarowski, A. L. & Albrecht A. C., Depletion layer studies in organic films: Low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene, J. Chem. Phys., 1979, 70, 2255-2261.

Twarowski, A. L. & Albrecht A. C., Depletion layer studies in organic films: Temperature dependence studies of low frequency capacitance measurements in tetracene and magnesium phthalocyanine, J. Chem. Phys., 1980, 72, 1797-1802.

Twarowski, A. L., Temperature dependence of the Schottky barrier capacitance in α - and β -zinc phthalocyanine, J. Chem. Phys., 1982a, 77, 4698-4703.

Twarowski, A. L., Oxygen doping of zinc phthalocyanine thin films, J. Chem. Phys., 1982b, 77, 5840-5846.

Van der Ziel, A., Solid state physical electronics, Prentice-Hall, 1968, 266-288.

Weast, R. C. (Ed.), Handbook of chemistry and physics (61st Ed.), CRC Press Inc., 1986, F-195.

Yamashita, K. & Kihara, N., MIS Schottky parameters of Al/meso-tetraphenyl-porphinatomagnesium (II)/Ag cell, Chem. Lett., 1981, 307-310.