

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

THÈSE PRÉSENTÉE A
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE (Ph.D.)

PAR
ABDOULLAH DIARRA

ÉTUDE DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE
MÉLANGES DE CHLOROPHYLLE a ET DE CANTHAXANTHINE

JANVIER 1988

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.

A mon père et ma mère
qui m'ont donné le meilleur d'eux,
et à toute la famille Diarra.

RÉSUMÉ

Le présent travail est orienté vers l'étude de la sensibilisation de la photoconduction de la chlorophylle a par la canthaxanthine.

Dans le cadre de ce travail, nous avons effectué une étude de spectroscopie d'absorption électronique de la canthaxanthine, de mélanges canthaxanthine/chlorophylle a et canthaxanthine/phosphatidylcholine. Ces données spectroscopiques ont permis de déceler différents types d'agrégats de la canthaxanthine suivant les conditions expérimentales. Elles ont également apporté une prévision de la forme des spectres d'action des cellules photovoltaïques à base de mélange de chlorophylle a et de canthaxanthine.

Les cellules photovoltaïques de type Schottky sont composées d'un film ultra-mince de pigment ou de mélange de pigments en sandwich entre une électrode d'aluminium et une électrode d'argent. Les films de pigments sont préparés par la technique de Langmuir-Blodgett. Grâce à cette technique, nous avons effectué différents arrangements de pigments et de mélange de pigments dans nos dispositifs photovoltaïques. Ces différents arrangements nous ont donné différents types de cellules dont les propriétés photovoltaïques ont permis de conclure que la sensibilisation de la chlorophylle a par la canthaxanthine (ou la zéaxanthine), a lieu par transfert d'énergie.

Nous avons également caractérisé les jonctions métal-pigment par des mesures de capacité de jonction.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le Dr. Roger M. Leblanc pour avoir dirigé ce travail, pour sa disponibilité et ses judicieux conseils, ainsi que tous les collègues de laboratoire pour leur aide de tous les jours.

Nous remercions également le Dr. Surat Hotchandani pour sa participation à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	vx
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION.....	1
II. MÉTHODES ET APPAREILS.....	7
A) Les produits.....	7
B) La balance de torsion.....	9
C) La fabrication des cellules.....	11
D) Le système de mesures photovoltaïques.....	14
E) Le système de mesures de capacité.....	18
III. THÉORIE.....	20
A) Films monomoléculaires.....	20
a) Définition de la tension de surface.....	21
b) Définition de la pression de surface.....	22
c) Principe de mesure de la pression de surface.....	23

	Page
d) Principe de mesure des films Langmuir-Blodgett....	24
B) La nature des jonctions métal-semiconducteur.....	26
a) Contact rectifiant.....	27
b) Contact ohmique.....	33
c) Mesure de capacité.....	37
C) Le principe d'adaptation d'impédance.....	38
 IV. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE.....	 43
A) Historique.....	43
B) Résultats.....	45
a) Isotherme de pression de surface de la can-	
thaxanthine.....	45
b) Les films Langmuir-Blodgett.....	48
c) Les spectres d'absorption.....	49
1. Solvants organiques.....	49
2. Solvants binaires.....	50
3. Films formés lors de l'évaporation d'un	
solvant.....	55
4. Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine	
pure.....	57
5. Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine	
en mélange.....	59

	Page
C) Discussion.....	64
a) Solvants organiques.....	64
b) Principe de la théorie moléculaire de l'exciton...	65
c) Solvants binaires.....	68
d) Films formés lors de l'évaporation d'un solvant...	69
e) Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine pure....	70
f) Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine en mélange.....	74
 V. ÉTUDE PHOTOVOLTAÏQUE.....	 77
A) Rappel bibliographique.....	77
B) Méthodologie.....	81
C) Résultats.....	83
a) Les photoréponses des différents types de cellules.....	83
1. Cellules de type-1.....	84
2. Cellules de type-2.....	84
3. Cellules de type-3 et 4.....	84
4. Cellules de type-5.....	85
b) Les spectres d'action.....	86
c) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse.....	91
d) Variation de la tension en fonction de l'intensité lumineuse.....	93

	Page
e) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur les courbes courant-tension en mode photovoltaïque.....	94
f) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur la puissance et l'efficacité de conversion.....	96
g) Effets de l'intensité lumineuse sur la résistance interne et le facteur de forme.....	100
h) Le facteur d'idéalité (n).....	103
i) Le rendement quantique de photogénération.....	104
D) Discussion.....	108
a) Interprétation de la photoréponse des différents types de cellules.....	108
1. Cellules de type-2.....	108
2. Cellules de type-3.....	110
3. Cellules de type-4 et 5.....	111
b) Le mécanisme de l'apparition du photocourant dans la zone d'absorption de la canthaxanthine....	113
c) Mécanisme de transfert d'énergie.....	122
1. Le mécanisme par voie triviale.....	124
2. Le mécanisme de Förster.....	124
3. Le mécanisme de Dexter.....	128
d) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse.....	130

	Page
e) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur la puissance et l'efficacité de conversion.....	134
f) Effets de l'intensité lumineuse sur la résistance interne et le facteur de forme.....	138
g) Effet de la couche d'isolant.....	141
VII. CARACTÉRISATION DE LA JONCTION.....	154
A) Résultats.....	159
a) Effet de la fréquence.....	163
b) Effet de la lumière.....	165
B) Discussion.....	170
a) Effet de la fréquence.....	175
b) Effet de la lumière.....	177
c) Mesures de capacité en polarisation directe.....	185
VIII. CONCLUSION.....	188
BIBLIOGRAPHIE.....	193
ANNEXE I Correction des spectres d'action.....	211
A) Courbe de calibration.....	211
B) Correction des spectres d'action.....	212
ANNEXE II Adaptation d'impédance.....	214

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 Comparaison du spectre d'absorption avec le spectre d'action de la photosynthèse d'une algue brune..	4
Figure 2 Structures de la chlorophylle <u>a</u> et des xanthophylles utilisés.....	8
Figure 3 Schéma de la balance de torsion.....	10
Figure 4 Les différentes composantes d'une cellule photovoltaïque.....	13
Figure 5 Coupe transversale d'une cellule photovoltaïque.....	15
Figure 6 Schéma du dispositif de mesure.....	16
Figure 7 Schéma du circuit électrique de mesure.....	17
Figure 8 Schéma de principe de mesure de capacité.....	19
Figure 9 Illustration de la définition de la tension de surface.....	21

	Page
Figure 10 Transfert de films monomoléculaires sur substrat solide.....	25
Figure 11 Diagramme d'énergie d'une jonction de Schottky.....	28
Figure 12 Jonction de Schottky.....	32
Figure 13 Diagramme d'énergie d'une jonction ohmique.....	35
Figure 14 Diagramme d'énergie d'une cellule solaire de Schottky.....	36
Figure 15 Courbes du photocourant en fonction de la tension...	41
Figure 16 Isotherme de pression de surface de la canthaxanthine.....	46
Figure 17 Spectres d'absorption de la canthaxanthine dans différents solvants organiques.....	51
Figure 18a Spectres d'absorption de la canthaxanthine dans l'acétone pure et dans l'acétone/eau.....	53

	Page
Figure 18b Spectres d'absorption de la canthaxanthine dans l'éthanol pur et dans l'éthanol/eau.....	54
Figure 19 Spectres d'absorption de films de canthaxanthine obtenus par évaporation de chloroforme.....	56
Figure 20 Spectres d'absorption de la canthaxanthine: monocouche déposée à 20 mN/m et monocouche dissoute dans le benzène.....	58
Figure 21 Effet du vide sur le spectre d'absorption de la canthaxanthine.....	60
Figure 22 Effet de la température sur le spectre d'absorption de la canthaxanthine.....	61
Figure 23 Spectres d'absorption de monocouches mixtes canthaxanthine/phosphatidylcholine.....	62
Figure 24 Spectres d'absorption de monocouches mixtes canthaxanthine/chlorophylle <u>a</u>	63
Figure 25 Diagramme d'énergie du modèle excitonique.....	67

	Page
Figure 26 Spectres d'absorption de monocouches de canthaxanthine déposées à 3 et 20 mN/m.....	72
Figure 27 Spectres d'action normalisés (à 680 nm) des cellules de type-1, 3 et 4.....	88
Figure 28 Spectres d'action normalisés (à 680 nm) des cellules de type-1 et 5.....	89
Figure 29 Spectres d'absorption d'une monocouche mixte chlorophylle <u>a</u> /canthaxanthine.....	90
Figure 30 Courbes du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse.....	92
Figure 31 Courbes de la tension en fonction de l'intensité lumineuse.....	95
Figure 32 Courbes du photocourant en fonction de la tension à différentes intensités lumineuses.....	97
Figure 33 Courbes de la puissance maximum en fonction de l'intensité lumineuse.....	98

	Page
Figure 34 Courbes de l'efficacité de conversion en fonction de l'intensité lumineuse.....	99
Figure 35 Courbes de la résistance série adaptée en fonction de l'intensité lumineuse.....	102
Figure 36 Courbe du logarithme du photocourant en fonction de la tension à circuit ouvert.....	105
Figure 37 Spectre d'excitation d'une monocouche mixte chlorophylle <u>a</u> /canthaxanthine.....	118
Figure 38 Diagramme d'énergie des états intervenant dans le transfert d'énergie entre la β -carotène et la chlorophylle <u>a</u>	123
Figure 39 Circuit équivalent de la jonction d'une cellule.....	156
Figure 40 Courbes de l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$) en fonction de la tension appliquée (V): effet de la fréquence.....	164

	Page
Figure 41 Courbes de l'inverse du carré de la capacité $(1/C^2)$ en fonction de la tension appliquée (V), à 1 Hz: effet de la lumière.....	166
Figure 42 Courbes de l'inverse du carré de la capacité $(1/C^2)$ en fonction de la tension appliquée (V), à 0,1 Hz: effet de la lumière.....	167
Figure 43 Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule de type-5.....	191

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1 Caractéristiques spectrales de la canthaxanthine dans différentes conditions.....	52
Tableau 2 Nature des contacts que forme la chlorophylle <u>a</u> avec différents métaux et semiconducteurs.....	80
Tableau 3 Valeurs de photocourants (I_{ph}), de tension (V_{ph}) et d'efficacité de conversion ($\eta\%$) de différents types de cellules à 500 et à 678 nm.....	87
Tableau 4 Valeurs de la puissance électrique maximale (P_{max}), de l'efficacité de conversion ($\eta\%$) et de la résistance adaptée (R_s) en fonction de l'intensité lumineuse incidente (I_{inc}).....	101
Tableau 5 Valeurs du facteur d'idéalité (n) et du courant de saturation (I_0) pour différents cellules de type-1 et 5.....	106

	Page
Tableau 6 Rapport du rendement quantique de cellules de type-1 et 5 en fonction de la fraction molaire du caroténoïde.....	107
Tableau 7 Paramètres caractéristiques des jonctions des cellules de type-5 Chl <u>a</u> /Cantha (0,8:0,2) et de référence.....	160
Tableau 8 Paramètres caractéristiques des jonctions des cellules de type-5 Chl <u>a</u> /Cantha (0,7:0,3) et de référence.....	161
Tableau 9 Variation de la densité des impuretés en fonction de la largeur de la zone de désertion (figure 41)	172
Tableau 10 Variation de la densité des impuretés en fonction de la largeur de la zone de désertion (figure 42)	173
Tableau 11 Variation des intensités de courant dans l'obscurité (I_{obsc}) et sous lumière (I_{lum}) en fonction de la résistance série R_L	215

	Page
Tableau 12 Variation du photocourant (I_{ph}), de la tension (V_{ph}) , de la puissance électrique (P_{elec}) et de l'efficacité de conversion (%) en fonction de la résistance série R_L	216
Tableau 13 Valeurs de différents paramètres déterminés par l'adaptation d'impédance, à partir des données du tableau 12.....	217

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Le concept des systèmes artificiels ou biomimétiques de conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique est aujourd'hui bien accepté dans le milieu scientifique. Généralement les objectifs principaux de ces systèmes consistent d'une part, à reproduire une ou plusieurs fonctions des systèmes biologiques naturels et d'autre part, à étudier les propriétés semiconductrices, photoconductrices, ou photorédox de certaines composantes des systèmes naturels.

Sur une base structurelle, il est possible que les systèmes biomimétiques ne fonctionnent pas exactement de la même façon que les systèmes naturels. Cependant, plusieurs chercheurs conviennent que l'utilisation de ces systèmes simples facilite l'interprétation des phénomènes qui pourraient être observés, permettant ainsi une progression dans la compréhension des processus biologiques. Parmi ces systèmes artificiels, mentionnons entre autres les films monomoléculaires de Langmuir-Blodgett, les vésicules, les bicouches lipidiques planaires, etc.

Dans la présente étude, le modèle naturel de référence que nous nous proposons de mimer est le chloroplaste des plantes vertes. Dans ce

système naturel, la séparation des charges, qui a lieu après absorption et transfert de l'énergie d'excitation, se fait grâce au champ électrique qui se trouve de chaque côté des membranes qui le constituent. Selon Tien¹ la valeur de ce champ électrique varie entre 7.7×10^5 et 2.2×10^7 V/m. Dans ce système biologique l'efficacité de transfert d'énergie et de séparation de charge est assurée par la nature des molécules et la structure hautement ordonnée, présentes dans les membranes. Les systèmes artificiels, que nous avons utilisés pour mimer, sont des cellules photovoltaïques fabriquées à partir de films minces (Langmuir-Blodgett) de mélanges de chlorophylle a (Chl a) et de canthaxanthine (Cantha). Dans ces cellules, la séparation des charges se fait grâce au champ électrique interne qui existe à l'interface électrode métallique/pigment. La technique de Langmuir-Blodgett est utilisée afin d'approcher l'ordre structurel du système naturel, alors que le choix des molécules utilisées est basé sur leurs rôles respectifs dans le système naturel de référence, soit le chloroplaste.

La Chl a et les autres types de chlorophylle, par exemple b et c, constituent la principale classe de pigments responsables de l'absorption lumineuse nécessaire à la photosynthèse². On trouve la Chl a dans plusieurs organismes photosynthétiques. Elle joue le rôle de pigment antenne et de premier donneur d'électron dans le centre réactionnel². Malgré leur importance, les molécules de Chl a n'absorbent pas à toutes les longueurs d'onde de la région du visible. Cependant, si nous regardons le spectre d'action de la photosynthèse (rendement

quantique de photosynthèse en fonction de la longueur d'onde), on peut noter que la lumière non absorbée par les molécules de Chl a est photosynthétiquement active (voir figure 1)³. Cela est dû au transfert de l'énergie d'excitation des pigments accessoires aux molécules de Chl a³. En plus des Chl b et c, les caroténoïdes et les phycobilines sont les deux classes importantes de pigments accessoires. Ces pigments permettent d'élargir le domaine d'utilisation du spectre de la lumière visible.

On rencontre les caroténoïdes dans les plantes vertes, les algues, et les bactéries photosynthétiques^{2,3}. Ce sont des terpénoïdes ou des isoprenoïdes, ils sont divisés en deux classes: la classe des xanthophylles qui ont au moins un atome d'oxygène dans leurs structures chimiques, et la classe des carotènes qui n'ont pas d'oxygène. Les deux rôles principaux des caroténoïdes consistent d'une part, à transférer leur énergie d'excitation aux molécules de Chl a, et d'autre part, à empêcher la photooxydation de la Chl a par la désactivation de l'état triplet de cette dernière³.

En considérant la finalité de la photosynthèse, c'est-à-dire la biomasse, l'efficacité de conversion demeure relativement élevée (~ 33%; calculée à partir des énergies des liaisons chimiques impliquées)⁴. Cette finalité est l'aboutissement de la combinaison d'un certain nombre de processus individuels, les uns nécessaires à la production de la biomasse et les autres, au maintien du système. En regard de ceci,

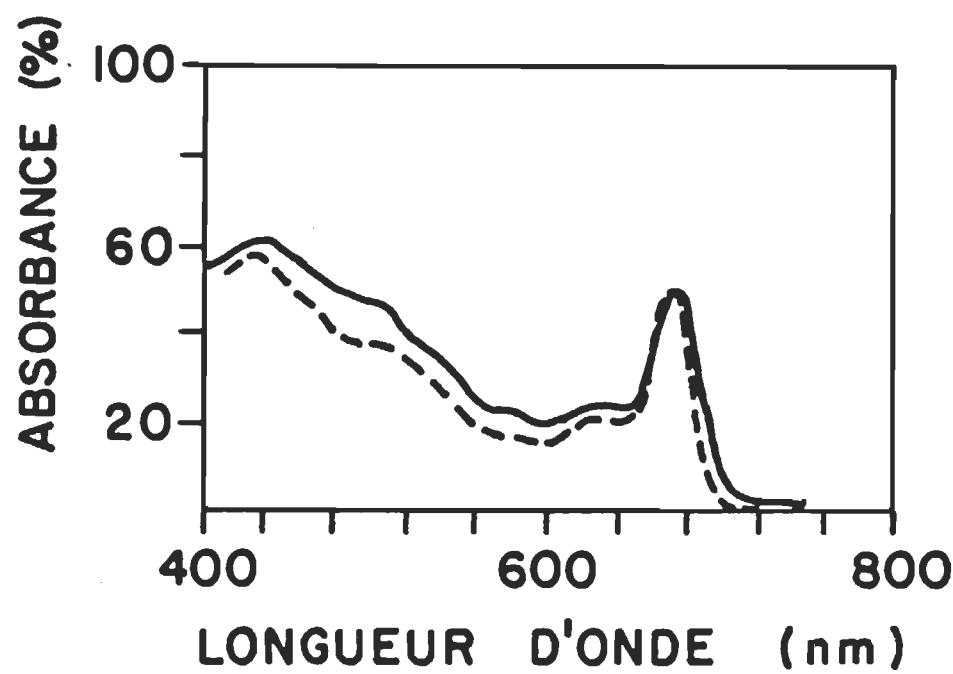


Figure 1. Comparaison du spectre d'absorption (—) avec le spectre d'action de la photosynthèse (---) d'une algue brune (selon Goodwin)³.

l'attrait des systèmes biomimétiques réside dans le fait que ces systèmes reproduisent seulement une ou quelques étapes du système naturel, tout en ignorant les autres étapes qui ne sont pas nécessaires à la production de porteurs de charge ou de biomasse. Donc, on peut espérer que l'efficacité de conversion de ces systèmes sera un jour meilleure que celle des systèmes naturels et que, de ce fait, ils permettront une meilleure compréhension de ces derniers.

Dans le système naturel, le transfert d'énergie a une grande importance, il permet d'une part d'augmenter l'efficacité d'utilisation de l'énergie électromagnétique et d'autre part d'élargir le domaine spectral de la lumière utilisée pour la photosynthèse. Le transfert est efficacement effectué par les complexes collecteurs d'énergie lumineuse qui sont des complexes pigment - protéine, ayant des structures telles que l'orientation et la distance intermoléculaire assurent un bon rendement de transfert d'énergie. Dans ces complexes on retrouve les molécules de Chl a et de caroténoïdes entre lesquelles il y a des transferts d'énergie d'excitation. Au cours de ce travail nous cherchons surtout à reproduire le transfert d'énergie entre ces deux types de pigments. Il existe déjà plusieurs travaux sur les mélanges de chlorophylle et de caroténoïde ou de complexes porphyrine-caroténoïde portant sur le transfert d'énergie ou d'électron entre les deux pigments. Cependant les conclusions de ces travaux divergent parfois suivant le modèle biomimétique. Dans ce contexte, le but de cette thèse est de montrer à l'aide des cellules photovoltaïques qu'il y a effectivement un transfert

d'énergie d'excitation entre la chlorophylle a et la canthaxanthine. Donc, à l'image du spectre d'action de la photosynthèse, les spectres d'action de ces cellules à base de mélange de Chl a et de Cantha devront montrer une photoréponse dans la bande d'absorption de la Cantha, due au transfert d'énergie.

Nous avons divisé la présente thèse en sept chapitres, dont le premier est constitué par la présente introduction. Le deuxième chapitre porte sur la description des méthodes et matériaux utilisés, le troisième est un résumé des bases théoriques des phénomènes de surface et des cellules photovoltaïques, le quatrième est une étude de spectroscopie d'absorption de la Cantha dans différentes conditions: couches minces, suspensions dans les solvants mixtes et solutions organiques. Le cinquième chapitre porte sur les mesures photovoltaïques (photocourant et photovoltage) qui permettent de calculer l'efficacité de conversion, le rendement quantique de photogénération des porteurs de charge et le spectre d'action lequel nous renseigne effectivement sur le transfert d'énergie. Le chapitre six porte sur les mesures de capacité de jonction. Ces mesures nous permettent de caractériser la zone photoactive responsable de l'effet photovoltaïque. Le dernier chapitre présente un résumé des principales interprétations de notre travail de recherche.

CHAPITRE II

MÉTHODES ET APPAREILS

A) Les produits

Les caroténoïdes utilisés sont la canthaxanthine (Cantha) et la zeaxanthine (Zea). Ils nous ont été fournis grâce à une généreuse donation de la compagnie Hoffmann-La Roche Inc. Ils sont pures à 97%. En considérant la sensibilité des caroténoïdes pour la dégradation lorsqu'on les purifie, il nous a semblé pertinent de les employer tel que reçus. La chlorophylle a (Chl a) a été extraite et purifiée dans nos laboratoires par la méthode de Omata et Murata⁵ (voir structure à la figure 2). Les bandes principales de ces pigments, obtenues par spectroscopie d'absorption, correspondent aux données de la littérature⁵⁻⁷. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique, ils ont tous été distillés sur colonne Vigreux. En particulier, l'eau a été de-ionisée puis distillée sur système en quartz, sa résistivité était de l'ordre de 16-18MΩ.cm et sa tension superficielle égale ou supérieure à 71 mN/m.

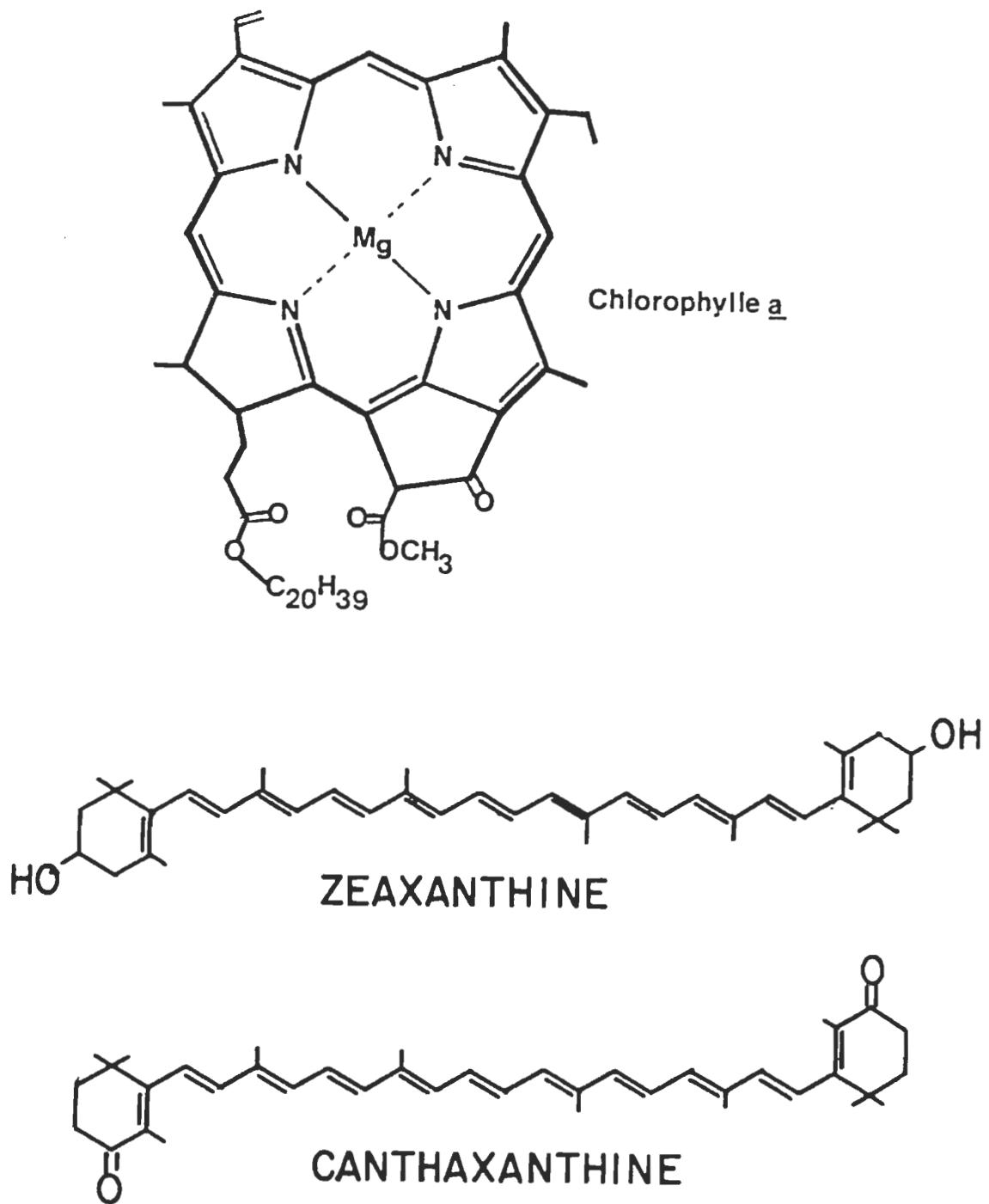


Figure 2. Structures de la chlorophylle a et des xanthophylles utilisés.

B) La balance de torsion

La figure 3 montre le schéma de la balance de torsion employée lors de la préparation des films Langmuir-Blodgett⁸. Elle est constituée d'une cuve (bain) en bloc solidaire dont l'intérieur et les bordures sont recouverts de Teflon. Une barrière flottante en mica divise la surface du bain en deux compartiments. Un balancier relie cette barrière au fil de torsion, dont l'une des extrémités est fixée alors que l'autre est reliée à une tête de torsion qui permet de mesurer l'angle de torsion. Le film monomoléculaire est toujours déposé entre la barrière flottante et la barrière mobile. Lorsqu'on compresse, par déplacement de la barrière mobile, le film exerce une certaine pression sur le flotteur (barrière flottante). Cette pression exerce une torsion sur le fil, on ramène l'angle de torsion au point initial en suivant la déviation d'un point lumineux projeté par un petit miroir solidaire du balancier. L'angle de torsion ainsi mesuré est proportionnel à la pression de surface du film. On calibre le système du balancier à l'aide de poids connus (1-100 mg) en posant en graphique le poids déposé au crocheton de calibration en fonction de l'angle de torsion (θ). La pente de la relation linéaire permet de calculer le facteur de sensibilité (S) par l'équation suivante:

$$S = \frac{\Delta P}{\Delta \theta} \times \frac{g \times \ell_h}{\ell_\mu \times L}$$

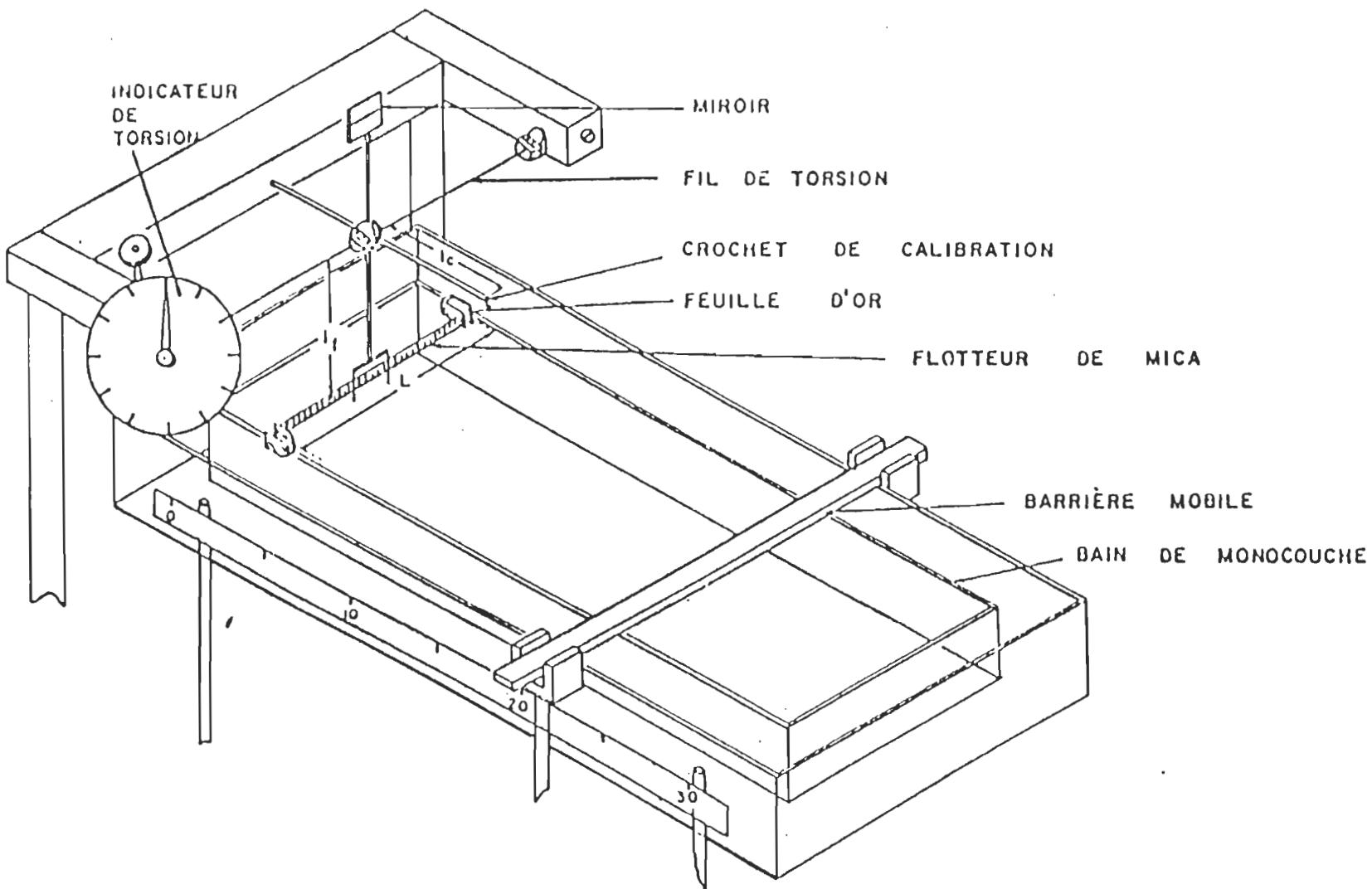


Figure 3. Schéma de la balance de torsion.

ΔP = la variation des poids de calibration

$\Delta\theta$ = la variation de l'angle de torsion

g = constante de gravité

l_h = longueur du bras horizontal du balancier

l_μ = longueur du bras vertical du balancier

L = longueur apparente du flotteur

La pression de surface (π) du film est déterminée par la relation

$$\pi = \theta \times S.$$

La sensibilité de la balance utilisée est de $0,6 \text{ mN/m} \cdot \theta^\circ$. Nous avons effectué le transfert des monocouches sur substrats solides par la technique Langmuir-Blodgett⁸ à l'aide d'un petit moteur qui plongeait et ressortait les lamelles à une vitesse régulière de 1 cm/min . Lors du transfert, la pression de surface était maintenue constante de façon manuelle par un déplacement progressif de la barrière mobile à une vitesse égale à celle de la déposition.

C) La fabrication des cellules

Les cellules photovoltaïques sont appelées couramment "cellules en sandwichs". Les lamelles de verre sont employées comme support solide dans la fabrication des cellules. Elles sont nettoyées de la manière suivante: les lamelles sont placées dans l'éthanol bouillant pendant

5 à 10 min, après refroidissement elles sont sonifiées pendant 5 min, rincées à l'eau et placées dans l'acide sulfochromique pendant deux jours. Elles sont ensuite abondamment lavées à l'eau, nettoyées avec une solution alcaline, rincées à l'eau distillée puis séchées à l'azote.

La fabrication des cellules photovoltaïques est représentée à la figure 4. Elle comprend cinq étapes:

- a) on dépose, sur la lamelle de verre, l'électrode d'aluminium (Al, pureté 99,999%) en forme de "L". La déposition est faite sous une cloche à vide (pompe ionique "Varian") à environ $1,33 \times 10^{-5}$ Pa, par vaporisation, à l'aide d'un canon à électrons. La transmittance de l'électrode varie entre 20 et 40%;
- b) la lamelle (avec l'électrode de Al) est ensuite plongée dans une solution de dichromate de potassium (10^{-7} M) pendant environ 5 min, puis rincée à l'eau distillée et séchée sous azote. La solution de dichromate a pour but d'arrêter l'oxydation de Al⁹;
- c) afin de rendre hydrophobe la surface de l'électrode de Al, on y dépose une monocouche d'arachidate de cadmium. Le pH de la sous-phase aqueuse est fixé à 8,5 par le tampon "Tris-HCl" (2×10^{-1} M);
- d) 44 monocouches de pigment ou de mélange de pigments sont déposées sur la monocouche d'arachidate de cadmium. Le pH est maintenu à 8,0 par le tampon phosphate (10^{-3} M);

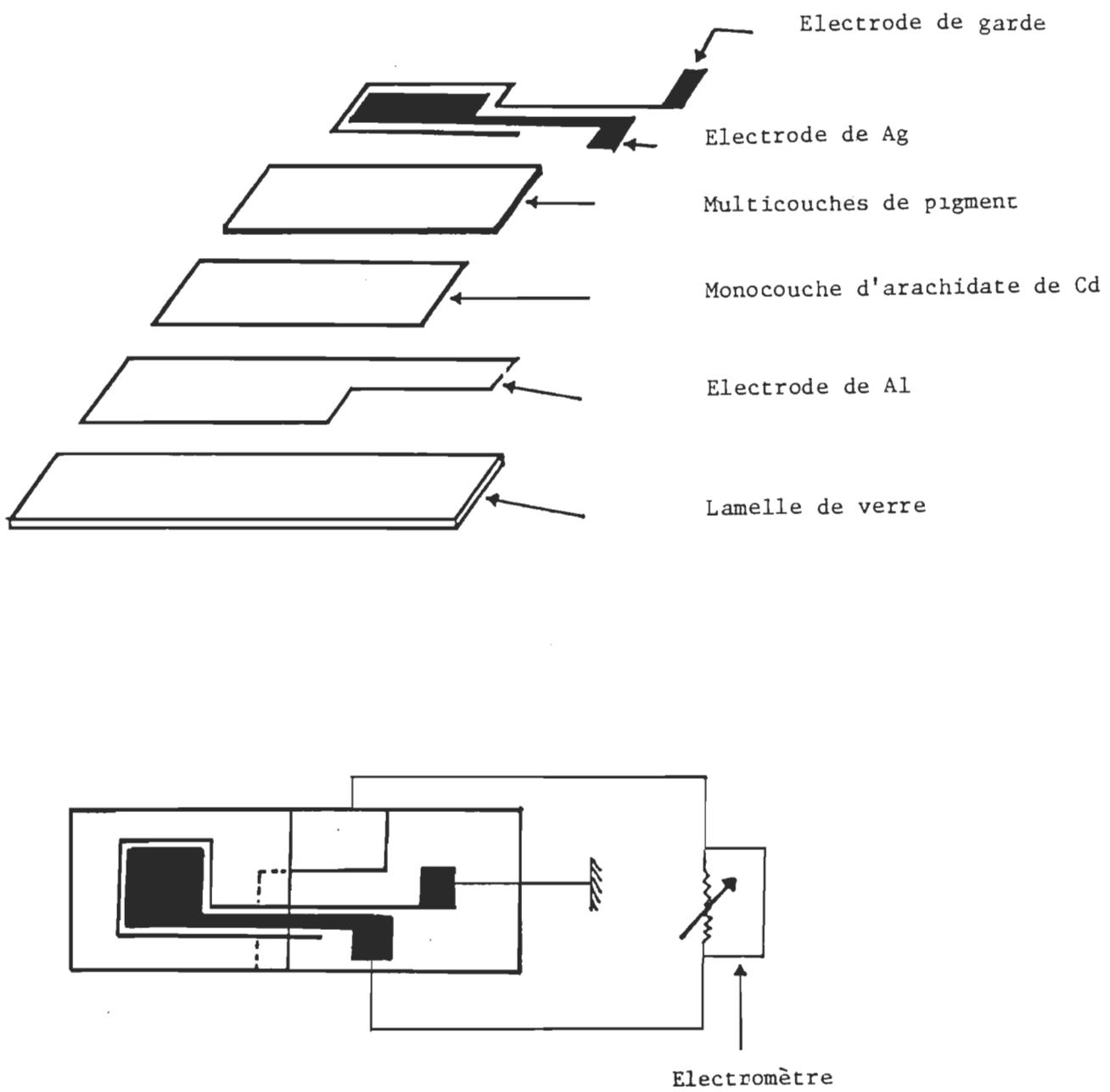


Figure 4. Les différentes composantes d'une cellule photovoltaïque.

e) finalement, sur la multicoche de pigment, on dépose par vaporisation sous vide ($1,33 \times 10^{-4}$ Pa) l'électrode d'argent (Ag), qui assure le contact ohmique. La vaporisation de Ag pur (99,999%) est effectuée avec le système en bateau.

Les fils de connection sont fixés aux électrodes avec de la colle Epoxy et de la peinture conductrice en argent. La figure 5 montre une coupe transversale de la cellule photovoltaïque (les échelles ne correspondent pas aux dimensions réelles).

D) Le système de mesures photovoltaïques

Les mesures photovoltaïques sont les données expérimentales de photocourant ou de tension effectuées sans appliquer une tension externe à la photopile. La figure 6 montre les différentes composantes du dispositif de mesure. La source de lumière utilisée est une lampe halogène-tungstène dont la puissance est de 50 W. Pour des ouvertures de fentes données, l'intensité de la lampe est contrôlée en variant la tension appliquée sur celle-ci. La figure 7 montre le circuit électrique de mesure avec l'électromètre (Keithley 616). Les mesures de photocourant sont effectuées en faisant varier la résistance externe (R_L) de 0 à 1000 MΩ, le photocourant en court circuit (I_{cc}) est obtenu lorsque la résistance externe est zéro ($R_L = 0$). Le maximum de

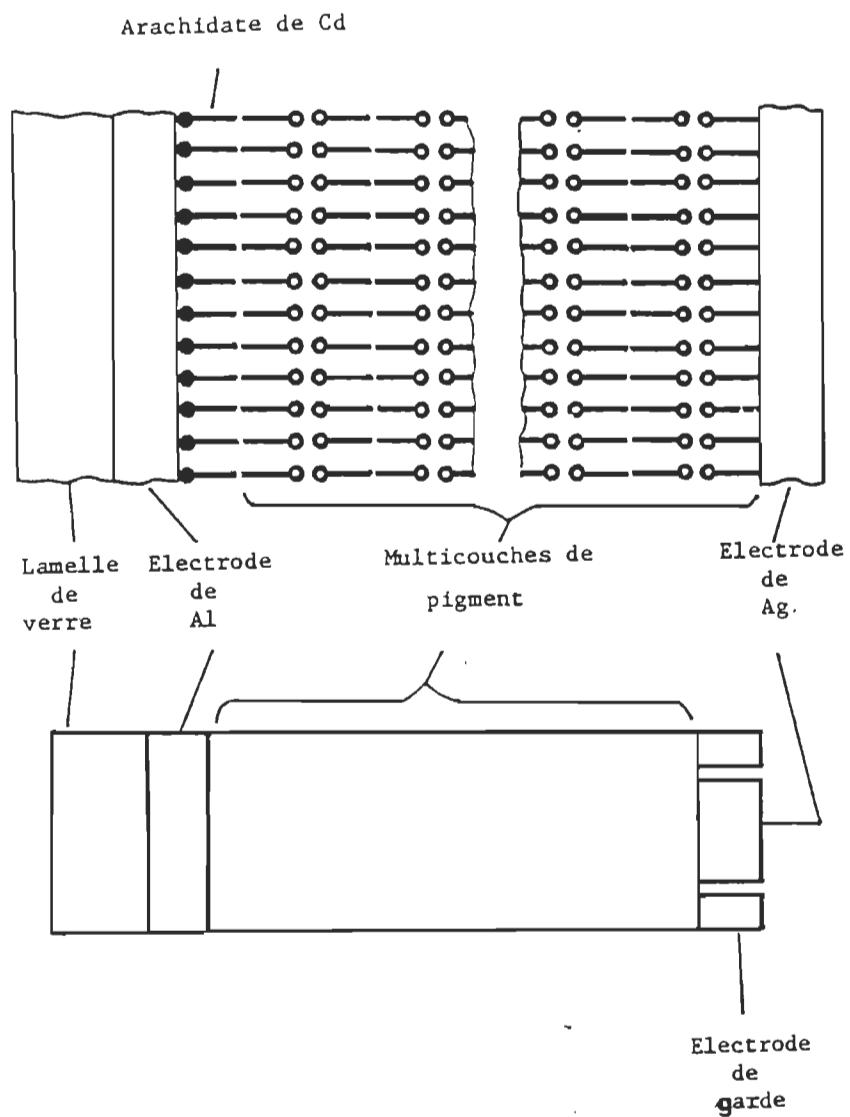


Figure 5. Coupe transversale d'une cellule photovoltaïque.

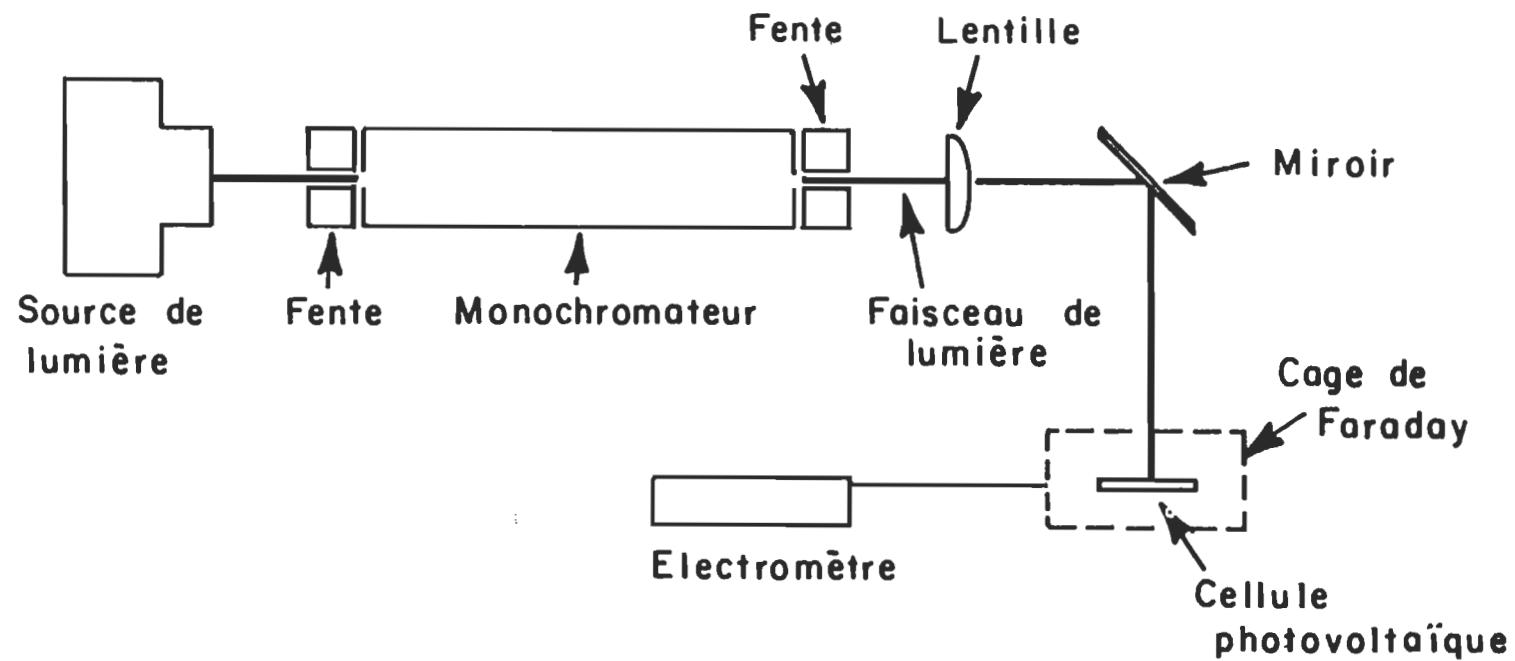


Figure 6. Schéma du dispositif de mesure.

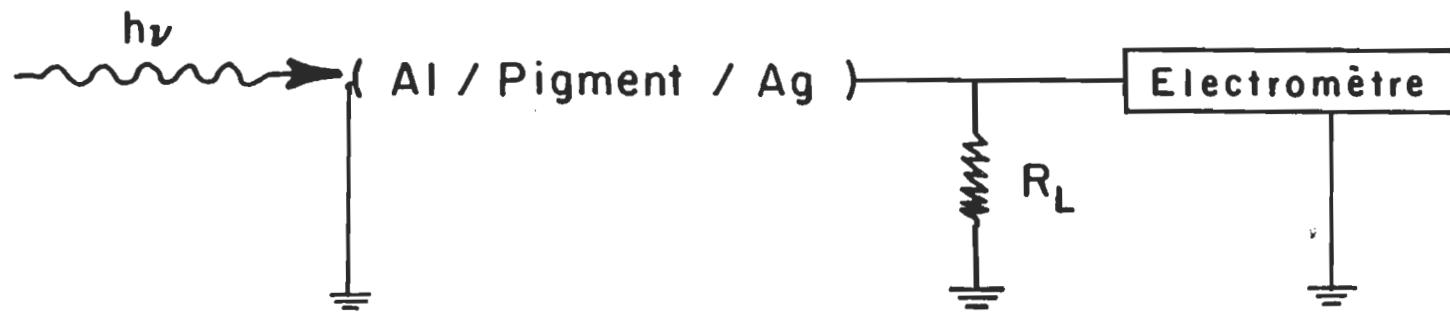


Figure 7. Schéma du circuit électrique de mesure.

tension en circuit ouvert (V_{CO}) est directement mesuré avec l'électromètre, dans plusieurs cas nous avons déduit cette tension à partir du photocourant mesuré à $R_L = 1000 \text{ M}\Omega$. Cette approximation est entachée de 5 à 15% d'erreur.

E) Le système de mesures de capacité

Le schéma présentant la méthode de détermination de la capacité de jonction est donné à la figure 8. A l'aide d'un générateur de fonction d'onde électrique triangulaire, on applique à la cellule une tension d'amplitude V_0 , le courant résultant est préamplifié puis envoyé à l'oscilloscope. Les courbes enregistrées sont du type courant-tension. A partir de ces courbes, on détermine la capacité de jonction (voir théorie aux chapitres III et VI). Les mesures sont effectuées en l'absence et en présence de lumière. Dans tous les cas, les photocellules sont placées dans une cage de Faraday de la même façon que lors des mesures photovoltaïques.

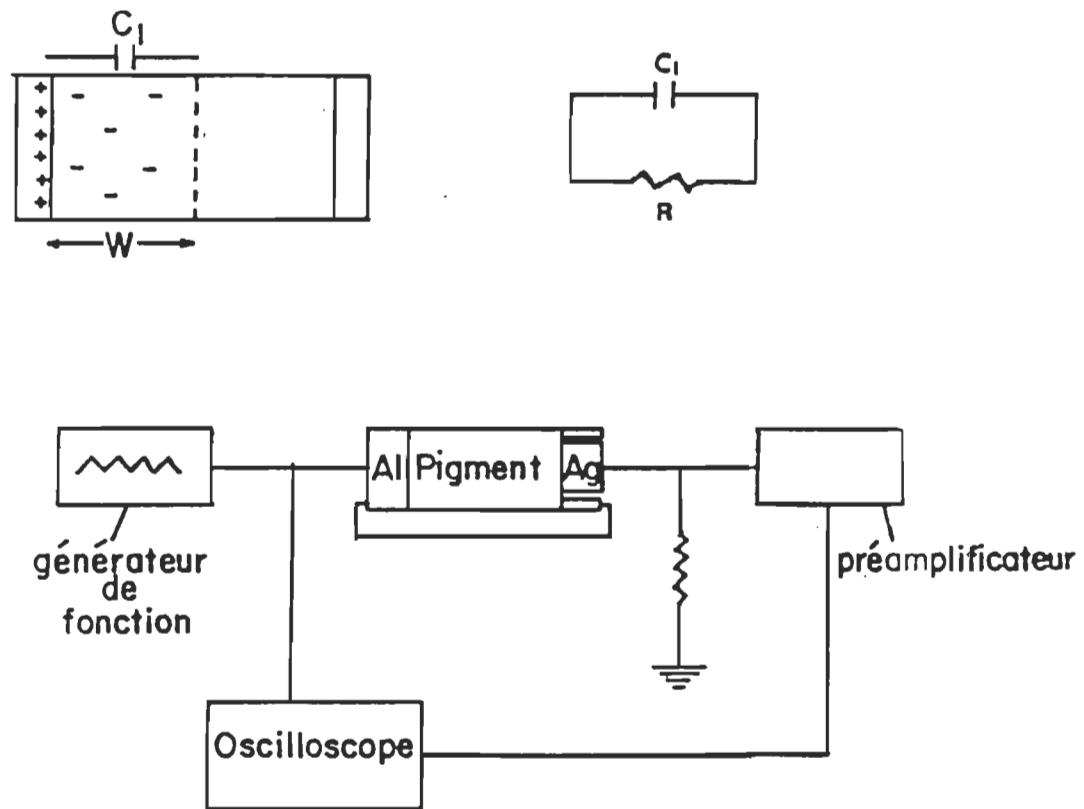


Figure 8. Schéma de principe de mesure de capacité.

C_1 : condensateur de jonction
 W : largeur de la zone de désertion
 R : résistance parallèle

CHAPITRE III

THÉORIE

La fabrication des cellules photovoltaïques nécessite l'emploi d'une technique particulière pour obtenir des couches minces des semi-conducteurs. Parmi l'ensemble des techniques connues, nous pouvons citer entre autres: la croissance des microcristaux par épitaxie¹⁰, le dépôt par plasma¹¹, la sublimation sous vide¹², la formation des films par évaporation de solvant et enfin, la déposition des films monomoléculaires par la technique de Langmuir-Blodgett⁸. C'est cette dernière que nous avons utilisée au cours de notre étude.

A) Films monomoléculaires

Les films monomoléculaires étudiés sont les films dits d'étalement, formés par l'étalement en surface de molécules non solubles. Ces films sont souvent appelés films monomoléculaires insolubles ou tout simplement monocouches. Les molécules classiques qui forment des monocouches stables ont des structures chimiques caractérisées par une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La partie hydrophile est constituée d'un groupe polaire (tel que: - COOH, -OH, -CN, -CONH₂, -HNCONH₂,

etc.) dont l'affinité pour l'eau assure l'ancrage de la molécule, lui conférant ainsi une certaine "solubilité" à la surface. La partie hydrophobe est souvent une longue chaîne aliphatique non polaire, elle empêche la solubilisation complète de la molécule. Très souvent, lorsque ces molécules sont déposées à l'interface air-eau, elles adoptent une orientation telle que la partie hydrophile est tournée vers l'eau et la partie hydrophobe tournée vers l'air. Il importe de noter que des molécules telles que certains types de porphyrines¹³⁻¹⁴, en particulier les chlorophylles a et b¹⁵, peuvent aussi former des monocouches.

Les phénomènes de surface sont généralement décrits en termes de tension de surface ou de pression de surface dont nous donnons ici un bref aperçu.

a) Définition de la tension de surface

Le modèle schématique¹⁶ simple souvent utilisé pour définir la tension de surface est donné à la figure 9.

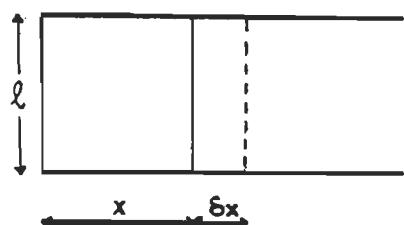


Figure 9. Illustration de la définition de la tension de surface.

Considérons la surface liquide rectangulaire de longueur " ℓ " et de largeur x , il faut effectuer un certain travail, δw , pour élargir cette surface de $\delta s = \ell \delta x$, c'est-à-dire qu'il faut prendre des molécules de l'intérieur du liquide et les amener à la surface. L'expression de l'énergie consommée pendant ce travail est donnée par l'équation suivante:

$$\delta w = F \delta x = \gamma \ell \delta x = \gamma \delta s \quad (1)$$

où F est la force déployée et ℓ , la longueur.

La constante de proportionnalité, γ , est la tension de surface, elle est définie par l'expression:

$$\gamma = \frac{\delta w}{\delta s} = \frac{F}{\ell} \quad (2)$$

La tension de surface a la dimension d'une énergie par unité de surface (ergs/cm^2) ou d'une force par unité de longueur (N/m).

b) Définition de la pression de surface

La présence d'un film monomoléculaire insoluble à la surface du liquide provoque un abaissement de la tension de surface de ce liquide. La mesure de la différence de la tension de surface du

liquide pur (γ_0) et de la surface du liquide recouvert d'un film monomoléculaire (γ), donne la pression de surface (π):

$$\pi = (\gamma_0 - \gamma) \quad (3)$$

D'un point de vue dimensionnel, la pression de surface a la même dimension que la tension de surface, elle peut être exprimée en ergs/cm² ou en N/m.

La pression de surface est une grandeur directement accessible. La technique de la balance de Langmuir (voir description Chapitre II) est la technique expérimentale que nous avons employée pour sa détermination au cours de cette étude.

c) Principe de mesure de la pression de surface

On dépose une quantité connue de molécules à l'interface air-eau sur une surface définie, comprise entre le flotteur et la barrière mobile (voir fig. 3). Suite à la dispersion et à l'étalement des molécules à l'interface, on comprime le film avec la barrière mobile. Le film exerce sur le flotteur une force, F , proportionnelle à l'angle de torsion du fil connecté au flotteur de longueur " ℓ ". Cette force est exprimée par la relation:

$$F = \ell (\gamma_0 - \gamma) \quad (4)$$

ou

$$\frac{F}{\ell} = \pi = (\gamma_0 - \gamma) \quad (5)$$

L'angle de torsion permet donc une mesure directe de la pression de surface. A chaque compression du film on a une valeur donnée de π qui correspond à une aire moléculaire calculée (aire totale occupée/nombre total de molécules présentes à l'interface). Cette mesure expérimentale permet de tracer une courbe de pression de surface en fonction de l'aire moléculaire (π -A). Généralement, certaines caractéristiques des films insolubles sont décrites à partir de la forme des courbes π -A. Ladite forme est fonction de la température, nous devons donc maintenir constante la température au cours de l'expérience afin de reproduire les isothermes π -A. D'autres facteurs influencent aussi la forme des isothermes π -A, parmi ces facteurs mentionnons: la structure chimique des molécules, la vitesse de compression, la pression, la sous-phase et le solvant d'étalement des molécules sur la surface aqueuse.

d) Principe de mesure des films Langmuir-Blodgett

La monocouche est comprimée jusqu'à une pression de surface donnée, par exemple 20 mN m^{-1} , et elle est maintenue à cette pression de surface. Ensuite, elle est transférée sur un substrat solide (lamelle de verre) par plongée et sortie (voir figure 10).

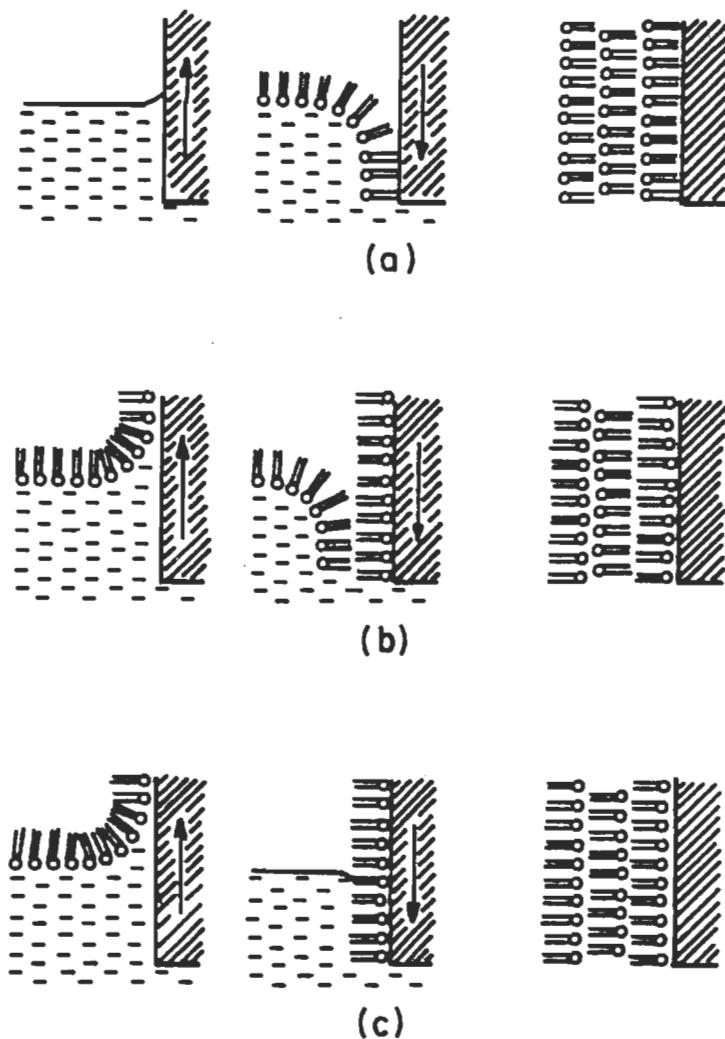


Figure 10. Transfert de films monomoléculaires sur substrat solide (films Langmuir-Blodgett). a) déposition en X; b) déposition en Y et c) déposition en Z.

Pendant le transfert, la pression de surface est maintenue constante par une compression régulière de la barrière mobile, alors que le mouvement régulier de plongée et de sortie de la lamelle est assuré par un moteur. On distingue trois types d'arrangement des molécules sur le substrat: a) la déposition en X, au cours de laquelle les molécules sont transférées seulement lors de l'immersion; b) la déposition en Y, les molécules sont transférées pendant la plongée et à la sortie de la lamelle; c) la déposition en Z, les molécules sont déposées seulement lors de la sortie.

B) La nature des jonctions métal-semiconducteur

La plupart des propriétés (plus particulièrement l'efficacité de conversion) des cellules photovoltaïques dépendent de la nature des jonctions rectifiantes présentes dans ces photopiles. Il existe d'ailleurs, une classification des cellules basée sur la nature des jonctions. On distingue trois classes: a) les cellules à homojonctions qui sont formées des types P et N d'un même semiconducteur; b) les cellules à hétérojonctions P-N, P-P ou N-N, ces jonctions sont formées par deux semiconducteurs différents; c) les cellules Schottky pour lesquelles la jonction rectifiante est formée par un métal et un semiconducteur. Les cellules photovoltaïques à base de pigments de type M₁/Pigment/M₂ (M₁ et M₂ sont des métaux différents) sont du type Schottky. Les

jonctions métal/semiconducteur sont d'une grande importance par le fait qu'elles peuvent être rectifiantes ou ohmiques, dans les deux cas elles sont très utilisées dans la technologie des semiconducteurs. Le principe de formation de ces jonctions est le suivant.

a) Contact rectifiant

Considérons un semiconducteur de type-P et un métal M_1 (voir figure 11). ϕ_s , E_{fs} et N_A sont respectivement le travail de sortie, le niveau de Fermi et la densité des dopants dans le semiconducteur tandis que ϕ_{M_1} et E_{fM_1} sont le travail de sortie et le niveau de Fermi du métal. A noter que le travail de sortie est l'énergie nécessaire pour arracher un électron du semiconducteur (ou du métal) et l'amener dans le vide.

A partir de la figure 11a, nous notons que $\phi_{M_1} < \phi_s$, autrement dit le niveau de Fermi des électrons est plus élevé dans le métal que dans le semiconducteur. En considérant le niveau de Fermi comme le potentiel chimique des électrons, il existe une différence entre le potentiel chimique des électrons du métal et celui des électrons du semiconducteur. Lorsqu'on met en contact le métal et le semiconducteur (en absence d'effet des états de surface), il y a un échange d'électrons et de trous jusqu'à ce que le potentiel chimique des électrons soit le même dans le métal et dans le semiconducteur. Nous avons ainsi une situation d'équilibre où le

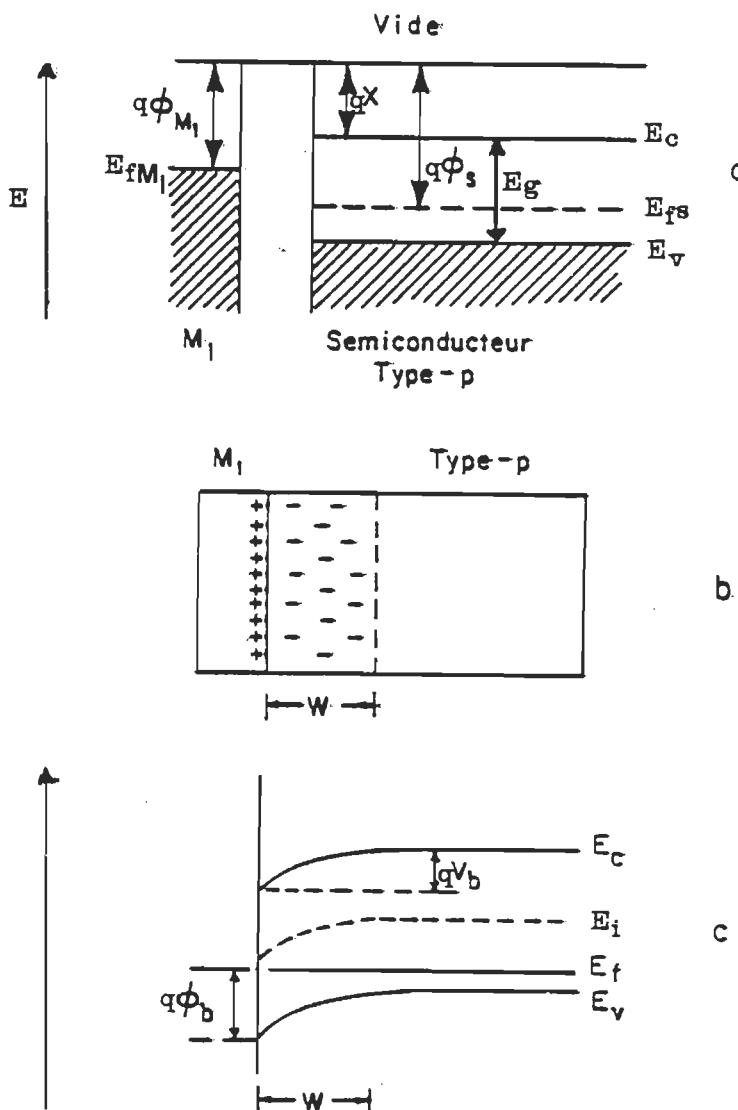


Figure 11. Diagramme d'énergie d'une jonction de Schottky. a) Avant le contact; b) région de charge d'espace dans le semiconducteur (après le contact) et c) forme des niveaux d'énergie dans la zone de désertion.

niveau de Fermi, E_f , est le même dans les deux matériaux. Étant donné que $\phi_{M_1} < \phi_s$, au contact, des électrons quittent la surface du métal pour se diriger vers le semiconducteur. A l'équilibre, il apparaît des charges positives sur la surface du métal et des charges négatives dans le semiconducteur. Les charges négatives fixes seront localisées dans la zone qui s'étend de la surface du métal ($x = 0$) à une distance $x = W$ dans le semiconducteur. Cette zone, dont la largeur est W , s'appelle zone d'espace de charges ou zone de désertion par le fait qu'il n'y a que des ions fixes, et aucun porteurs libres dans cette zone (figure 11b). L'apparition des charges engendre un champ électrique qui se situe entièrement dans le semiconducteur. L'amplitude de ce champ en fonction de la distance est donnée par la relation de Poisson¹⁷: $d\zeta/dx = \rho/\epsilon_s$, où ζ est le champ électrique, x , la distance à partir de la surface du métal, ρ , la densité des charges ($\rho = -qN_A$), et ϵ_s , la constante diélectrique. Par intégration, nous obtenons l'expression suivante:

$$\zeta(x) = \frac{-qN_A x}{\epsilon_s} + C \quad (6)$$

où C est la constante d'intégration. Nous pouvons déterminer cette constante en considérant que le champ est nul à $x = W$, c'est-à-dire qu'au delà de W , l'intérieur du semiconducteur est neutre sans potentiel appliqué.

$$\zeta(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x = W$$

d'où

$$C = qN_A W / \varepsilon_s \quad (7)$$

$$\zeta(x) = \frac{qN_A}{\varepsilon_s} (W - x) \quad (8)$$

le maximum du champ électrique se situe à la surface du métal, c'est-à-dire à $x = 0$.

$$\zeta_{\max} = q \frac{N_A}{\varepsilon_s} W \quad (9)$$

Pour déterminer la forme des bandes de conduction et de valence (E_C et E_V) dans la zone de désertion, on utilise la relation qui existe entre l'énergie potentielle des électrons E_i (ou niveau de Fermi intrinsèque) et le champ ζ . Cette relation est exprimée par $\zeta dx = (1/q) dE_i$. L'intégration de la distribution du champ électrique donne l'énergie E_i en fonction de la distance. Si nous considérons que E_i est toujours située à égale distance entre E_C et E_V , cela implique que, ces niveaux suivent la variation de E_i en fonction de la distance. Ainsi, la forme de E_C et E_V par rapport à E_i dans la zone de désertion est une courbure de ces niveaux vers le bas (voir fig. 11c). Suivant cette figure, la courbure de bande V_b est appelée potentiel de diffusion ou potentiel de jonction, elle est égale à la différence

des travaux de sortie du métal et du semiconducteur ($V_b = |\phi_{M_1} - \phi_s|$). Elle constitue la barrière que l'électron doit surmonter pour aller du métal au semiconducteur. ϕ_b est la barrière de Schottky, elle représente l'énergie nécessaire à un trou situé au niveau de Fermi du métal pour se diriger vers la bande de valence du semiconducteur. Elle est définie par la relation:

$$\phi_b = \frac{1}{q} E_g - (\phi_{M_1} - \chi) \quad (10)$$

où χ est l'affinité électronique du semiconducteur et E_g , la largeur de la bande interdite.

Dans les conditions d'équilibre (voir figure 12a), le courant total qui circule dans la jonction est nul. Si nous appliquons une tension (V_{app}) à la jonction de façon à relier le métal à la borne négative et le semiconducteur à la borne positive de la source de tension, le potentiel de jonction diminuera à ($V_b - V_{app}$). Quant à la largeur de la zone de désertion W et la courbure des niveaux d'énergie E_c et E_v , elles diminueront aussi par rapport à l'équilibre. Un important courant circule alors dans la jonction, à cause du passage des électrons du métal au semiconducteur (voir figure 12b); on dit que la jonction est polarisée en direct ("forward bias"). Si nous inversons la polarisation, le potentiel de jonction augmentera ($V_b + V_{app}$), la courbure des niveaux E_c et E_v , ainsi que la largeur de la zone de

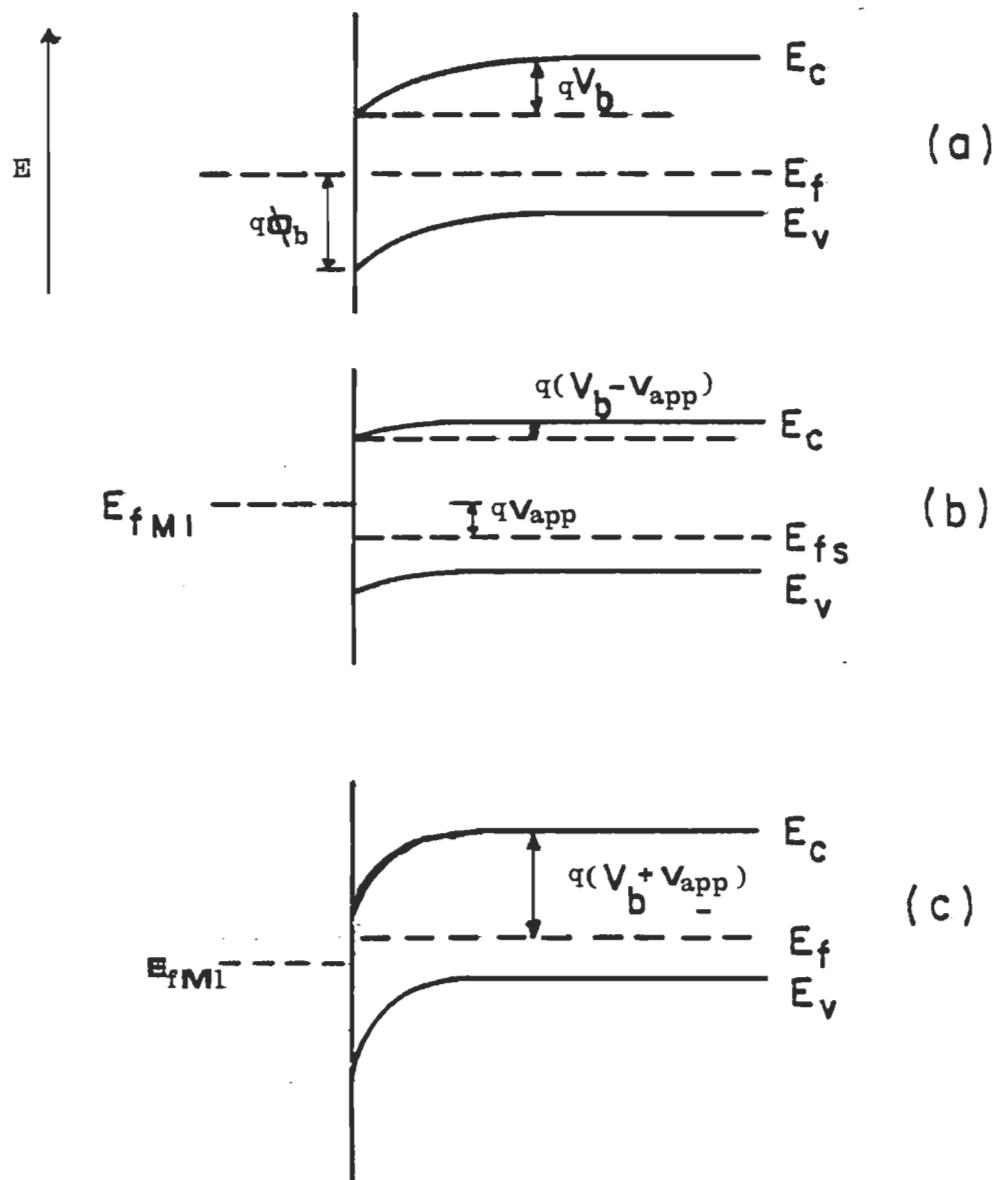


Figure 12. Jonction de Schottky. a) à l'équilibre; b) sous polarisation directe et c) sous polarisation inverse.

désertion augmenteront (voir figure 12c). Le courant qui circule dans la jonction est très faible à cause de la hauteur de la barrière; on dit que la jonction est polarisée en inverse ("reverse bias"). Nous pouvons noter que, dans ces jonctions, la circulation du courant dépend du sens de la polarisation, elles sont dites jonctions rectifiantes de type Schottky.

En polarisation directe, le mécanisme de conduction à travers ces jonctions est décrit par la théorie de l'émission thermoionique¹⁷ selon laquelle la relation entre le courant, I , et la tension appliquée, V , est donnée par l'équation suivante:

$$I = I_0 [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (11)$$

où I_0 est le courant de saturation, n , le facteur d'idéalité, k , la constante de Boltzman et T , la température (K).

b) Contact ohmique

Lorsque le semiconducteur est mis en contact avec un métal M_2 dont le travail de sortie est plus grand que celui du semiconducteur ($\phi_{M_2} > \phi_s$), alors c'est le semiconducteur qui donne des électrons au métal jusqu'à égalisation du niveau de Fermi du métal à celui du semiconducteur. Le champ électrique, engendré par les

charges créées, est confiné à l'interface, il ne s'étend pas dans le semiconducteur (voir figure 13). De telles jonctions ne sont pas rectifiantes c'est-à-dire que, quelle que soit la direction de la tension appliquée, le courant circule dans la jonction. La conduction y est régie par la loi d'Ohm, et la jonction est appelée jonction ohmique.

Si nous mettons le semiconducteur entre le métal M_1 d'un côté et le métal M_2 de l'autre côté, à cause de la différence des potentiels chimiques des électrons, il y aura échange d'électrons entre les trois composantes jusqu'à ce que le niveau de Fermi soit le même dans les trois matériaux. A l'équilibre, il se forme un contact rectifiant à l'interface $M_1/\text{semiconducteur}$ et un contact ohmique à l'interface $\text{semiconducteur}/M_2$ (voir figure 14). En éclairant le dispositif du côté de M_1 , la lumière absorbée par le semiconducteur crée des paires électron-trou dans la zone de désertion. Le champ électrique existant dans cette zone sépare les paires en porteurs de charge libres. Les électrons vont vers le métal M_1 et les trous, vers l'intérieur du semiconducteur. Si nous effectuons un court circuit entre M_1 et M_2 , les porteurs de charges, photogénérés et séparés dans la zone d'espace de charge, circuleront dans le circuit extérieur donnant ainsi du courant photovoltaïque. L'effet photovoltaïque observé est dû à la barrière de Schottky.

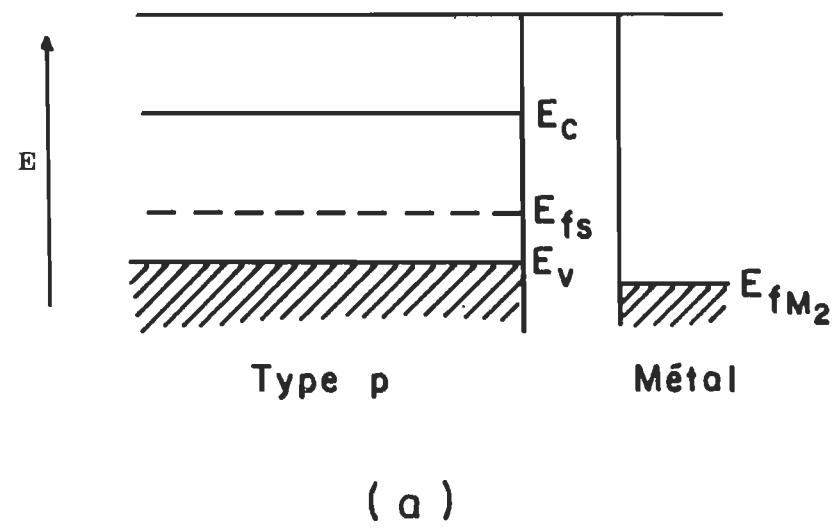
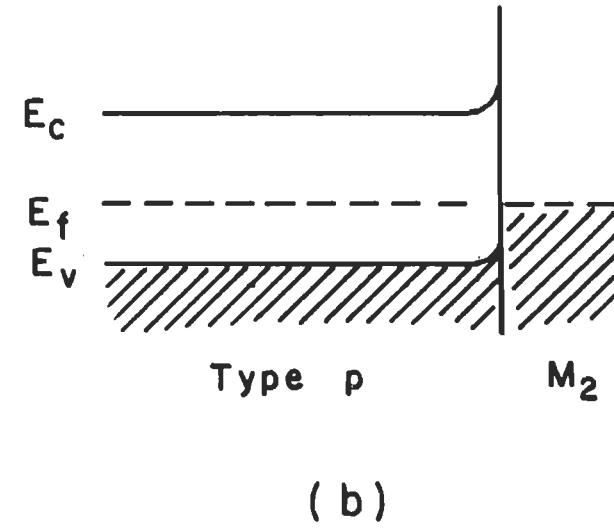


Figure 13. Diagramme d'énergie d'une jonction ohmique. a) avant le contact et b) après le contact.



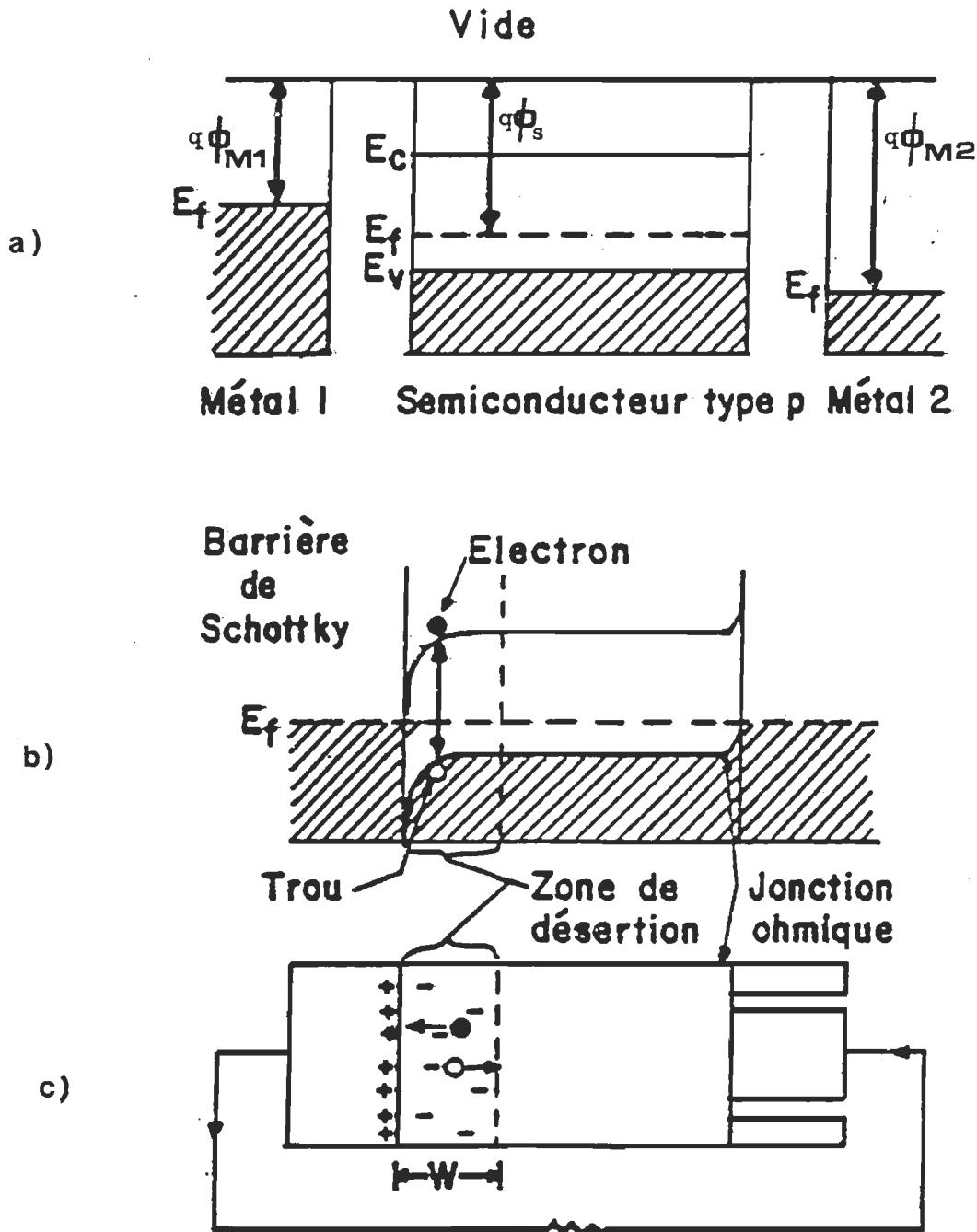


Figure 14. Diagramme d'énergie d'une cellule solaire de Schottky
a) avant le contact; b) séparation de la paire électron-trou et c) cellule en court-circuit.

Lorsque nous avons un semiconducteur de type-N, les conditions nécessaires à la formation des contacts rectifiants et ohmiques sont contraires à celles du semiconducteur de type-P.

c) Mesure de capacité

Dans le cas d'un semiconducteur de type-P, lors de la formation de la jonction rectifiante, le métal donne des électrons au semiconducteur, et ce dernier donne des trous au métal. A l'équilibre, il apparaît une couche de charges positives à la surface du métal et des accepteurs ionisés dans le semiconducteur. Ainsi, à la jonction, nous avons des couches de charges de signes opposés pouvant être assimilées à un condensateur dont la capacité, C, est donnée par la relation suivante:

$$C = \frac{\epsilon_s \cdot S}{W} \quad (12)$$

S est la surface de la jonction.

La largeur de la zone de désertion, W, est donnée par l'équation suivante¹⁸:

$$W = [2 \epsilon_s V_b / q N_A]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Lorsqu'on applique une tension à la jonction, suivant que nous soyons en polarisation directe ou inverse ($V_b - V_{app}$ ou $V_b + V_{app}$), la largeur ainsi que la capacité de jonction varient en fonction de la tension appliquée, et l'expression de la capacité devient (en polarisation inverse):

$$C = [q\epsilon_s N_A / 2 (V_b + V_{app})]^{1/2} \cdot S \quad (14)$$

En réarrangeant l'équation, nous obtenons

$$1/C^2 = 2 (V_b + V_{app}) / q \epsilon_s N_A S^2 \quad (15)$$

Les paramètres ont déjà été définis (voir ci-haut).

En portant en graphique $1/C^2$ en fonction de V_{app} , on obtient une droite dont la valeur de la pente permet de déterminer N_A tandis que la valeur de V_b est donnée par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

C) Le principe d'adaptation d'impédance

La méthode est souvent utilisée pour tracer les courbes de photocourant, I_{ph} , en fonction du photovoltage, V_{ph} . A partir de ces courbes, on peut déduire le maximum de puissance électrique (P_{max}),

le facteur de forme (FF), et l'efficacité de conversion ($\eta\%$). Le principe de la méthode est décrit comme suit: la puissance de sortie, $I_{ph} \cdot V_{ph}$, d'un dispositif électrique dépend souvent du courant I qui circule dans le circuit externe et de la chute de tension V à travers ce circuit extérieur. Par exemple, une photopile, dont la tension à circuit ouvert est V_{co} et la résistance interne est R_s , produit un courant $I = (V_{co} - V)/R_s$; nous avons ainsi $I_{cc} = V_{co}/R_s$. La puissance de sortie P est donnée par l'expression:

$$P = IV = V (V_{co} - V)/(V_{co}/I_{cc}) = V I_{cc} \times (V_{co} - V)/V_{co} \quad (16)$$

$$P = I_{cc} \times [V - (V^2/V_{co})] \quad (17)$$

Au maximum de puissance, $\frac{dP}{dV} = 0$.

Après dérivation, la tension au maximum de puissance, $V_{ph(max)}$, est donnée par l'expression suivante:

$$V_{ph(max)} = V_{co}/2 \quad (18)$$

et le photocourant au maximum de puissance, $I_{ph(max)}$, est donné par l'expression:

$$I_{ph(max)} = I_{cc}/2 \quad (19)$$

La courbe I-V résultante est une droite ayant pour origine $I = I_{cc}$ ($V = 0$) et $V = V_{co}$ ($I = 0$), le maximum de puissance se situe au milieu de la droite, la courbe est dite triangulaire. Le facteur de forme, FF, est égal à

$$FF = \frac{I_{ph(max)} \cdot V_{ph(max)}}{I_{cc} \cdot V_{co}} = \frac{1}{4} \quad (20)$$

Dans le cas d'un générateur idéal ou d'un générateur à courant constant, la courbe I-V donne un rectangle (voir figure 15) et le facteur de forme est égal à 1. Les photopiles courantes se situent entre ces deux extrêmes. Le FF est fonction de la résistance série, il indique l'écart entre la forme de la courbe I-V d'une cellule donnée et celle d'un générateur idéal. Si nous portons en graphique la puissance électrique de sortie en fonction de la résistance externe (R_L), la résistance interne R_s de la cellule correspond à la résistance externe au maximum de puissance.

La théorie présentée ici sur les semiconducteurs, avec les concepts de bandes de conduction et de valence, s'applique plus aisément aux semiconducteurs inorganiques qu'aux organiques. L'explication de ce fait est d'ordre structurel. En général, les spectres d'absorption des semiconducteurs inorganiques changent avec la taille des cristaux, une des conséquences de cela est un élargissement des bandes de conduction et de valence. Dans le cas de plusieurs semiconducteurs organiques les spectres d'absorption des molécules individuelles diffèrent peu de ceux

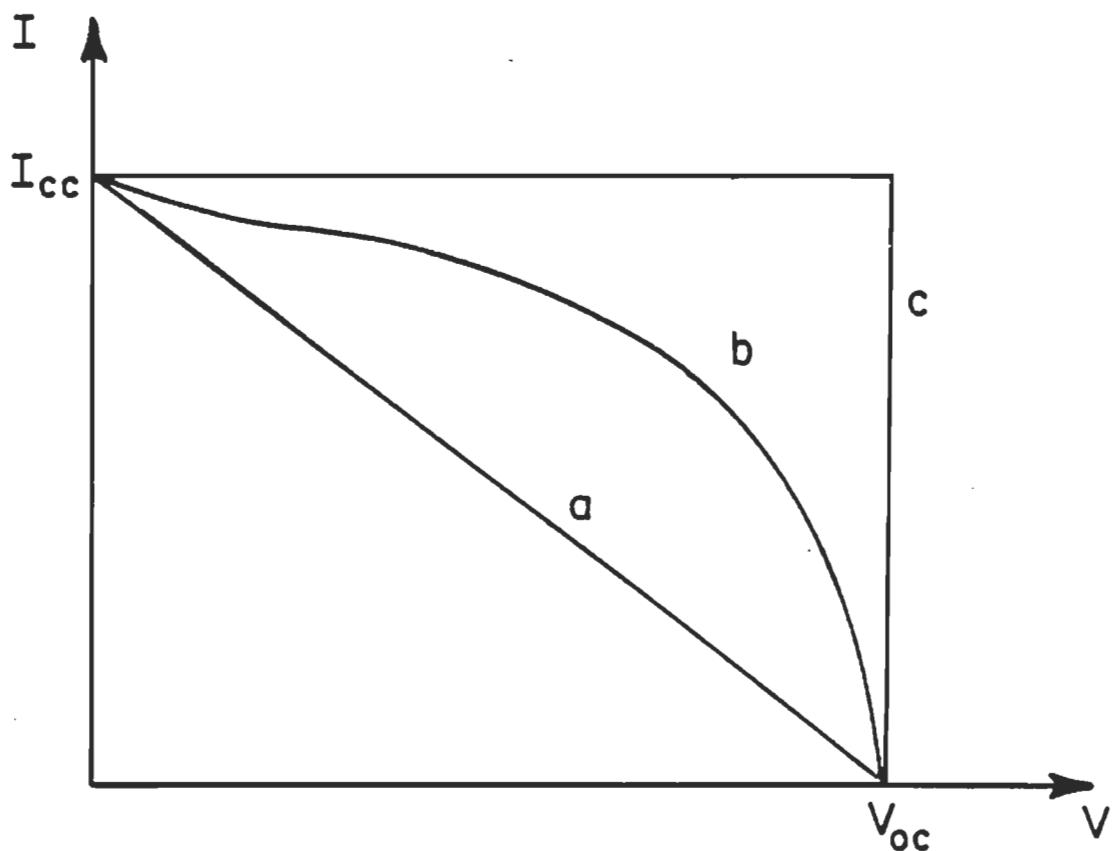


Figure 15. Courbes du photocourant en fonction de la tension.
a) grande résistance série; b) petite résistance série
et c) cas idéal (R_s nulle).

des cristaux moléculaires parce que les énergies d'interaction entre les molécules sont faibles. Il résulte de cette restriction structurelle des bandes de conduction très étroites sinon inexistantes. Par conséquent les mécanismes de génération et de mouvement des porteurs de charge peuvent être différents dans les deux classes de semiconducteurs. Cependant malgré cette différence de structure, plusieurs composés organiques ont des propriétés semiconductrices montrant ainsi que la semi-conductivité n'est pas nécessairement accompagnée d'un grand changement spectral. Très souvent (même si ce n'est pas adéquat), le modèle de bande est utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus avec les semiconducteurs organiques.

CHAPITRE IV

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

A) Historique

L'organisation des caroténoïdes dans les membranes biologiques n'est pas clairement établie. Dans le cas particulier des membranes de thylacoïde¹⁹, les caroténoïdes semblent distribués de façon hétérogène, même si on les trouve associés plus ou moins spécifiquement à certains types de complexes chlorophylle-protéine.

De nombreux travaux ont été publiés sur l'organisation des caroténoïdes au sein de différents modèles de systèmes membranaires ou de monocouches. Parmi ces travaux, on peut citer entre autre celui de Leblanc et Orger (1972)²⁰ sur les films de β -carotène à l'interface air-eau. Ils ont noté que la β -carotène forme un film très instable, et qu'il est nécessaire de comprimer de façon continue pour mesurer ses propriétés interfaciales. Afin de préciser l'orientation des xanthophylles à doubles têtes polaires à l'interface air-eau, Chifu et col.²¹ ont proposé une corrélation entre la géométrie moléculaire de certaines xanthophylles et le comportement de leur monocouche à l'interface air-eau. En se basant sur leur modèle, les molécules s'orientent à

l'interface de façon à avoir une tête polaire dans l'eau et l'autre dans l'air. Les travaux de Sielewiesuk et Leblanc²² sur l'astaxanthine et la canthaxanthine montrent que ces xanthophylles se cristallisent très facilement à l'interface air-eau, par conséquent les films de xanthophylles formés à la surface de l'eau ne sont pas des films monomoléculaires. De façon générale, une analyse des données sur les caroténoïdes à l'interface air-eau montre une certaine diversité qui rend difficile la modélisation du comportement de ces molécules sur la surface de l'eau.

Il existe cependant, plusieurs études spectroscopiques qui ont comme objectif de comprendre l'organisation des caroténoïdes en regard de leur orientation et des agrégats qu'ils forment, suivant la nature hydrophile ou hydrophobe du milieu où ils se trouvent. Parmi ces études, citons celle de Lejeune et Tric (1972)²³ sur certains caroténoïdes aldéhydiques n'ayant qu'un seul noyau ionone. Elles ont noté que les spectres d'absorption électronique de monocouches de ces caroténoïdes prélevées sur des lamelles de verre présentent un déplacement vers le bleu par rapport aux spectres en solution. Les auteurs ont interprété ce déplacement spectral par la théorie des excitons (dont le principe est expliqué plus loin dans le présent chapitre). En 1978, Yamamoto et Bangham²⁴ ont noté aussi que le spectre d'absorption de la zéaxanthine incorporée dans des liposomes de dipalmitoyle phosphatidylcholine (DPPC) est déplacé vers le bleu lorsque les liposomes sont à l'état de gel. Cependant, lorsque les liposomes sont à l'état de

cristal liquide, le spectre ressemble à celui du xanthophylle dans un solvant organique. Les auteurs suggèrent que le déplacement spectral est lié à un changement de conformation de la zéaxanthine lorsque les liposomes passent de l'état de cristal liquide à l'état de gel. En 1979, à l'aide des techniques spectroscopiques d'absorption électronique et de résonance Raman, Mendelsohn et Holten²⁵ ont montré que le déplacement spectral de la zéaxanthine incorporée dans les liposomes est dû à l'agrégation et désagrégation du xanthophylle lorsque les liposomes passent de l'état de gel à l'état de cristal liquide. Comme Lejeune et Tric²³, les auteurs interprètent leurs résultats en terme d'interaction entre chromophores.

L'organisation des xanthophylles dans les solvants mixtes contenant de l'eau a aussi été largement étudiée^{26,27}. Généralement, on note un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption du xanthophylle lorsque celui-ci est dissous dans un solvant mixte à grand pourcentage d'eau. Le déplacement est attribué à la formation d'agrégat.

B) Résultats

a) Isotherme de pression de surface de la canthaxanthine

L'isotherme de pression de surface-air moléculaire (π -A) de la Cantha (figure 16) montre un plateau à environ 3 mN/m. Dans

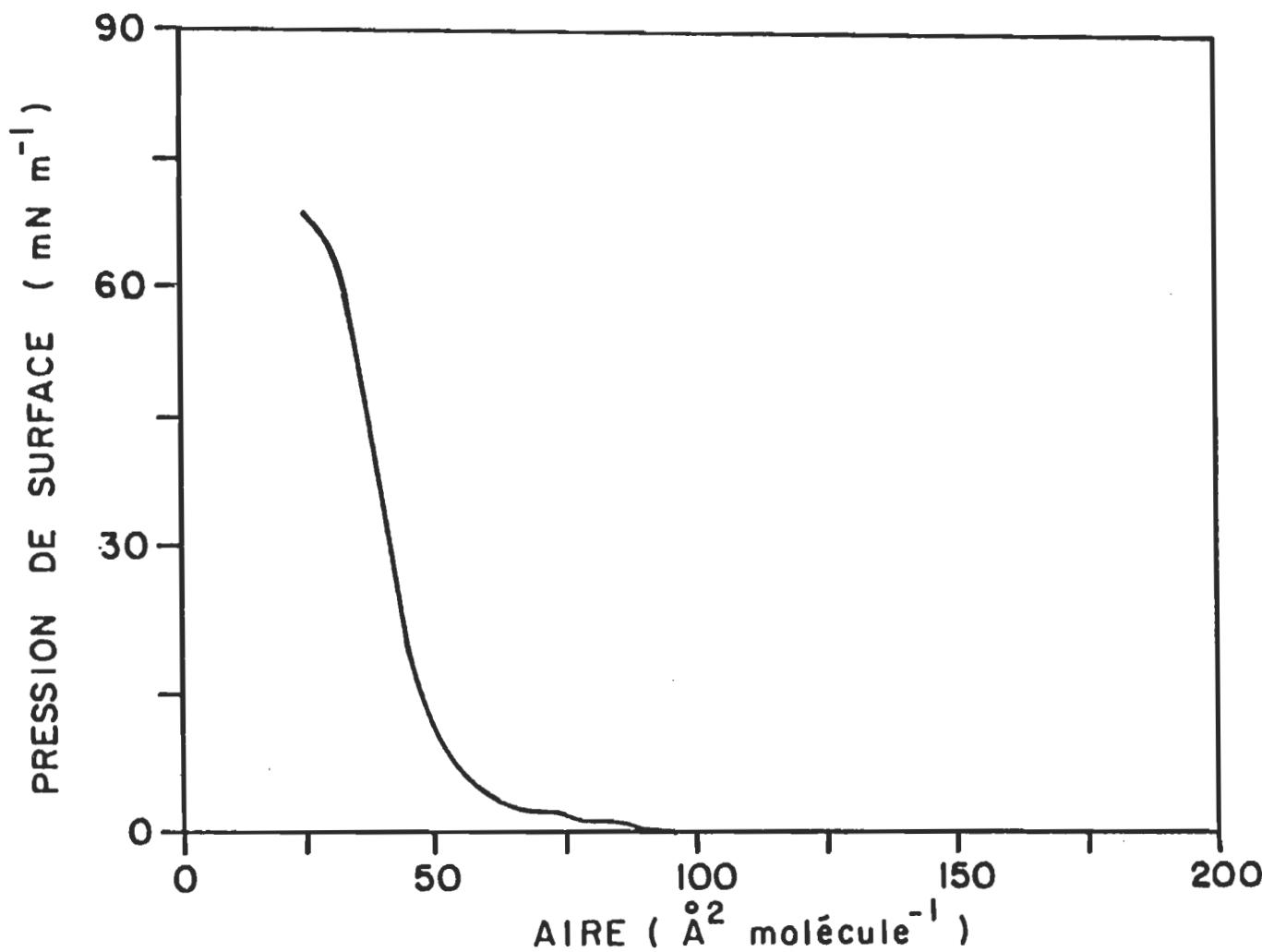


Figure 16. Isotherme de pression de surface de la canthaxanthine. Sous-phase aqueuse avec tampon phosphate à pH 8,5. Température 19 ± 1°C.

certaines conditions expérimentales telles que la vitesse de compression et l'aire moléculaire initiale, la forme de la courbe est reproductible sur plusieurs échantillons, soit $\pm 5 \text{ \AA}^2$ de la courbe moyenne. Nous avons observé une très grande instabilité de la monocouche sous des pressions de surface supérieures à 3 mN/m. Cette instabilité allait dans le sens d'une diminution graduelle de l'aire moléculaire sous des pressions de surface constantes. Des instabilités de ce genre avaient été rapportées par d'autres auteurs^{20,22}.

Nous avons noté que la Cantha s'agrège très facilement au contact de l'eau lorsque la distance entre les molécules est suffisamment petite. Effectivement, lors de l'augmentation de la pression de surface, les molécules s'agrègent et forment des îlots de cristaux qui sont visibles à l'oeil nu. Cette agrégation (ou cristallisation) a une certaine conséquence sur l'analyse des isothermes π -A, dans le sens que nous n'avons plus la certitude d'avoir un film monomoléculaire à l'interface air-eau. De ce fait, il résulte une difficulté d'interprétation des données analytiques de ces courbes.

En regard de cette difficulté, nous n'avons pas exploré de façon approfondie la voie analytique des isothermes π -A. Cet aspect du travail a été effectué par le professeur Sielewiesuk lors d'un séjour d'une année dans notre équipe de recherche. Ses

résultats expérimentaux seront soumis pour publication dans le périodique "Journal of Colloid and Interface Science". Quant à notre travail, nous l'avons orienté vers la spectroscopie d'absorption. Notre intérêt se situait au niveau de l'organisation des molécules au sein des agrégats que la Cantha forme suivant les milieux où elle se trouve, c'est-à-dire en solution ou sous forme de films Langmuir-Blodgett sur substrat solide.

Pour mieux comparer les spectres d'absorption obtenus, nous avons dû ajuster les absorbances parce que les échelles d'absorbance ne sont pas les mêmes pour les différents spectres. Les facteurs de correction utilisés sont indiqués dans les légendes des figures.

b) Les films Langmuir-Blodgett

Bien que la Cantha ne forme pas de film monomoléculaire en tant que tel, à cause de son agrégation à la surface de l'eau, nous avons noté qu'il est possible de transférer le film formé de la surface de l'eau sur un substrat solide avec un rapport de déposition qui varie suivant les conditions expérimentales. Cette variation sera précisée dans ce qui suit. Même si nous n'avons pas de film à l'état monomoléculaire tel que défini conventionnellement, nous appellerons "monocouches" ou films de Langmuir-Blodgett, les films obtenus par cette technique, et nous appellerons films ceux

obtenus par simple évaporation du solvant. Cette précision permettra d'éviter toute confusion de nomenclature dans la présente étude. Lorsque la surface du substrat solide (la lamelle de verre) est hydrophile, on peut déposer des multicoques mais la déposition se fait pendant la remontée de la lamelle, c'est-à-dire que le transfert se fait selon la déposition en Z (voir figure 10c). Le rapport de déposition (rapport de la surface du bain balayée par la barrière mobile lors de la déposition et la surface de la lamelle recouverte de la monocouche) varie entre 0,8 et 1,3.

Lorsque la surface de la lamelle est hydrophobe, la déposition se fait pendant la plongée et la sortie de la lamelle. Le rapport de déposition se situe dans l'intervalle de 0,8 et 1,3. Cependant, le rapport de déposition lors de la plongée est toujours inférieur à celui calculé lors de la sortie de la lamelle. Dans le cas des monocouches mixtes, par exemple Chl a/Cantha, la déposition est fortement influencée par la Chl a lorsque la fraction molaire de la Cantha diminue, et *vice versa*. Tous les transferts de monocouches sur substrat solide ont été effectués à pH 8,0 avec le tampon phosphate ($10^{-3}M$) comme sous phase.

c) Les spectres d'absorption

1. Solvants organiques

Les spectres d'absorption de la Cantha dissoute dans différents solvants (chloroforme, benzène, acétone et hexane)

sont présentés à la figure 17. Ces spectres ont été enregistrés à température ambiante. Dans tous les cas, on note l'absence de structure fine, les spectres sont constitués d'une large bande dont le maximum (λ_{max}) se situe entre 464 et 482 nm. L'allure générale de la bande d'absorption ne semble pas varier d'un solvant à l'autre. La largeur de bande à mi-hauteur ($\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$) pour les différents solvants est de $4\ 400 \pm 100\ \text{cm}^{-1}$ (voir Table 1). Ces spectres correspondent à l'absorption de la forme monomérique de la Cantha, ils concordent avec les données de la littérature⁷.

Nous avons aussi enregistré le spectre d'absorption de la Cantha dans le benzène à différentes concentrations (de 10^{-6} à $5 \times 10^{-4}\ \text{M}$), le λ_{max} et le $\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$ sont pratiquement indépendants de la concentration.

2. Solvants binaires

Afin d'examiner le rôle que joue la nature de l'environnement sur l'organisation des molécules de Cantha, nous avons dilué des volumes précis ($100\ \mu\text{l}$) de solution acétonique de la Cantha dans des solvants mixtes acétone/eau à différents pourcentages en eau (la même opération a été répétée avec une solution éthanolique diluée dans les mélanges éthanol/eau). Les spectres d'absorption obtenus avec ces solvants mixtes sont donnés à la figure 18. On note que la présence de l'eau

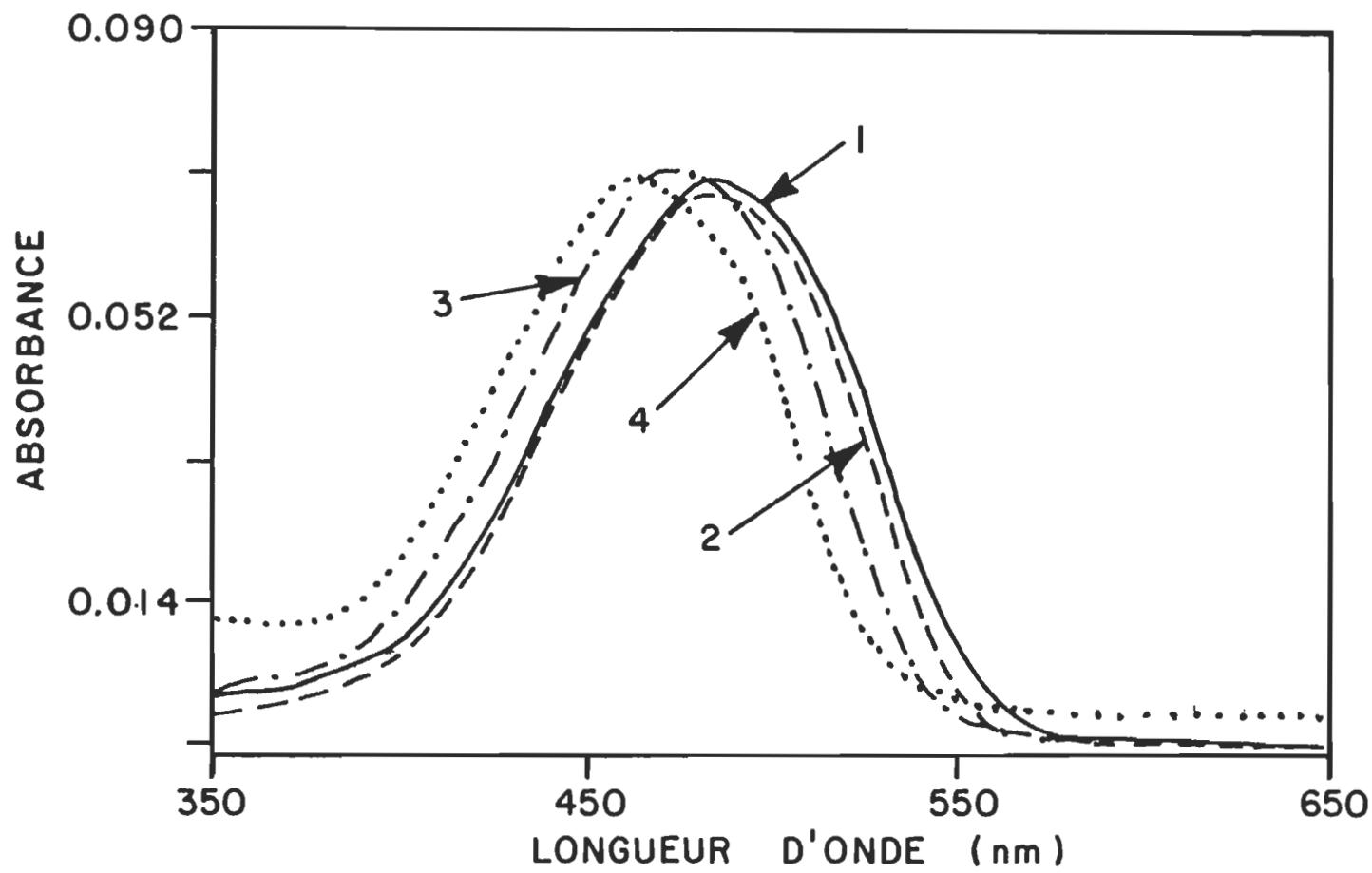


Figure 17. Spectres d'absorption de la canthaxanthine dans différents solvants organiques.
 1) chloroforme $1,2 \times 10^{-6}M$, $\lambda_{\max} = 483$ nm; 2) benzène $5 \times 10^{-6}M$, $\lambda_{\max} = 480$ nm;
 3) acétone $2,3 \times 10^{-6}M$, $\lambda_{\max} = 472$ nm; 4) hexane $1,5 \times 10^{-6}M$, $\lambda_{\max} = 464$ nm. Les spectres 1, 2 et 3 sont respectivement multipliés par: 0,045; 0,075 et 0,6.

TABLE I

Caractéristiques spectrales de la canthaxanthine dans différentes conditions.

	Conditions	Maximum d'absorption λ_{max} (nm)	Largeur de bande à mi-hauteur $\Delta\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}$ (cm $^{-1}$)	Formes
1. Solvants organiques	Benzene [$5 \cdot 10^{-6}$ M]	480 \pm 1	4 335 \pm 100	Monomère
	Chloroforme [$1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ M]	483 \pm 1	4 352 \pm 100	
	Hexane [$1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ M]	464 \pm 1	4 295 \pm 100	
	Acetone [$2 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$ M]	472 \pm 1	4 373 \pm 100	
2. Acetone/eau	(10:90, v/v)	450 \pm 2		Agrégats à dipôles parallèles
3. Monocouches pures déposées à:	20 mN/m	412* \pm 2		Agrégats *dipôles parallèles **dipôles obliques ***dipôles tête-queue
	3 mN/m	412*, 470** 505**, 554***		
4. Monocouches mixtes déposées à 20 mN/m	Cantha:PC (0.10:0.90)	480 \pm 2	5 000 \pm 100	Monomère Agrégats à dipôles parallèles
	Cantha:PC (0.40:0.60)	419 \pm 2		

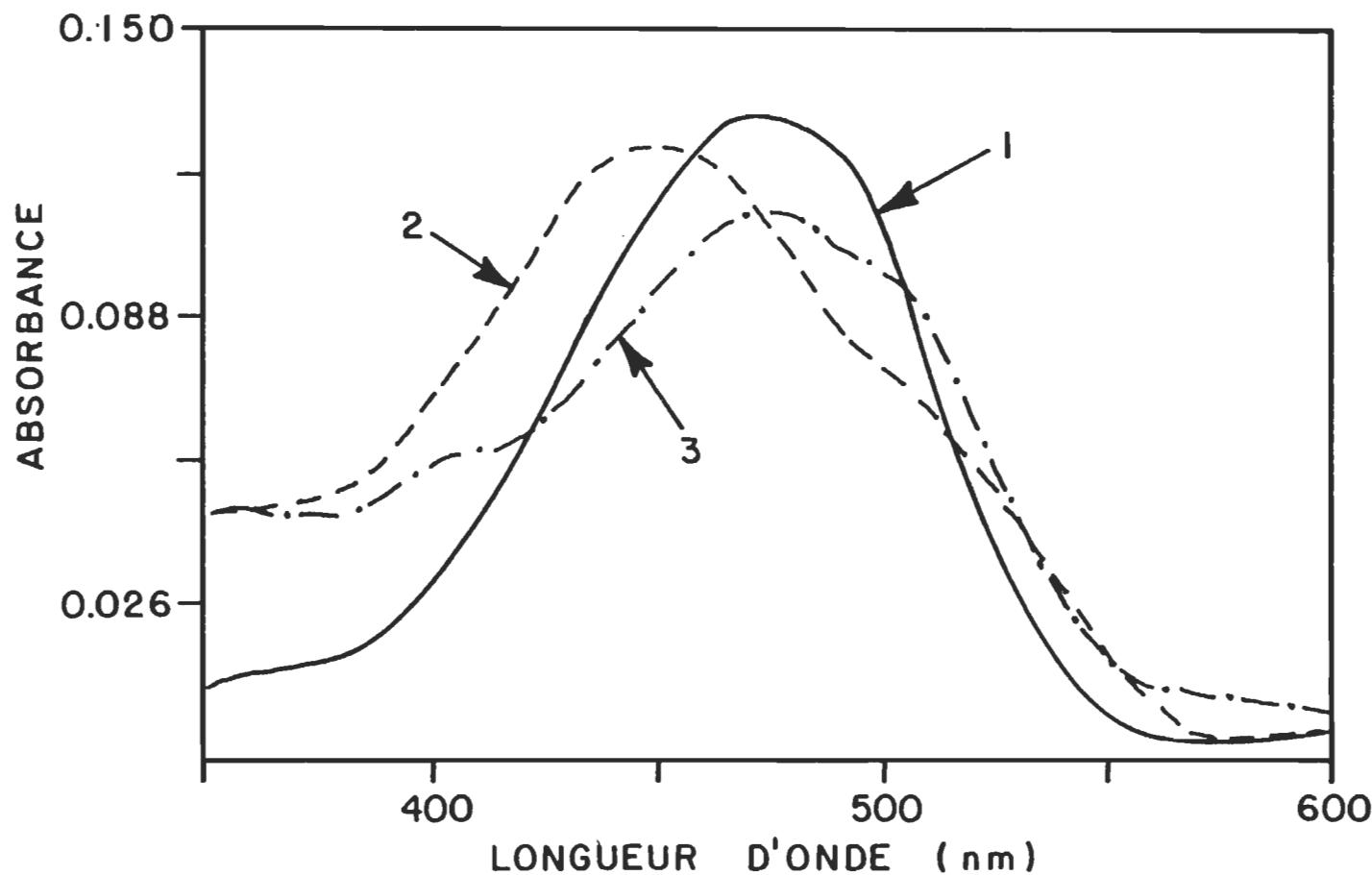


Figure 18a. Spectres d'absorption de la canthaxanthine: 1) dans l'acétone pure, $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$; 2) dans acétone/eau (10:90, v/v), $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$; 3) excès d'acétone ajoutée à (2), $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$. Les spectres 2 et 3 sont respectivement multipliés par 2,8 et 3,8.

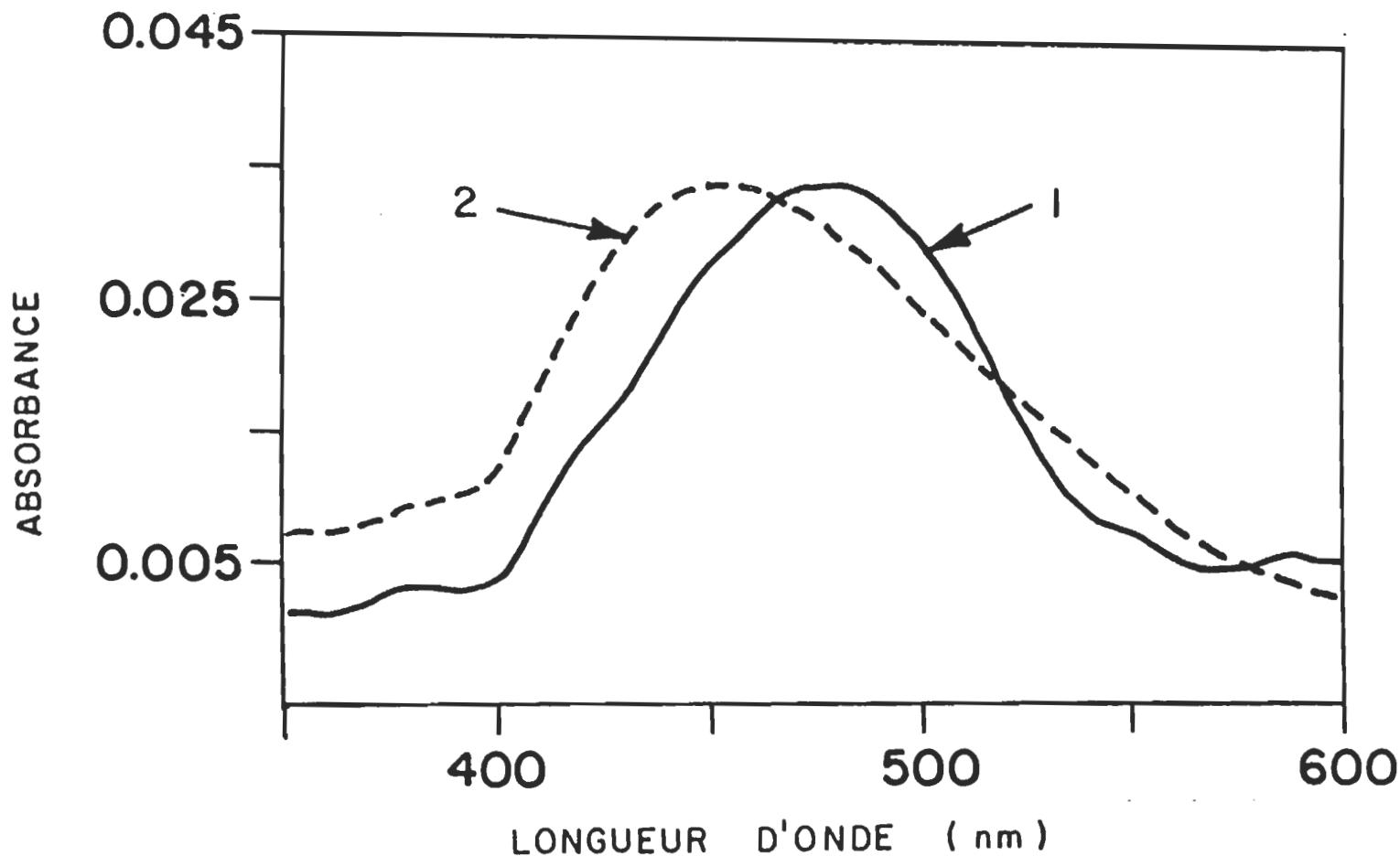


Figure 18b. Spectres d'absorption de la canthaxanthine: 1) dans l'éthanol pur, $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm; 2) dans éthanol/eau (30:70, v/v) $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm. Le spectre 2 est multiplié par 1,3.

provoque un déplacement hypsochromique (vers le bleu) du λ_{max} . Par exemple, on observe par rapport au maximum d'absorption d'une solution acétonique de la Cantha, un déplacement de ~ 30 nm du λ_{max} de la Cantha dans le mélange acétone/eau (10:90, v/v). Cependant, le déplacement du maximum d'absorption est réversible lorsqu'on dilue la solution en ajoutant de l'acétone de façon à augmenter la proportion de ce dernier par rapport à l'eau. Dans cette condition, le λ_{max} se déplace à la position correspondante à celle de la solution acétonique. Nous avons observé des phénomènes semblables avec le solvant binaire éthanol-eau. Ces résultats corroborent ceux obtenus par d'autres auteurs sur l'astaxanthine et la zéaxanthine^{26,27}.

3. Films formés lors de l'évaporation d'un solvant

La figure 19 montre les spectres d'absorption de films obtenus à partir des solutions de Cantha dans le chloroforme. Les films ont été préparés par évaporation d'aliquots de $100 \mu\text{l}$ de solution ($2,8 \times 10^{-6} \text{ M}$) étalés sur des lamelles de quartz ($\sim 4 \text{ cm}^2$ de surface). Les mêmes expériences ont été effectuées avec des concentrations plus élevées (10^{-5} et 10^{-4} M) et aussi avec des solutions de Cantha dans le benzène. Ces deux solvants sont ceux qui ont servi à l'étalement des molécules de Cantha à l'interface air-eau.

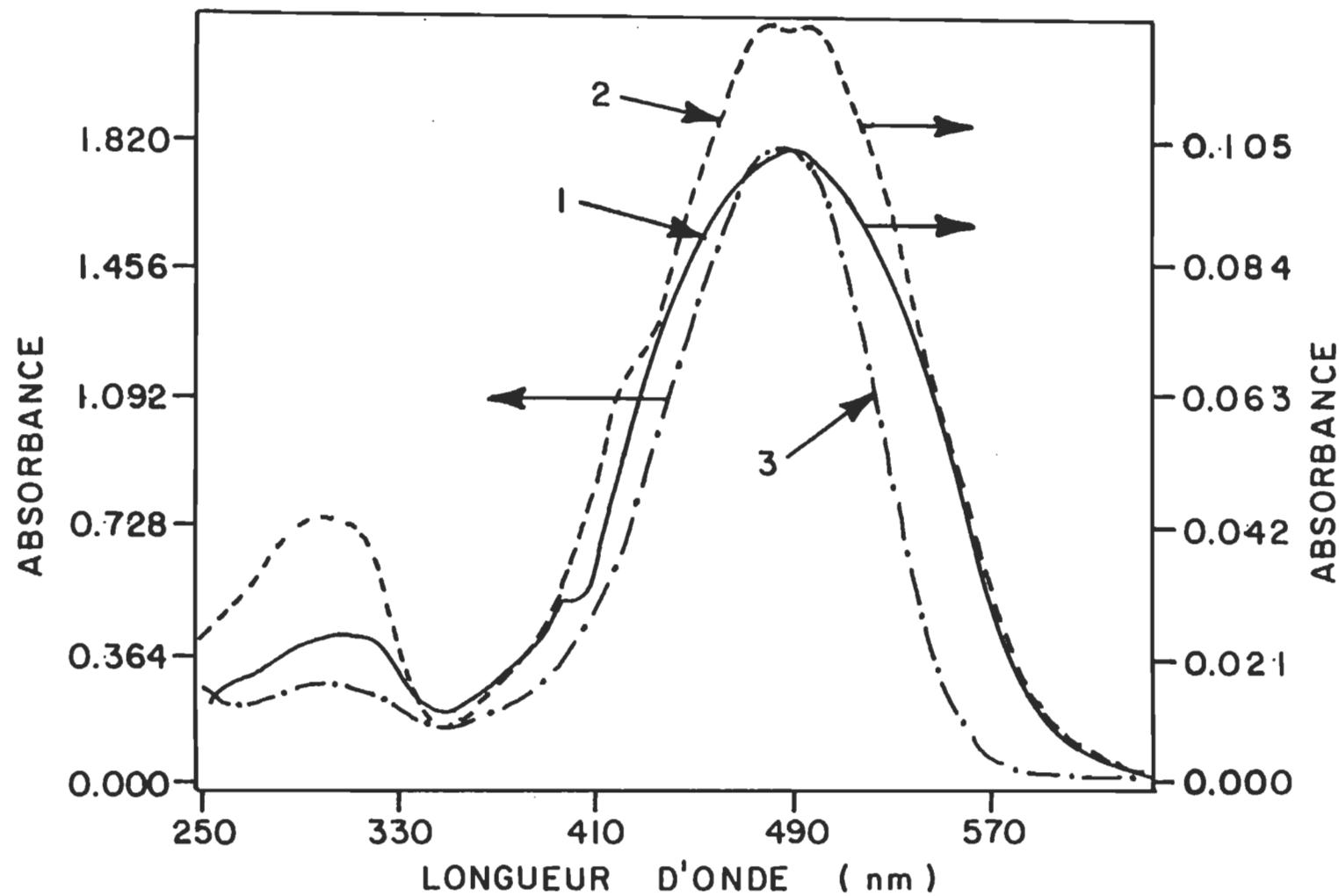


Figure 19. Spectres d'absorption de films de canthaxanthine obtenus par évaporation de chloroforme: 1) bande large, $\lambda_{\max} \sim 485$ nm; 2) bande double, $\lambda_{\max} \sim 475$ et 508 nm; 3) film dissous dans le chloroforme, $\lambda_{\max} = 483$ nm.

La forme des spectres varie d'un film à l'autre, probablement parce qu'il est difficile de reproduire des films uniformes dans lesquels l'arrangement moléculaire serait toujours le même. C'est ainsi que certains films présentent une large bande ($\lambda_{\max} = 488 \pm 5 \text{ nm}$, $\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}} = 5950 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$) alors que d'autres montrent deux maxima à environ 470 et 508 nm. Pour s'assurer que ces différences spectrales ne sont pas dues à une dégradation chimique, les films furent redissous dans le benzène (ou dans le chloroforme suivant le cas), et les spectres d'absorption des solutions résultantes furent comparés à ceux des solutions mères (voir figure 19). On note, en se basant sur la fig. 19, que les λ_{\max} et $\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$ des films dissous correspondent bien à ceux de la solution mère (voir figure 17). Ce résultat suggère qu'il n'y a pas eu de dégradation chimique pendant ou après la formation des films. Il importe de souligner l'absence du déplacement hypsochromique observé dans le cas des solvants binaires.

4. Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine pure

Le spectre d'absorption d'une monocouche de Cantha déposée à 20 mN/m sur une lamelle de quartz hydrophile est présenté à la figure 20 (les monocouches déposées à 40 mN/m donnent des spectres identiques). Le spectre montre un λ_{\max} à

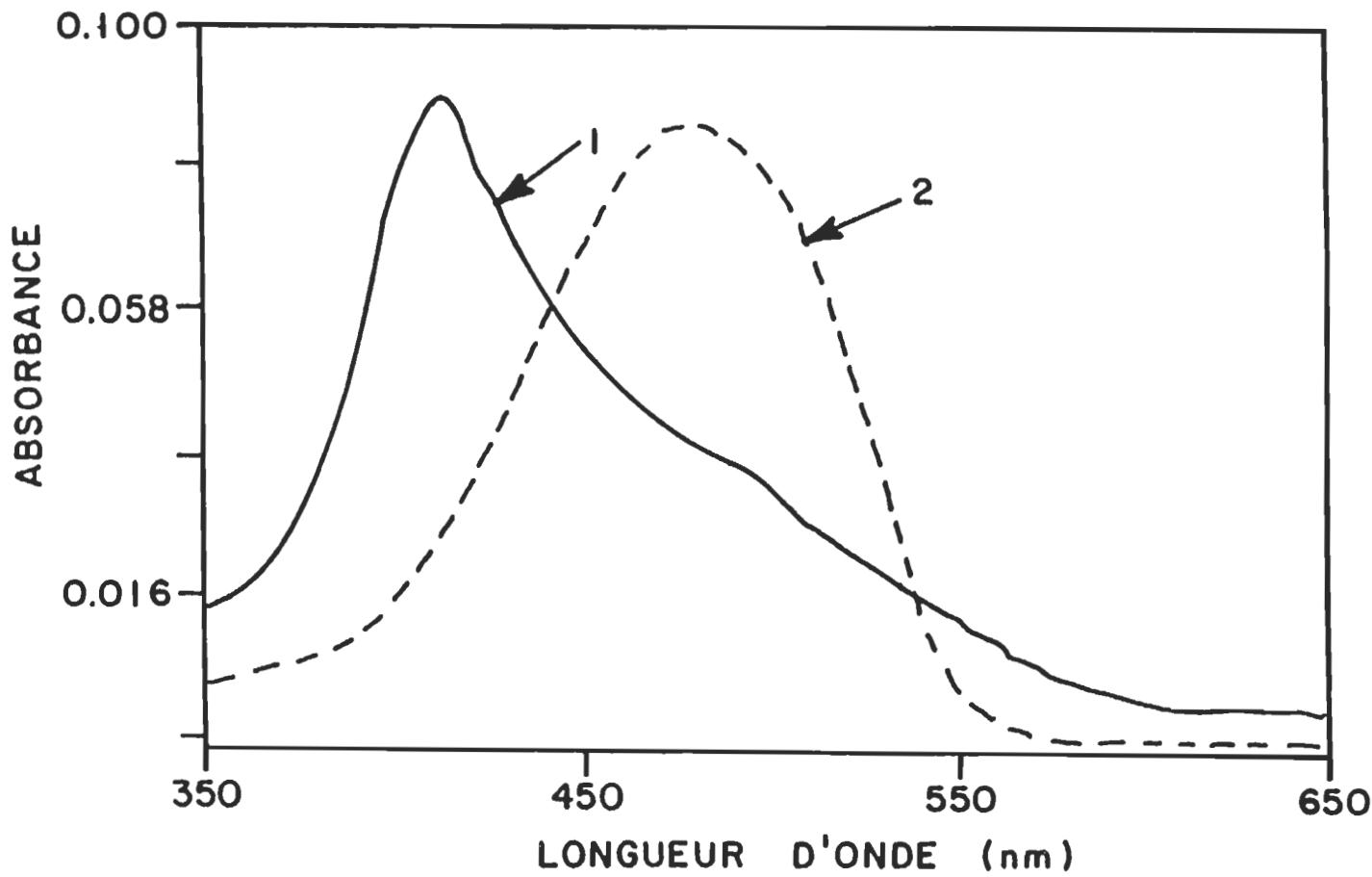


Figure 20. Spectres d'absorption de la canthaxanthine: 1) monocouche déposée à 20 mN/m sur chaque côté d'une lamelle de quartz hydrophile, $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm avec épaulement à 508 nm; 2) monocouche redissoute dans le benzène, $\lambda_{\text{max}} = 480$. Le spectre 2 est multiplié par 0,04.

410 nm et un épaulement à 508 nm. Ce spectre est très différent de ceux obtenus avec les solutions, on observe un déplacement très prononcé vers le bleu (~ 70 nm) comparé au λ_{max} de la solution benzénique. Comme dans le cas des films obtenus par évaporation du solvant, les monocouches furent redissoutes dans le benzène, et les spectres d'absorption des solutions résultantes furent comparés à celui de la solution mère (voir figure 17 et 20). On note que les λ_{max} sont identiques.

Suite à l'enregistrement du spectre d'absorption, plusieurs échantillons de monocouches prélevées sur des lamelles furent mis sous vide à $\sim 10^{-6}$ Torr ($1,33 \times 10^{-5}$ Pa) dans l'obscurité, pendant 24 heures à température ambiante. La figure 21 montre les spectres d'absorption d'une monocouche avant et après la mise sous vide. On remarque que le vide a pour effet de déplacer le spectre vers le rouge, de diminuer l'intensité de la bande à 410 nm et d'augmenter l'absorbance aux grandes longueurs d'onde. Nous avons aussi observé des effets semblables lorsque la monocouche est chauffée à 50°C pendant 1 heure (voir figure 22).

5. Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine en mélange

Les figures 23 et 24 montrent les spectres d'absorption des monocouches mixtes de Cantha/phosphatidylcholine (PC) et Cantha/Chl a, déposées à 20 mN/m. Pour un rapport de fraction

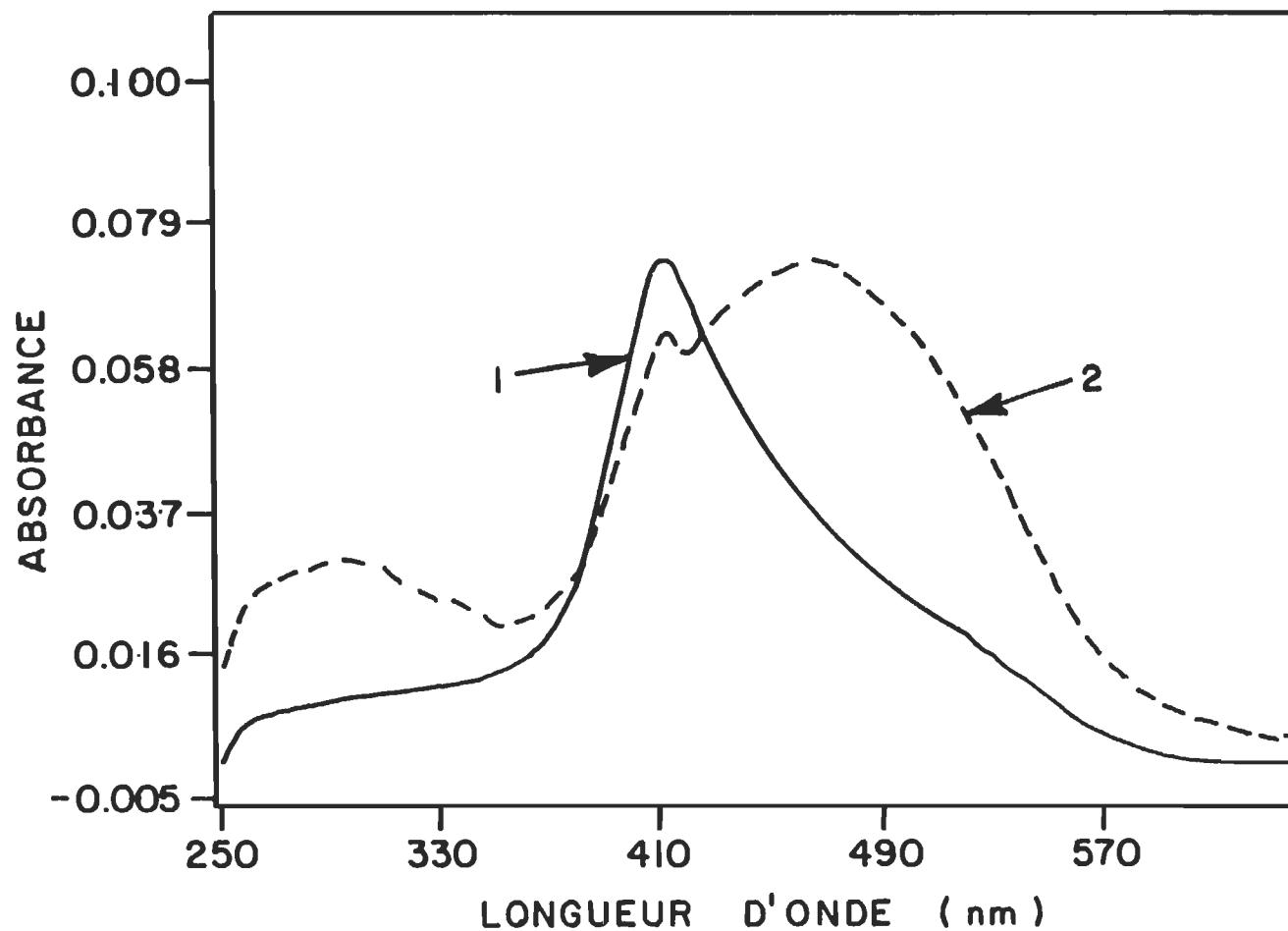


Figure 21. Effet du vide sur le spectre d'absorption de la canthaxanthine. 1) monocouche déposée à 20 mN/m avant mise sous vide, $\lambda_{\max} = 410$ nm; 2) monocouche mise sous vide (1.33×10^{-5} Pa) pendant 24 heures, $\lambda_{\max} = 410$ et 464 nm. Le spectre 2 est multiplié par 1,6.

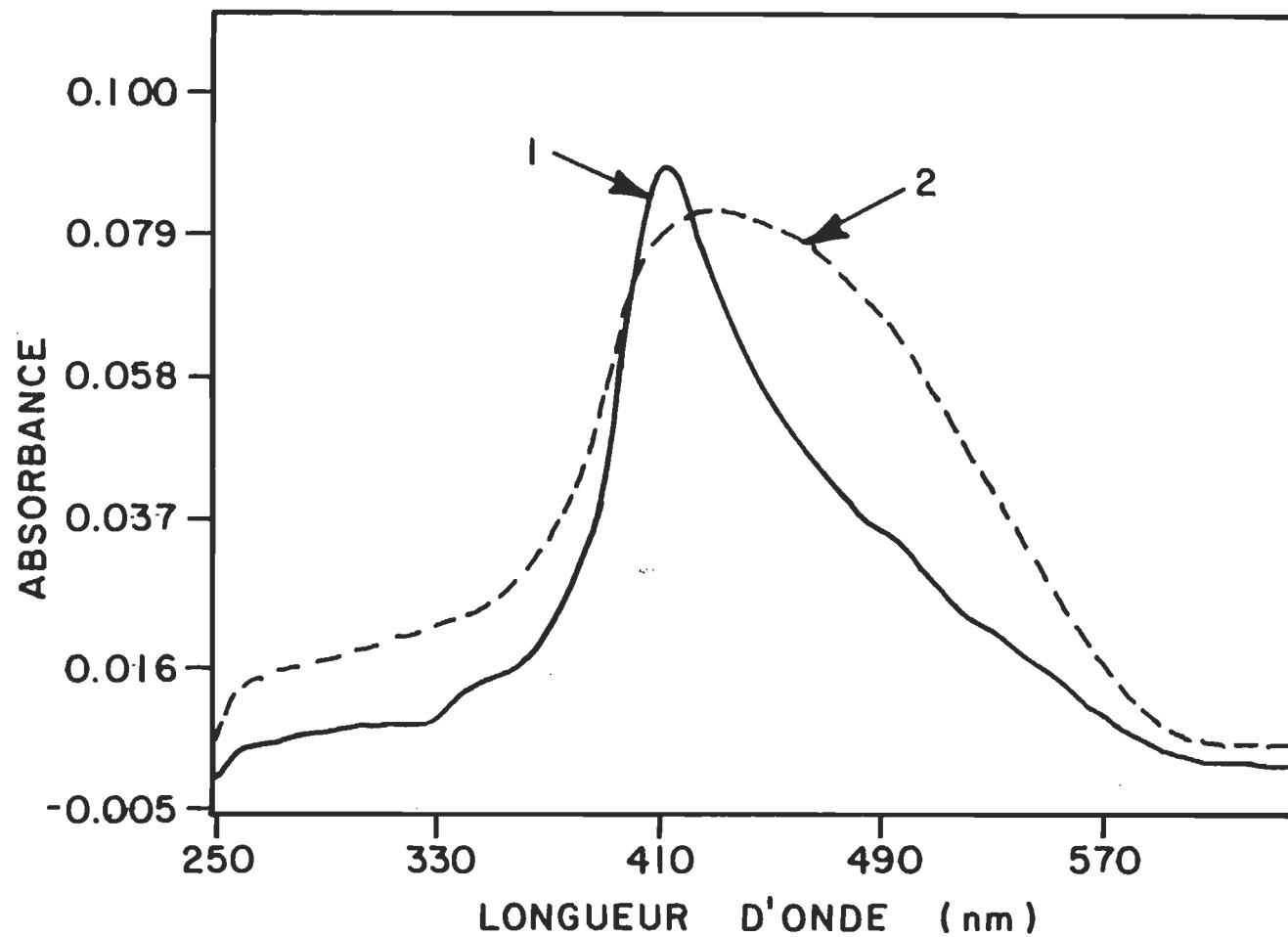


Figure 22. Effet de la température sur le spectre d'absorption de la canthaxanthine.
 1) monocouche déposée à 20 mN/m, avant chauffage, $\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$; 2) monocouche chauffée à 50°C pendant une heure, $\lambda_{\max} = 431 \text{ nm}$. Le spectre 2 est multiplié par 1,6.

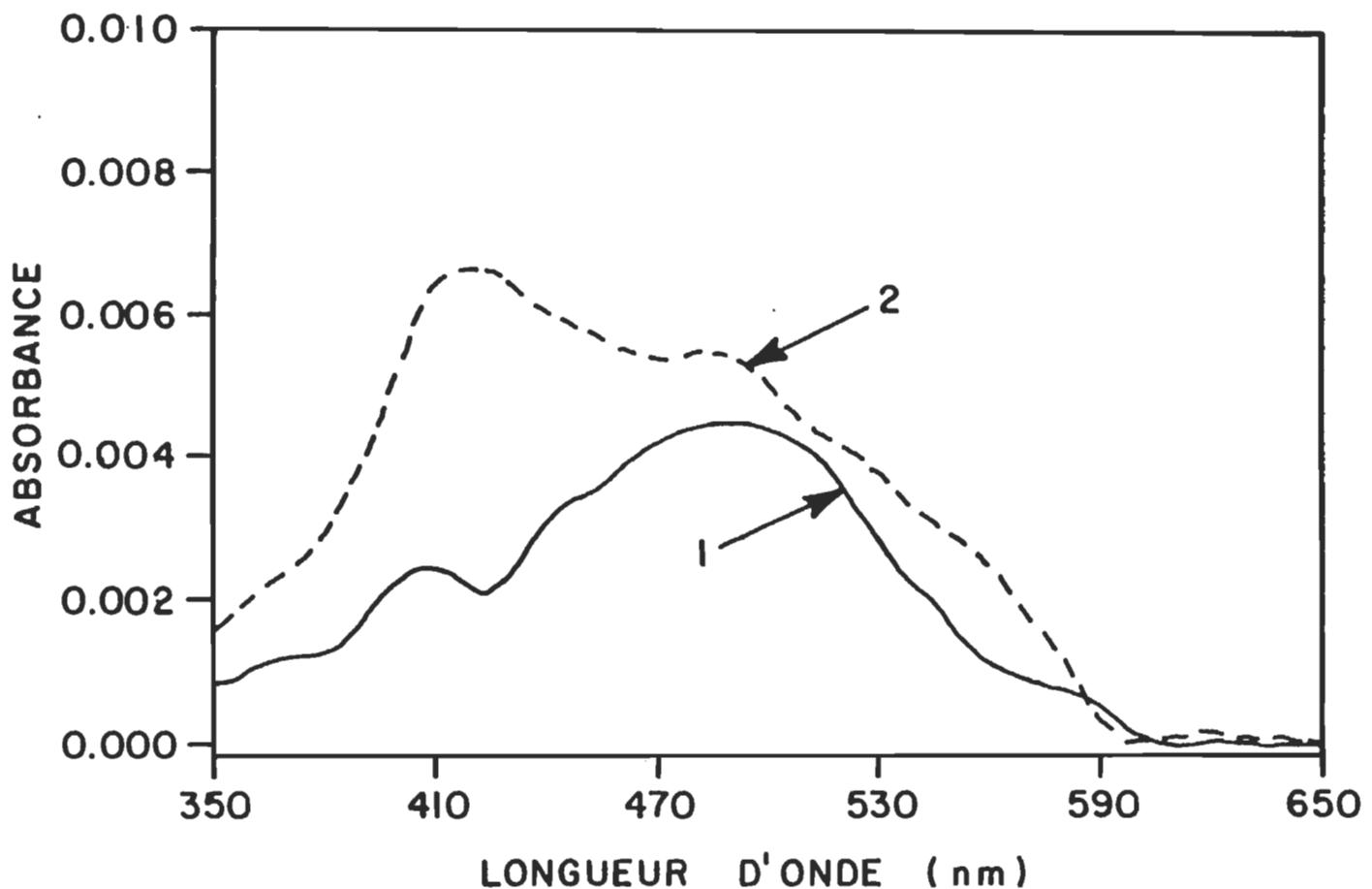


Figure 23. Spectres d'absorption de monocouches mixtes canthaxanthine/phosphatidylcholine déposées à 20 mN/m sur lamelles de quartz hydrophile: 1) canthaxanthine/phosphatidylcholine 0,1:0,9, $\lambda_{\max} = 480$ nm; 2) canthaxanthine/phosphatidylcholine 0,4:0,6, $\lambda_{\max} = 410$ et 480 nm. Le spectre 2 est multiplié par 0,5.

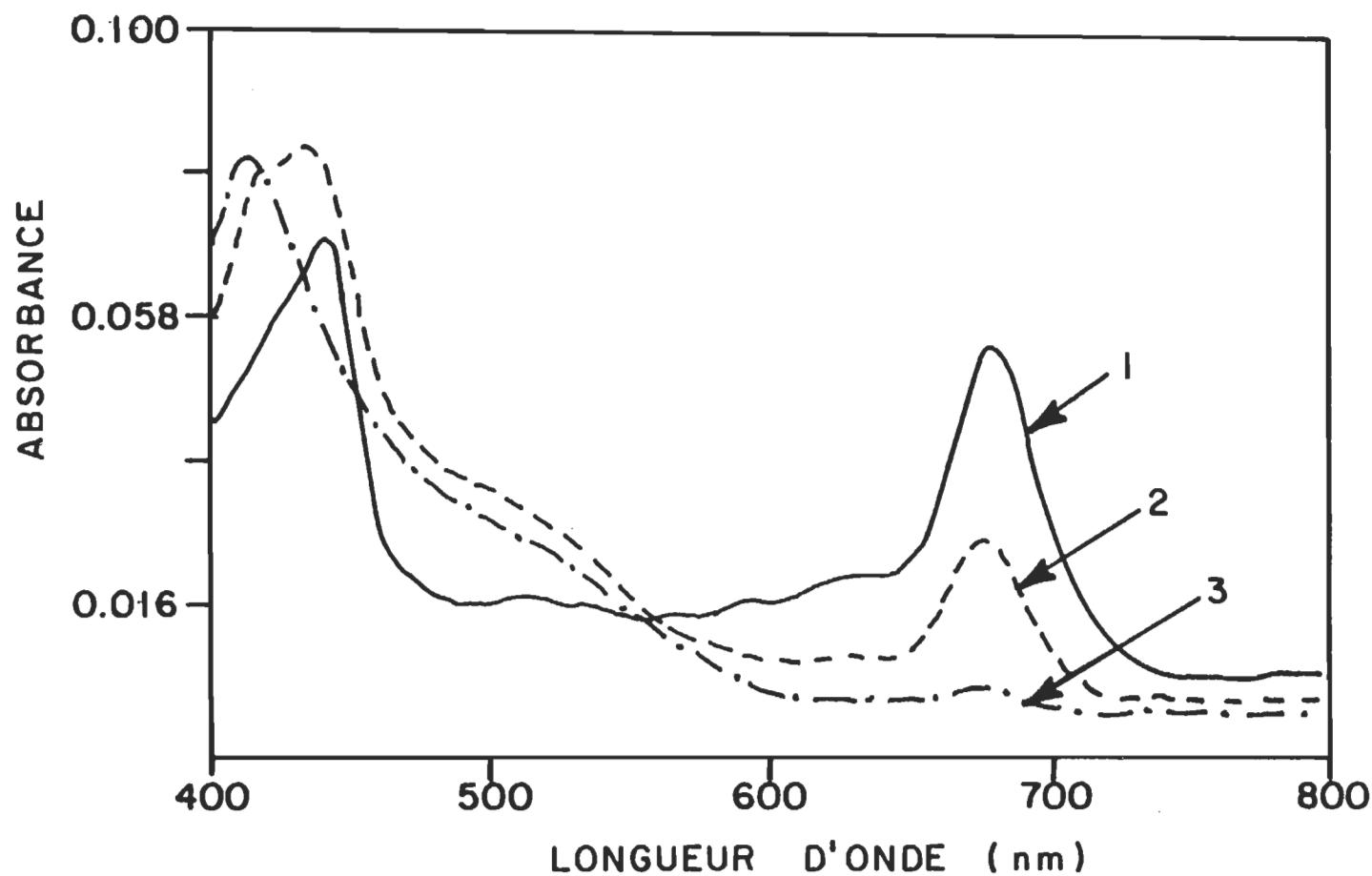


Figure 24. Spectres d'absorption de monocouches mixtes canthaxanthine/chlorophylle *a* déposées à 20 mN/m sur lamelles de quartz hydrophile: 1) canthaxanthine/chlorophylle *a* 0,1:0,9; 2) canthaxanthine/chlorophylle *a* 0,5:0,5; 3) canthaxanthine/chlorophylle *a* 0,9:0,1. Les spectres 1 et 2 sont respectivement multipliés par 2,5 et 1,4.

molaire de Cantha/PC de 0,1:0,9, le spectre de la monocouche ressemble à celui de Cantha dans un solvant organique ($\lambda_{\max} = 490$ nm). La PC n'absorbe pas dans cette région spectrale. Lorsque la fraction molaire de Cantha augmente par rapport à celle de la PC, le λ_{\max} est déplacé vers les courtes longueurs d'onde. Par exemple, à un rapport Cantha/PC de 0,4:0,6, le λ_{\max} se situe à 427 nm.

Des résultats similaires sont obtenus avec les monocouches mixtes Cantha/Chl a. Pour de grandes fractions molaires de Cantha, la bande du caroténoïde est déplacée vers le bleu, recouvrant ainsi la bande de Soret de la Chl a.

C) Discussion

a) Solvants organiques

La large bande (sans structure fine) de la Cantha, dans les différents solvants organiques étudiés, est caractéristique des caroténoïdes avec des groupes carbonyles conjugués⁷. Cette bande est due à la transition $^1A_g - ^1B_u$ (π, π^*). On n'observe pas la présence des transitions $n-\pi^*$ du groupe carbonyle ni celle $^1A_g - ^1A_g^-$ due aux interactions de configuration, ces

transitions sont probablement masquées par la forte intensité de la transition ${}^1A_g - {}^1B_u$. L'invariabilité du λ_{\max} et de $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ des solutions concentrées (5×10^{-4} M) et diluées (5×10^{-6} M) de Cantha dans le benzène, montre que la Cantha ne s'agrège pas à de grandes concentrations, du moins dans les limites de concentrations qui nous intéressent.

Dans le cas des solvants mixtes à grand pourcentage d'eau et des monocouches prélevées sur lamelle, nous avons observé un déplacement du λ_{\max} vers le bleu. Ce déplacement spectral est généralement interprété par le modèle moléculaire de l'exciton qui est une théorie des chromophores en interaction²⁸.

b) Principe de la théorie moléculaire de l'exciton

L'interaction entre les états excités délocalise l'énergie d'excitation, cette délocalisation donne naissance à l'exciton. A partir de ce concept de l'exciton, le modèle moléculaire de l'exciton permet de décrire l'interaction par résonance entre les états excités des molécules d'un agrégat (dimère, trimère, oligomère). Cette interaction implique le couplage dipôle-dipôle des moments de transition. Le couplage dipolaire est caractérisé par une énergie d'interaction qui peut modifier l'énergie de transition entre les états de l'agrégat. La conséquence de cette modification est un

déplacement (vers le rouge ou vers le bleu) ou un dédoublement du spectre du monomère. La forme caractéristique de l'énergie de transition entre les états d'un agrégat ($\Delta E_{\text{agrégat}}$) exprimée par la théorie moléculaire de l'exciton²⁸, est donnée par l'équation suivante:

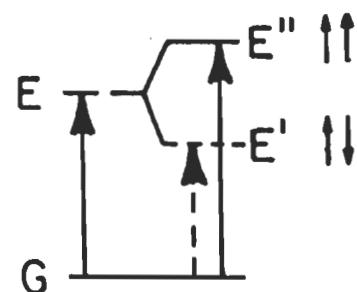
$$\Delta E_{\text{agrégat}} = \Delta E_{\text{monomère}} + \Delta D \pm B \quad (21)$$

où $\Delta E_{\text{monomère}}$ est l'énergie de transition du monomère, ΔD , la variation de l'énergie d'interaction entre les molécules (van der Waals), et B , l'énergie d'interaction due à l'échange d'énergie d'excitation entre les molécules. Suivant que cette interaction est répulsive ou attractive, on observe un déplacement ou un dédoublement des bandes spectrales.

A partir du modèle vectoriel classique où chaque molécule excitée est assimilée à un dipôle ponctuel, c'est-à-dire que la taille du dipôle (équivalent à une molécule excitée) est négligeable par rapport à la distance entre les dipôles, Kasha et col.²⁸ ont décrit certains cas (voir figure 25):

- lorsqu'il y a un arrangement compact des dipôles en parallèle dans l'agrégat ("card-pack"), on observe un déplacement vers le bleu;
- pour un arrangement colinéaire, tête-queue, on observe un déplacement vers le rouge;

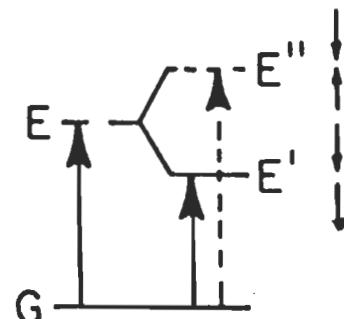
PARALLELES



Monomère Dimère
Déplacement vers
le bleu

a

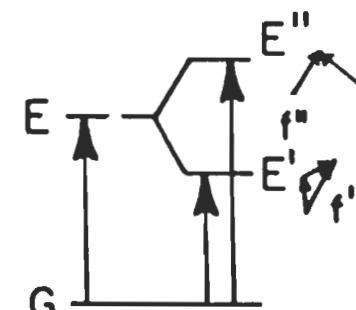
COLINEAIRES



Monomère Dimère
Déplacement vers
le rouge

b

OBLIQUES



Monomère Dimère
Dédoublement de
bande

c

Figure 25. Diagramme d'énergie du modèle excitonique avec différents arrangements géométriques des dipôles de transitions: a) dipôles parallèles; b) dipôles colinéaires et c) dipôles obliques. (— transition permise, --- transition interdite).

- on observe un dédoublement des bandes spectrales dans le cas des arrangements obliques.

Remarque: il importe de noter ici que si on considère que les dipôles ont des tailles finies, alors l'énergie d'interaction dipolaire devient toujours positive lorsque la distance entre les dipôles devient petite. Dans ces conditions, les cas décrits par l'approximation de dipôles ponctuels ne prévalent pas toujours.

c) Solvants binaires

Le déplacement spectral que montre la Cantha dispersée dans les solvants mixtes à fort pourcentage d'eau (figure 18) est interprété par la théorie moléculaire de l'exciton que nous venons d'exposer. Sur la base de cette théorie, le déplacement vers le bleu du λ_{\max} de la Cantha dans le mélange acétone/eau (10/90, v/v) est dû à la formation d'agrégats dans lequel l'arrangement prédominant des molécules est tel que les dipôles de transition sont parallèles les uns par rapport aux autres. Nous sommes dans le premier cas décrit dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire l'arrangement "card-pack". Nous arrivons à la même conclusion que d'autres auteurs avec l'astaxanthine²⁶ et la zéaxanthine²⁷.

Le changement spectral observé est réversible, c'est-à-dire que l'ajout d'acétone (ou d'éthanol) fait revenir le λ_{\max} à la position correspondante du λ_{\max} de la solution acétonique (ou éthanolique). Cette réversibilité montre que la Cantha s'agrège et se désagrège facilement, indiquant ainsi que la force d'interaction entre les molécules de l'agrégat est facilement perturbable.

d) Films formés lors de l'évaporation d'un solvant

Si nous comparons les bandes à ~ 470 et 508 nm (figure 19) obtenues pour certains échantillons de films aux λ_{\max} de la Cantha dans différents solvants organiques (figure 17), on peut y voir un dédoublement du spectre du monomère (splitting). Ce qui veut dire, selon le modèle excitonique, que ces films sont constitués d'agrégats dans lesquels les dipôles de transition adoptent des arrangements obliques les uns par rapport aux autres. Cependant, d'autres échantillons de films donnent une seule bande large dont le λ_{\max} varie entre 485 et 490 nm. Bien que ces λ_{\max} soient assez proches (sinon égaux) à ceux de la Cantha dans certains solvants organiques, l'interprétation de ces spectres devient très délicate si nous considérons les $\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$ de ces films ($\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}} \approx 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$). En effet, il devient difficile de dire si la simple large bande est due: a) à la présence d'un cristal (ou agrégat) dans lequel les molécules ont conservé leur caractère monomérique; b) à la présence de différents types d'agrégats dont

les spectres se recouvrent; c) à un recouvrement de deux bandes (470 et 508 nm) issues du dédoublement spectral.

L'explication de la différence spectrale entre les différents films réside surtout dans la difficulté de reproductibilité des conditions expérimentales des films. La délicatesse de l'interprétation se situe au niveau de la résolution des spectres. Toutefois, ces spectres aident à l'interprétation de ceux des monocouches et des solvants mixtes.

e) Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine pure

Dans les monocouches, les molécules sont très proches les unes des autres, ceci donne lieu à de fortes interactions chromophore-chromophore pouvant provoquer des changements spectraux.

La bande à ~ 410 nm présentée à la figure 20 constitue un déplacement hypsochromique du λ_{max} des solutions organiques de la Cantha. Selon la théorie des interactions chromophore-chromophore, cette bande est due à l'interaction des dipôles de transition fortement couplés et alignés en parallèle dans des agrégats compacts ("card-pack"). Si nous comparons cette bande et le déplacement spectral que donne la Cantha dans les solvants mixtes, l'eau semble nécessaire pour induire la formation des agrégats à dipôles parallèles, ceci se confirme par les observations suivantes:

- après chauffage ou mise sous vide, le λ_{\max} des monocouches est déplacé vers les grandes longueurs d'onde, à la suite de perte d'eau (voir figures 21 et 22);
- l'addition en excès d'acétone (ou d'éthanol) dans les suspensions de Cantha dans le mélange acétone/eau (ou éthanol/eau) déplace le λ_{\max} vers le rouge, c'est-à-dire que l'augmentation du rapport solvant organique/eau (v/v) provoque la désagrégation;
- dans tous les cas, les films ne montrent pas de bande à 410 nm, probablement à cause de l'absence d'une quantité suffisante d'eau.

L'influence de l'eau dans l'adoption d'une organisation particulière des dipôles au sein des agrégats montre l'importance de la nature de l'environnement sur l'arrangement des molécules. Les multicoques de Cantha (16 monocouches) déposées à 20 mN/m sur des lamelles hydrophobes montrent également la bande à 410 nm. Donc la nature hydrophobe ou hydrophile du substrat solide ne semble pas importante dans la formation des agrégats qui absorbent à 410 nm. Seule la présence de l'eau et la distance intermoléculaire semblent être les facteurs déterminants.

Les spectres des monocouches déposées à 3 mN/m montrent une bande dont le λ_{\max} est ~ 418 nm (figure 26). Ce déplacement hypsochromique correspond à l'absorption des agrégats à dipôles

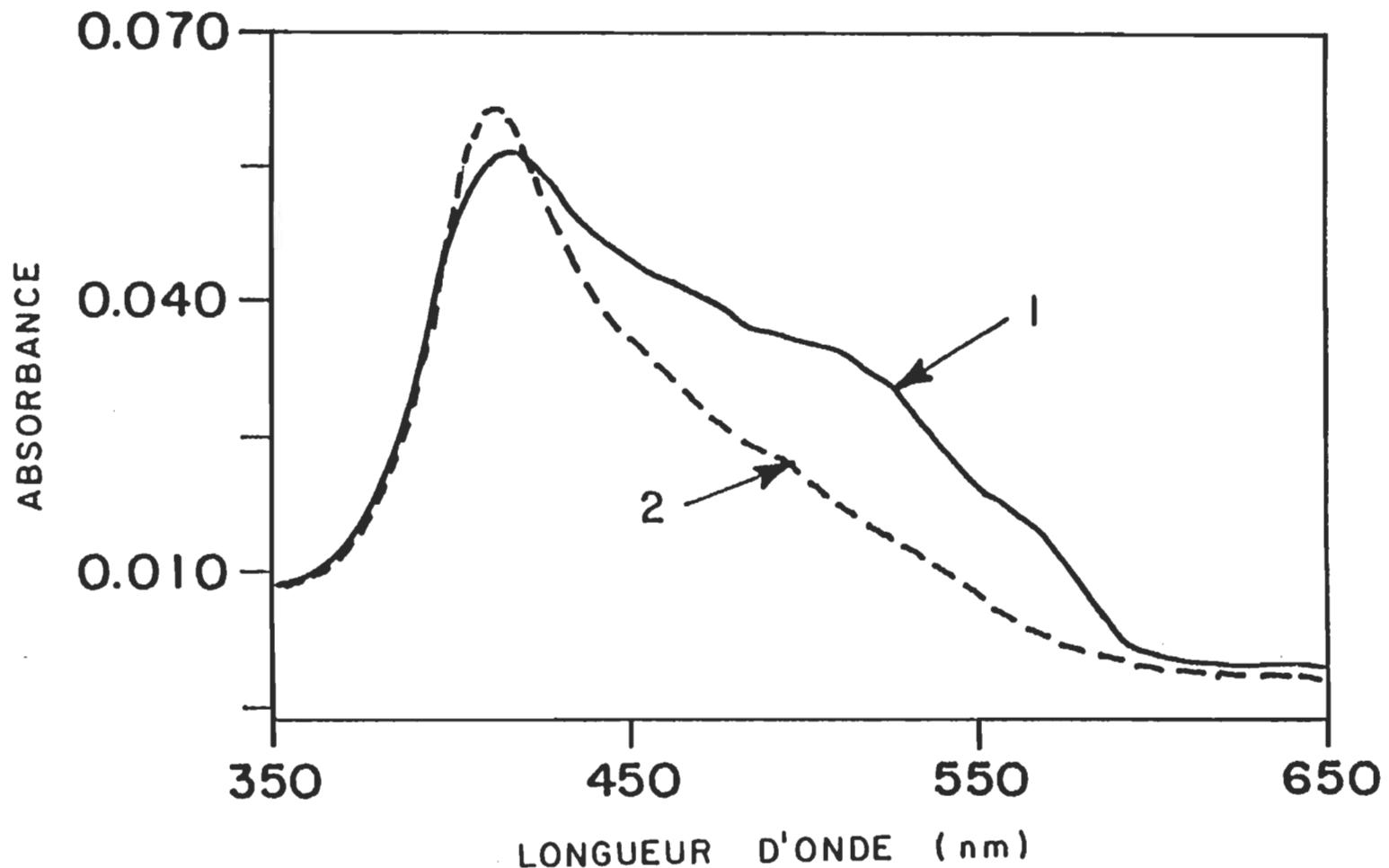


Figure 26. Spectres d'absorption de monocouches de canthaxanthine déposées sur lamelles de quartz hydrophiles à: 1) 3 mN/m ; 2) 20 mN/m . Le spectre 2 est multiplié par 0,7.

parallèles. D'autre part, bien que nous n'ayons pas des spectres symétriques, si nous considérons la largeur à la mi-hauteur des bandes d'absorption de ces monocouches, on note un élargissement du spectre vers le rouge par rapport aux maxima d'absorption des agrégats à dipôles parallèles (415 ± 5 nm). Cette observation suggère la présence en proportion relativement élevée d'autres types d'agrégats. L'absorption à des longueurs d'onde aussi grandes que 550 nm (comparée aux λ_{\max} de la Cantha dans les solvants organiques, 480 ± 5 nm), pourrait être due à des agrégats à dipôles colinéaires. En plus, nous pouvons supposer la présence d'agrégats à dipôles obliques qui donnent habituellement un dédoublement de bande du monomère. Donc, le large épaulement qui s'étend de 450 à 600 nm pourrait être un recouvrement des bandes d'absorption de ces deux types d'agrégats. Nous avons noté dans le cas de certains échantillons que les bandes d'absorption de ces agrégats étaient aussi importantes que celle des agrégats à dipôles parallèles.

En considérant les observations faites au début de ce chapitre sur le comportement de la Cantha à l'interface air-eau, on peut dire qu'il existe, en tout temps, différents types d'agrégats sur la surface de l'eau. Les proportions de ces différents agrégats dépendent de la séparation intermoléculaire et de l'orientation moléculaire, c'est-à-dire de la pression de surface. A 3 mN/m, nous remarquons que les agrégats à dipôles colinéaires et

ceux à dipôles obliques sont présents en proportion relativement élevée. Lors de l'augmentation de la pression de surface, la distance intermoléculaire diminue, et les molécules se réorientent. Il en résulte un changement de proportion des différents agrégats. Ainsi à 20 mN/m, les agrégats à dipôles colinéaires sont fortement réduits (disparition de l'épaulement à 550 nm), et la proportion des agrégats à dipôles obliques est diminuée (épaulement à 460 et 505 nm), ce sont les agrégats à dipôles parallèles qui sont prédominants.

f) Films Langmuir-Blodgett de canthaxanthine en mélange

L'importance de la distance intermoléculaire dans la formation des agrégats est démontrée par les spectres d'absorption des monocouches mixtes (Cantha/PC et Cantha/Chl a) déposées à 20 mN/m. Lorsque le rapport des fractions molaires Cantha/PC est de 0,1:0,9, les molécules de Cantha sont dispersées par la PC dans la monocouche. Ainsi les molécules de Cantha, n'étant pas en interaction entre elles, conservent leur caractère monomérique et il n'y a pas de formation d'agrégats. Par conséquent, comme le montre la figure 23, le spectre de la monocouche mixte ressemble au spectre du monomère de Cantha en solution organique. Cependant, lorsque la fraction moléculaire de Cantha augmente dans la monocouche, la distance intermoléculaire diminue et on observe la formation

d'agrégats. Cette formation est illustrée par le spectre de monocouches mixtes de Cantha/PC 0,4:0,6 (voir fig. 23). La bande à ~ 418 nm est due aux agrégats compacts à dipôles parallèles. Ce spectre ressemble beaucoup à ceux des monocouches de Cantha pure déposées à 3 mN/m (fig. 26). En regard de cette ressemblance, nous proposons la présence des mêmes types d'agrégats dans les deux cas.

Nous pouvons, de façon similaire, interpréter les spectres des monocouches mixtes Cantha/Chl a, c'est-à-dire qu'à faible fraction molaire de Cantha, il n'y a pas de formation d'agrégats de la Cantha. Mais, en augmentant la fraction molaire de la Cantha, il y a formation d'agrégats avec déplacement de la bande de Cantha vers le bleu. Ainsi, la Chl a se trouve dispersée dans la Cantha, d'où l'observation d'un déplacement de son λ_{max} du rouge vers le bleu, c'est-à-dire vers la position du λ_{max} de la Chl a monomérique. Ces résultats montrent que la Cantha et la Chl a forment un mélange dans lequel chacune des deux composantes conserve son caractère individuel dans la monocouche mixte. Des résultats semblables ont été rapporté par Brody²⁹ qui considère l'absence d'interaction entre la Cantha et la Chl a à l'interface air-eau.

Il est difficile d'établir l'orientation des molécules dans les monocouches uniquement à partir de notre étude spectroscopique. Cependant, en considérant que le moment de transition des polyènes fait un angle de 15° ²³ avec la direction linéaire de la chaîne,

nous pouvons spéculer sur l'orientation des molécules à partir de la nature des agrégats. Ainsi dans le cas des agrégats à dipôles colinéaires observés à 3 mN/m, nous pouvons supposer que la chaîne conjuguée se trouve plus près du plan de la monocouche. Par contre, à des pressions de surface plus élevées, par exemple 20 mN/m, les molécules se redressent mais il est difficile de préciser si leur direction est perpendiculaire ou inclinée par rapport au plan de la monocouche. Afin d'appuyer notre interprétation, il serait nécessaire de poursuivre le présent travail en mesurant le dichroïsme linéaire de nos systèmes modèles.

CHAPITRE V

ÉTUDE PHOTOVOLTAÏQUE

A) Rappel bibliographique

Les cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs organiques font l'objet de nombreuses études qui seront citées ci-bas. Bien que la performance de ces cellules soit encore en dessous de celle des semiconducteurs inorganiques, il n'en demeure pas moins que les semiconducteurs organiques restent toujours attrayants par le fait, d'une part, qu'ils absorbent dans un large domaine du spectre de la lumière visible et d'autre part, que leur coût de production est très bas. Les travaux plus récents³⁰ permettent de voir une amélioration graduelle de leur efficacité de conversion, sans doute parce qu'il y a une compréhension progressive des processus qui régissent le fonctionnement des dispositifs de conversion d'énergie solaire.

En ce qui concerne les pigments biologiques, leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques revêt un double intérêt. Elle permet d'une part, de vérifier le concept selon lequel la semiconductivité et la photoconductivité pourraient jouer un rôle important dans les fonctions des molécules biologiques. De ce point de vue, leur utilisation

peut nous informer sur le fonctionnement des systèmes biologiques. D'autre part, leur utilisation permet d'exploiter les avantages des semiconducteurs organiques, entre autres leur plage d'absorption.

La conduction électronique dans les molécules conjuguées a été suggérée en 1948 par Dartnall³¹. En 1959, Platt³² interpréta le rôle des caroténoïdes en terme de médiateurs d'électrons dans les complexes donneur-accepteur. Calvin³³ les décrivit aussi comme des fils par lesquels les électrons passent à travers les membranes. En 1975, Mangel et col.³⁴ ont conclu qu'ils servaient à réduire la résistance des membranes dans lesquelles ils sont incorporés.

La première étude systématique sur la photoconduction des caroténoïdes a été rapportée par Rosenberg³⁵. L'auteur nota que l'isomère cis est meilleur photoconducteur que l'isomère trans. Il interpréta ses résultats par la théorie de l'état triplet. Par la suite, Rosenberg et col.³⁶ ont élaboré une théorie semiconductrice de l'olfaction en se basant sur les observations faites par Misra et col.³⁷ quant à l'effet des gaz sur la conductivité de la β -carotène. En 1968, des études de photoconduction faites sur la β -carotène et différents xanthophylles furent publiées par Cherry et Chapman³⁸. Les spectres d'action obtenus par ces auteurs ont montré que la théorie de l'état triplet de Rosenberg³⁵ souffrait de certaines insuffisances. Et, en 1975, Hoshino et Tateishi³⁹ ont interprété les observations de Rosenberg³⁵ en terme d'injection de trous. Bien que l'on relève quelques

travaux publiés sur la photoconduction des caroténoïdes, les cellules photovoltaïques à base de caroténoïdes n'ont pas été beaucoup étudiées jusqu'à récemment.

Par contre, les cellules photovoltaïques à base de Chl a (ou de dérivés) ont fait l'objet de nombreuses études^{9,40-47}. Albrecht et col.⁴⁰ ont publié des efficacités de conversion de l'ordre de $10^{-3}\%$ pour la Chl a microcristalline électrodepositée sur différentes électrodes. Les efficacités de conversion publiées par Dodelet et col.⁴¹ pour les formes microcristalline et amorphe de la Chl a sont respectivement de 0,21% et 0,036%. Les auteurs ont noté que ces valeurs changeaient en fonction de la nature des gaz adsorbés dans les couches minces. En 1981, Lawrence et col.⁴² ont étudié les propriétés photovoltaïques des multicoques des systèmes Chl a-quinone. Ils n'ont noté aucune augmentation d'efficacité de conversion par rapport aux multicoques à base de Chl a pure (0,036%).

La Chl a, (comme beaucoup d'autres pigments biologiques), se comporte comme un semiconducteur de type-P. Elle forme des contacts rectifiants avec les métaux de faibles travaux de sortie, ainsi que des hétérojonctions de type N⁺-P avec certains semiconducteurs. Le tableau 2 donne une liste de métaux et de semiconducteurs de type-N qui forment des contacts rectifiants ou ohmiques avec la Chl a.

Tableau 2: Nature des contacts que forme
la chlorophylle a avec diffé-
rents métaux et semiconduc-
teurs.

Contact rectifiant	Contact ohmique
Al 40-45	Au 40
Cr 40	Ag 40
InHg 40	
PVA 47	
CdS* 48	

PVA: alcool polyvinyle

Les électrodes que nous avons choisies au cours de cette étude sont l'aluminium (à la surface de laquelle se trouve toujours une couche d'oxyde d'aluminium) et l'argent. Suivant le tableau 2, le contact rectifiant sera formé à l'interface Al/Al₂O₃/Chl a et le contact ohmique à l'interface Chl a/Ag. Bien que ce dernier ne semble pas être un contact ohmique idéal (voir Discussion), la présence de la jonction Al/Al₂O₃/Chl a qui a un caractère rectifiant très prononcé fait que le système Al/Al₂O₃/Chl a/Ag se comporte comme ayant une seule jonction rectifiante, en l'occurrence celle de Al/Al₂O₃/Chl a. Et la jonction Chl a/Ag est considérée comme ohmique. Sur la base de cette approximation, la Chl a se trouve entre deux métaux dissemblables ayant

des travaux de sortie différents, et la représentation du diagramme d'énergie du système Al/Chl a/Ag ressemble à celui d'un semiconducteur de type-P entre deux métaux M₁ et M₂ telle que présentée à la figure 14 du Chapitre III. Nous ne connaissons pas le caractère des jonctions Al/Al₂O₃/Cantha mais, la méthodologie expérimentale que nous avons choisie au cours de cette étude tient compte de l'importance de cet aspect.

B) Méthodologie

Il est bien établi que la performance d'une cellule photovoltaïque de type Schottky est reliée aux caractéristiques de la zone photoactive associée à la jonction métal/pigment ou métal/mélange de pigments. En considérant cette remarque, nous avons choisi une méthodologie expérimentale qui permettait d'effectuer différents arrangements de pigment et de mélange de pigments dans nos dispositifs photovoltaïques. Ceci équivaut à faire varier la composition et la nature du semiconducteur sur la surface des électrodes, donc à créer différentes jonctions métal/semiconducteur. Nous disposons ainsi de différents types de cellules dont les propriétés seront comparées les unes aux autres et à celles des cellules de référence. Ces dernières constituent les cellules de type-I faites de Chl a pure. Nous présentons ci-bas les structures des différents types de cellules, dans tous les cas la couche d'oxyde d'aluminium et la monocouche d'arachidate de cadmium sont présentes, mais par souci

de simplicité, elles n'apparaissent pas dans les expressions. Les différents types de cellules fabriquées sont les suivantes:

type-1 Al/Chl a/Ag

type-2 Al/Cantha/Chl a/Ag

type-3 Al/mélange Chl a + Cantha/Ag

type-4 Al/Chl a/mélange Chl a + Cantha/Ag

type-5 Al/Chl a/mélange Chl a + Cantha/Chl a/Ag

Dans les différents types de cellules, le nombre total de monocouches a été fixé à 44. Ce nombre est adopté en regard des résultats obtenus avec les cellules de type-1. En effet, on a observé que l'efficacité de conversion énergétique était maximale à 44 monocouches de Chl a^{41,45}.

Dans les cellules de type-2, le nombre de monocouches de Cantha a été fixé à 10, et dans le cas des cellules de types-4 et 5, le nombre de monocouches de Chl a adjacentes aux électrodes, a été varié afin de préciser les conditions optimales. La surface de l'électrode de Ag est de 0,45 cm². Cette petite surface est choisie pour diminuer le risque de court circuit que peut provoquer la pénétration de Ag à travers les couches de pigment. D'autre part, plus la surface est grande plus la probabilité de présence de défauts de surface est grande, on sait que de tels défauts affectent beaucoup les propriétés des cellules⁴⁹. Pour chaque type de cellule et pour chaque fraction molaire d'un même type, le nombre de cellules étudiées varie entre 4 et 12. Les cellules de

type-1 servent toujours de cellules de référence auxquelles nous comparons les cellules des autres types. Par exemple, si nous considérons les cellules de type-5, pour un rapport de fraction molaire donné r:s, nous fabriquons en une seule étape une série de 6 à 8 cellules dont deux sont de type-1 de sorte que chaque série a ses propres cellules de référence.

C) Résultats

a) Les photoréponses des différents types de cellules

Tous les types de cellules donnent du courant et de la tension dans l'obscurité. Les courants varient entre 2×10^{-11} et $2 \times 10^{-9} A$, et les tensions à circuit ouvert entre 0 et 200 mV. Ces valeurs à l'obscurité sont du même signe que celles obtenues sous éclairement. Dans tous les cas, elles ont été soustraites de façon à avoir uniquement les courants et tensions dus à l'effet de la lumière incidente.

1. Cellules de type-1

Ces cellules à base de Chl a donnent des photoréponses (I_{cc} variant entre 5 et 60 nA/cm², V_{co} entre 100 et 800 mV) qui concordent bien avec les valeurs déjà rapportées⁴¹⁻⁴³.

2. Cellules de type-2

Elles ne montrent aucun effet photovoltaïque (ni photocourant, ni tension) lorsqu'elles sont éclairées entre 400 et 800 nm en lumière monochromatique. Cette observation expérimentale peut être interprétée par les caractéristiques des jonctions Al/Cantha ou Cantha/Chl a (voir Discussion).

3. Cellules de type-3 et 4

Le rapport de fraction molaire Chl a:Cantha que nous avons étudié est de 0,5:0,5 pour les deux types de cellules. Dans le cas des cellules de type-4, le nombre de monocouches de Chl a adjacentes à l'électrode d'Al a été varié de 10 à 14. Nous n'avons pas observé de différence notable quant aux propriétés photovoltaïques de ces deux types de cellules. Leur

I_{CC} varie entre 4 et 14 nA/cm² au maximum d'absorption dans le rouge. Cependant ces cellules ne montrent que de très faibles tensions, par conséquent leur efficacité de conversion est faible ($\eta\% \sim 10^{-5}\%$).

4. Cellules de type-5

Le nombre de monocouches de Chl a adjacentes à l'électrode de Al fut varié de 14 à 20 monocouches, alors que le nombre de monocouches adjacentes à l'électrode de Ag fut varié de 4 à 10 monocouches. L'arrangement final que nous avons adopté pour les cellules de ce type est le suivant: Al/20 monocouches de Chl a/14 monocouches de mélange Chl a:Cantha (r:s)/10 monocouches de Chl a/Ag. Les fractions molaires (Chl a:Cantha) que nous avons étudiées varient de 0,95:0,05 à 0,70:0,30 et les cellules donnent de la tension et du photocourant. A 500 nm, les tensions obtenues (lorsque la résistance externe, R_L est égale à 1000 MΩ) varient entre 50 et 520 mV, alors qu'elles varient entre 50 et 200 mV pour les cellules de référence à base de Chl a (cellules de type-1). Au maximum d'absorption de la Chl a dans le rouge, soit entre 676 et 680 nm, les valeurs de la tension varient entre 100 et 800 mV pour les deux types de cellules. La présence de la Cantha ne semble pas avoir d'influence à cette longueur

d'onde. Les efficacités de conversion et les rendements quantiques de photogénération, calculés à 500 nm, sont supérieurs à ceux des cellules de référence correspondantes. Le tableau 3 montre quelques paramètres photovoltaïques pour les cinq types de cellules. Les valeurs présentées dans le tableau sont des moyennes de 4 à 12 cellules.

b) Les spectres d'action

Ces spectres sont enregistrés en portant en graphique le photocourant (en court circuit) en fonction de la longueur d'onde. Ils sont corrigés pour un nombre constant de photons à toutes les longueurs d'onde ($2,2 \times 10^{13}$ photons/seconde) puis normalisés à la longueur d'onde correspondant au maximum de photocourant dans le rouge (voir exemple de calcul à l'Annexe I). Les figures 27 et 28 montrent les spectres d'action des cellules de types-3, 4 et 5, ces spectres sont comparés à ceux des cellules de référence (les cellules sont éclairées du côté de Al). Nous pouvons noter dans tous les cas que les spectres d'action ressemblent aux spectres d'absorption des fractions molaires correspondantes (voir figure 29). Le trait particulier de ces spectres est la présence d'une plus grande intensité de photocourant dans la bande d'absorption de la Cantha comparée aux cellules de référence. Nous avons aussi effectué des mesures sur des cellules de type-5 dans lesquelles la Cantha a été remplacée par la zéaxanthine (Zéa), ces cellules

Tableau 3

Valeurs de photocourant (I_{ph}), de tension (V_{ph}) et d'efficacité de conversion ($\eta\%$)
de différents types de cellules à 500 et à 678 nm

Type de cellule	Longueur d'onde (nm)	Intensité lumineuse ($\mu W/cm^2$)	I_{ph} (nA)	V_{ph} (mV)	$\eta\%$
678	13 ± 3				
		15,0 ± 12,0	500 ± 300	6 x 10 ⁻³	- 6 x 10 ⁻²
		0	0	0	0
		4,0 ± 1,5	10 ± 5	10 ⁻⁵	- 10 ⁻⁴
		4,0 ± 1,5	10 ± 5	10 ⁻³	- 10 ⁻²
500	13 ± 3	15,0 ± 12,0	500 ± 300	6 x 10 ⁻³	- 6 x 10 ⁻²
		2,0 ± 1,5	150 ± 100	10 ⁻⁵	- 10 ⁻³
		0	0	0	0
		2,0 ± 1,5	7 ± 5	10 ⁻⁵	- 10 ⁻³
		2,0 ± 1,5	7 ± 5	10 ⁻³	- 10 ⁻²
		5,0 ± 1,5	300 ± 200	10	- 10

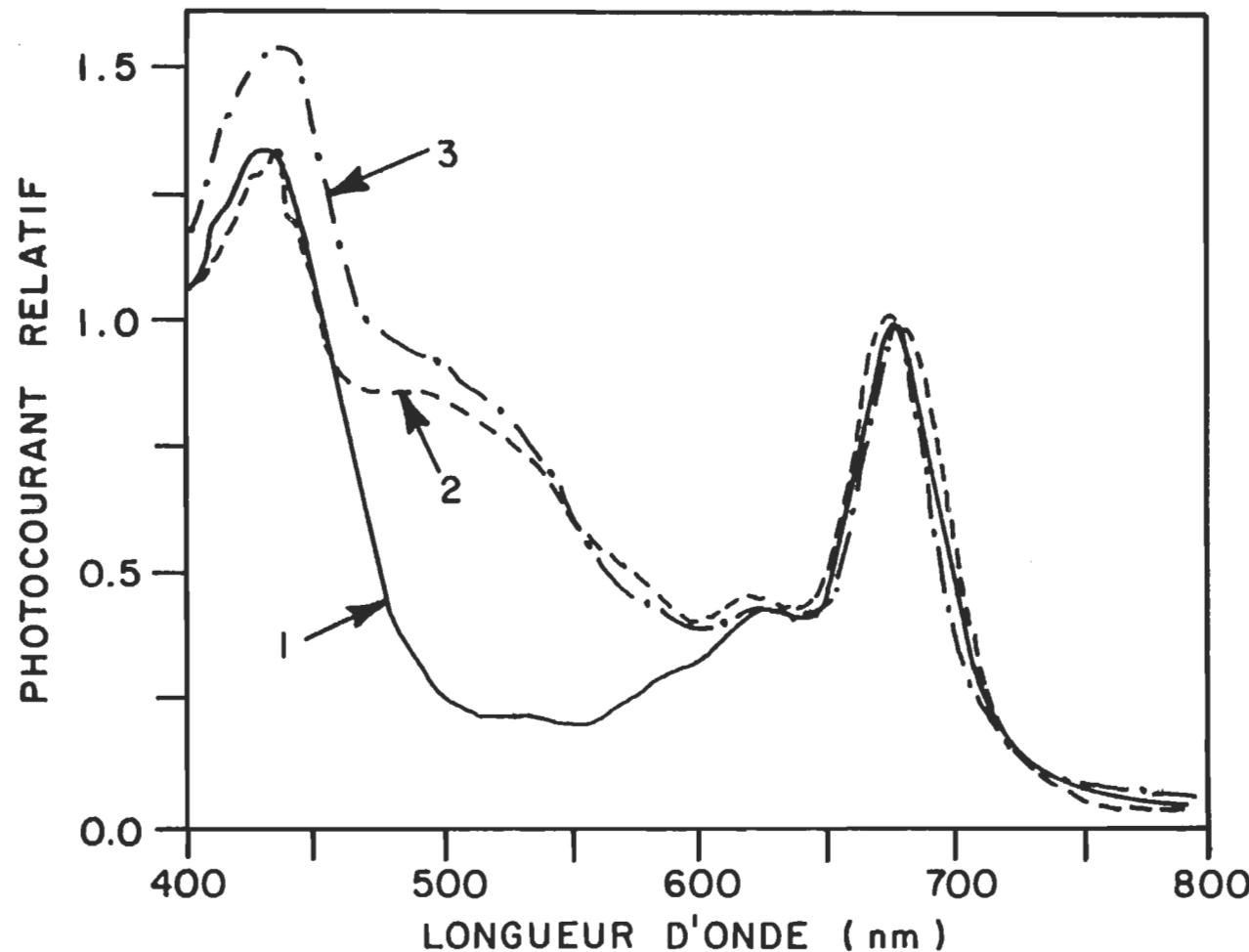


Figure 27. Spectres d'action normalisés à 680 nm. Les cellules sont éclairées à travers l'électrode de Al. 1) cellule de type-1; 2) cellule de type-3 et 3) de type-4. Dans le cas des courbes 2 et 3, la fraction molaire Chl a/Cantha était 0.5:0.5.

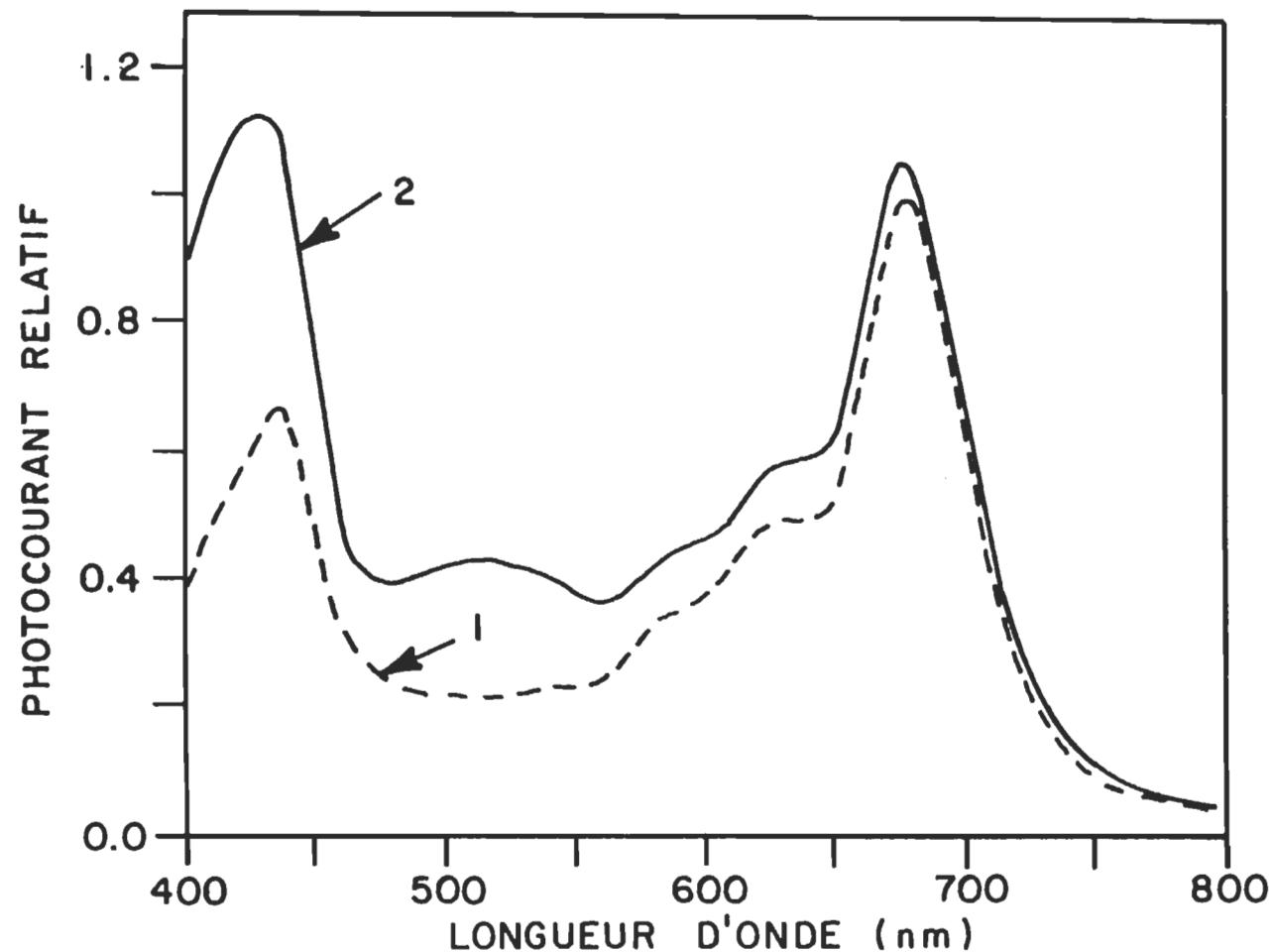


Figure 28. Spectres d'action normalisés à 680 nm. Les cellules sont éclairées à travers l'électrode de Al. 1) cellule de type-1; 2) cellule de type-5 de fraction molaire Chl/Cantha 0,8:0,2.

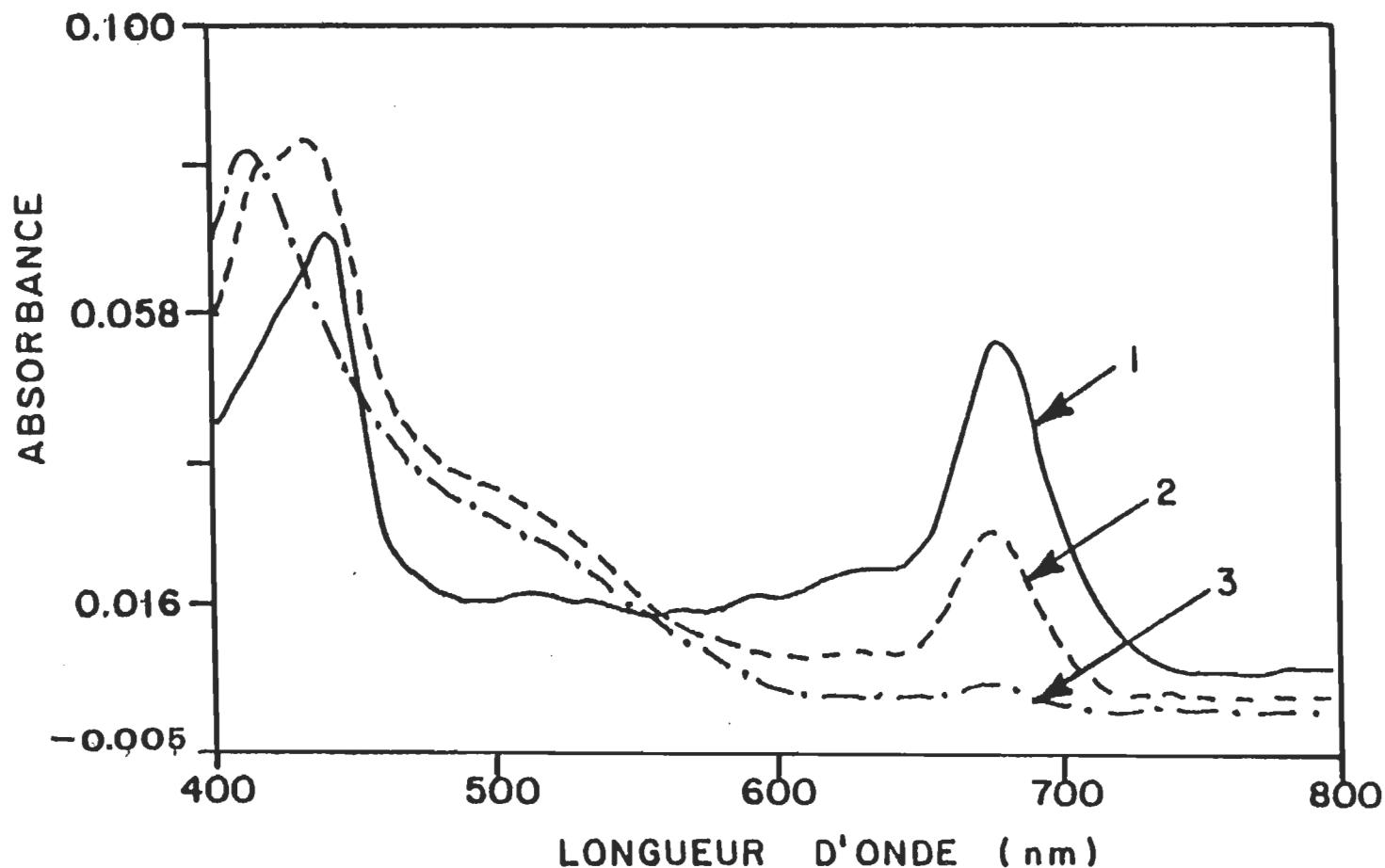


Figure 29. Spectres d'absorption d'une monocouche mixte Chl a/Cantha, à différentes fractions molaires. Déposées à 20 mN/m sur chaque côté des lamelles de quartz hydrophile. 1) 0,9:0,1; 2) 0,5:0,5 et 3) 0,1:0,9.

donnent également des spectres d'action qui montrent une augmentation du photocourant dans la bande d'absorption de la Zéa. Cette correspondance entre les spectres d'action et les spectres d'absorption a été notée avec plusieurs semiconducteurs organiques⁴¹⁻⁴³; elle suggère que l'exciton de l'état correspondant est le précurseur des porteurs de charges.

L'absorbance qu'on observe entre 750 et 800 nm sur la figure 29 (courbes 1 et 2) est due à l'ajustement des spectres. Par contre dans le cas des spectres d'action (figures 27 et 28) nous avons toujours observé de faibles photocourants dans cette région. Ces photocourants sont analogues à ceux donnés par les semiconducteurs inorganiques et qui sont dus aux photons de faible énergie ($h\nu < E_g$).

c) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse

La figure 30 montre la variation du photocourant (I_{cc}) en fonction de l'intensité lumineuse incidente (I_{inc}) à 500 et à 678 nm pour une cellule de type-5 à une fraction molaire de 0,8:0,2. La plage d'intensité lumineuse couverte varie entre 0 et 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La relation mathématique entre I_{cc} et I_{inc} (exprimé en nombre de photons) est donnée par l'équation suivante:

$$I_{cc} = k I_{inc}^\gamma \quad (22)$$

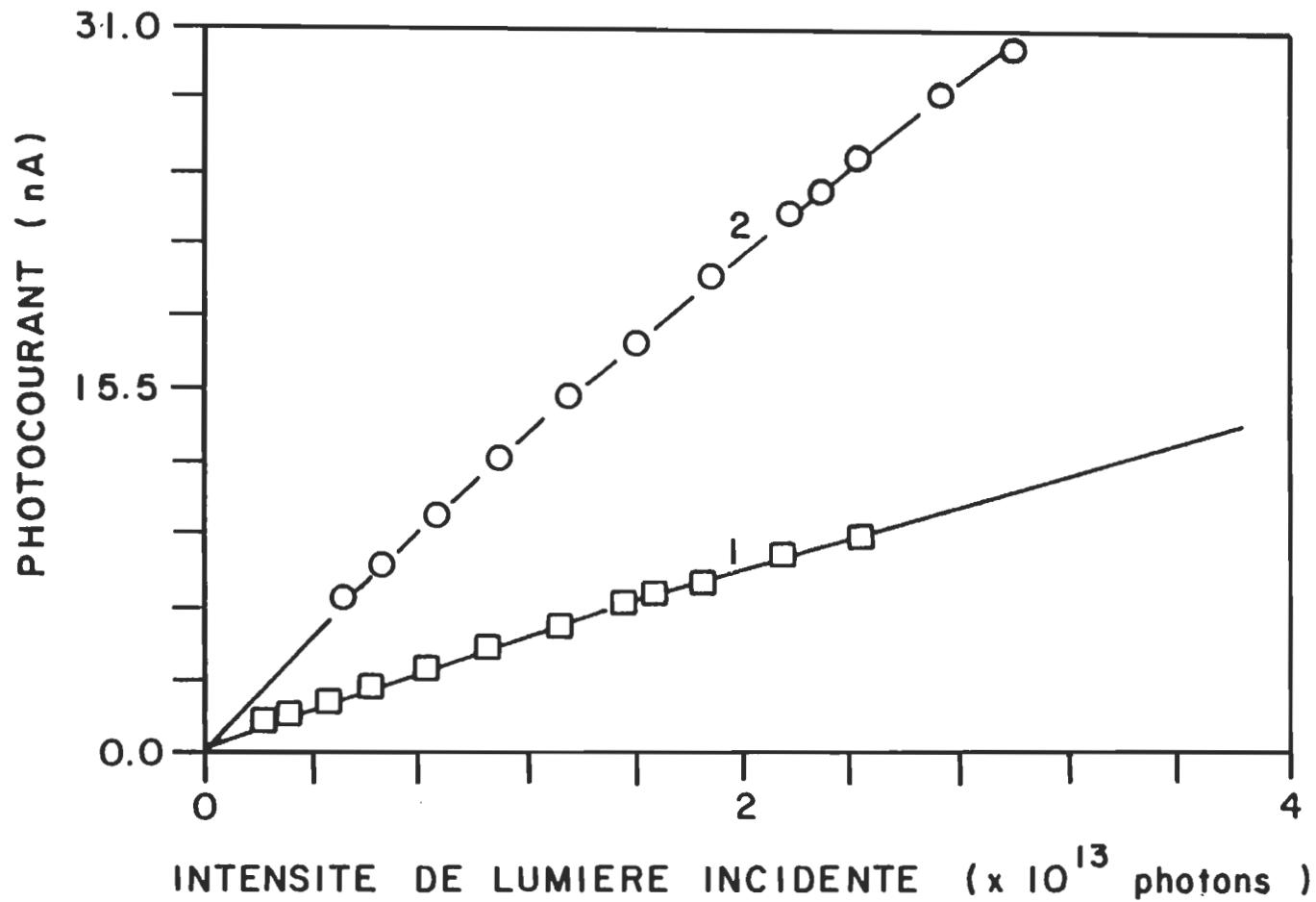


Figure 30. Courbes du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse. Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 500 nm et 2) 678 nm.

où k est une constante de proportionnalité et γ , l'exposant de lumière. Les valeurs de γ , déterminées en portant en graphique $\ln I_{cc}$ en fonction de $\ln I_{inc}$, varient entre 0,75 et 0,99. Des valeurs semblables ont été obtenues avec les cellules de types-1, 3 et 4, ces valeurs concordent avec celles déterminées par d'autres auteurs^{9,46}. Nous avons noté qu'à 440, 500, 620 et 680 nm, les valeurs de γ demeurent entre 0,75 et 0,99 pour différentes fractions molaires utilisées dans les cellules de type-5. Dans le domaine d'intensité lumineuse étudié, nous n'avons noté aucune saturation du photocourant aux grandes intensités lumineuses.

d) Variation de la tension en fonction de l'intensité lumineuse

Nous avons mentionné plus tôt, qu'en plus des cellules de type-1, seules les cellules de type-5 donnent les meilleures tensions si nous les comparons aux autres types de cellules à base de mélange Chl a/Cantha (voir tableau 3). Suite à cette remarque, nous avons étudié la variation de la tension en fonction de I_{inc} , uniquement pour les cellules de types-1 et 5. Les tensions considérées ici ont été déterminés à $R_L = 1000 \text{ M}\Omega$. Ces valeurs constituent 80 à 95% de tensions mesurés directement avec l'électromètre avec une impédance d'entrée supérieure à $1000 \text{ M}\Omega$. Nous pouvons considérer, à 5-20% d'erreur près, que le V_{ph}

mesuré à $R_L = 1000 \text{ M}\Omega$ est égal au V_{CO} . La figure 31 montre la variation de ce V_{CO} en fonction de I_{inc} à 500 et à 678 nm pour une cellule de type-5 à un rapport de fraction molaire de 0,8:0,2. Dans tous les cas (cellules de type-1 ou type-5 à différentes fractions molaires), nous avons noté une variation graduelle de V_{CO} avec I_{inc} à 500 nm. Par contre, au maximum d'absorption dans le rouge (676-680 nm) nous avons observé dans certains cas une saturation de V_{CO} lorsque I_{inc} devient élevé. Des résultats semblables ont été observés par d'autres auteurs⁴³⁻⁴⁴. Nos mesures de V_{ph} en fonction de I_{inc} furent effectuées dans le même domaine d'intensité lumineuse que les mesures de I_{CC} en fonction de I_{inc} .

e) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur les courbes courant-tension en mode photovoltaïque

A partir de la méthode d'adaptation de l'impédance (dont le principe a été décrit au Chapitre III, et dont les exemples de calculs sont donnés à l'Annexe II), nous avons tracé les courbes $I_{ph} - V_{ph}$ à différentes intensités lumineuses. Suivant la figure 12, la méthode consiste à mesurer le photocourant en faisant varier la résistance externe (R_L) de 0 à 1000 $\text{M}\Omega$ à une longueur d'onde (λ), d'intensité lumineuse fixe. La tension est déterminée par l'expression:

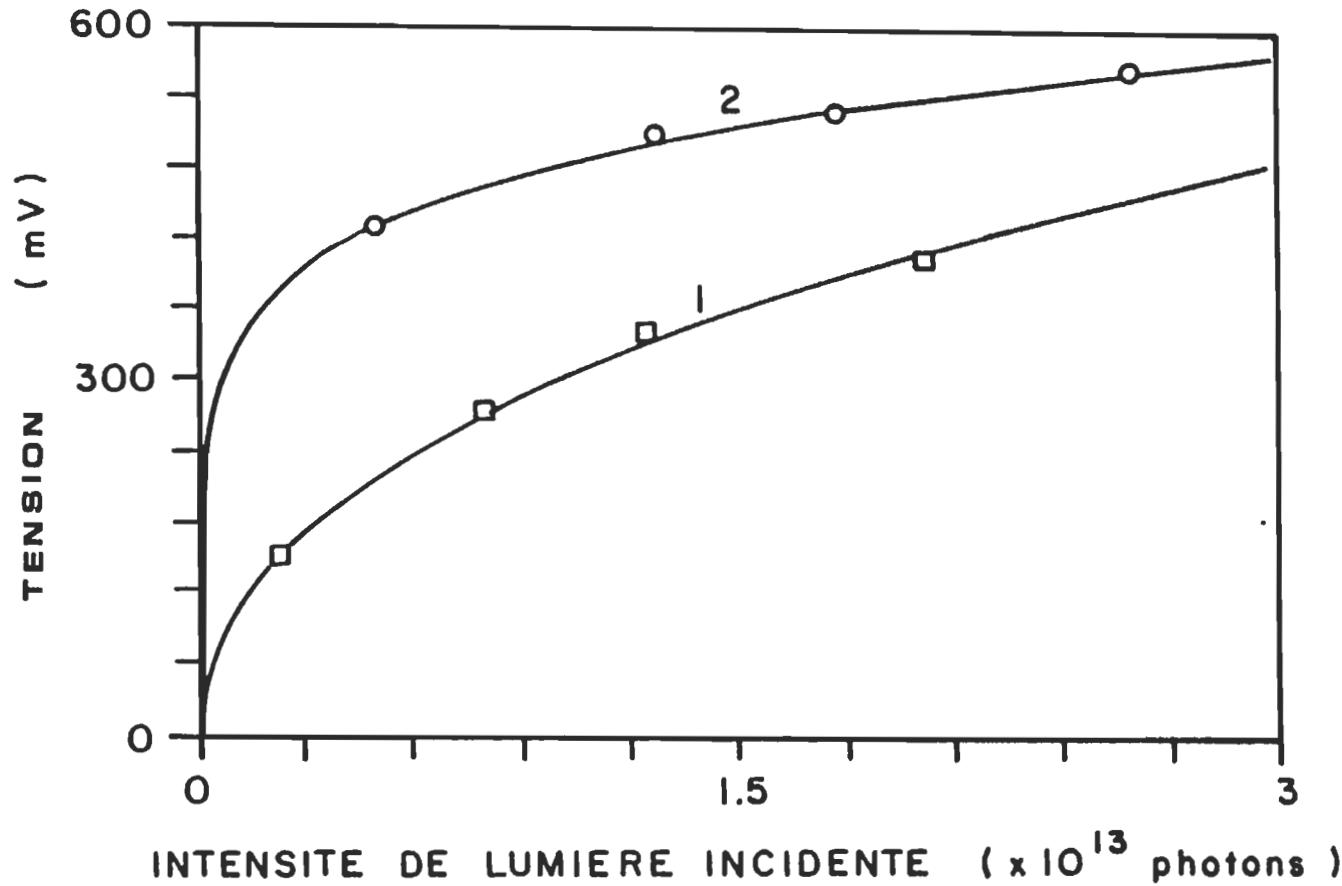


Figure 31. Courbes de la tension en fonction de l'intensité lumineuse. Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 500 nm et 2) 678 nm.

$$V_{ph} = I_{ph} \times R_L \quad (23)$$

lorsque $R_L = 0$, nous avons $I_{ph} = I_{cc}$ et lorsque $R_L = 1000 M\Omega$, nous avons $V_{ph} \approx V_{co}$.

La figure 32 montre les courbes obtenues à différentes I_{inc} à 678 nm pour une cellule de type-5 à une fraction molaire de 0,8:0,2. Nous avons observé des résultats semblables à d'autres fractions molaires et avec les cellules de type-1. On note que les courbes sont de type triangulaire montrant parfois une courbure concave. A 500 nm, les courbes ont les mêmes allures qu'au maximum d'absorption dans le rouge.

f) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur la puissance et l'efficacité de conversion

Nous avons déterminé la puissance électrique maximale et l'efficacité de conversion à différentes intensités lumineuses des cellules de type-1 et 5 à 500 nm et au maximum d'absorption dans le rouge. Les figures 33 et 34 montrent les résultats obtenus avec une cellule de type-5 à une fraction molaire de 0,8:0,2. Nous observons qu'à 500 nm et au maximum dans le rouge, la puissance électrique maximale augmente avec l'intensité lumineuse (figure 33). Par contre, au maximum dans le rouge, l'efficacité de conversion

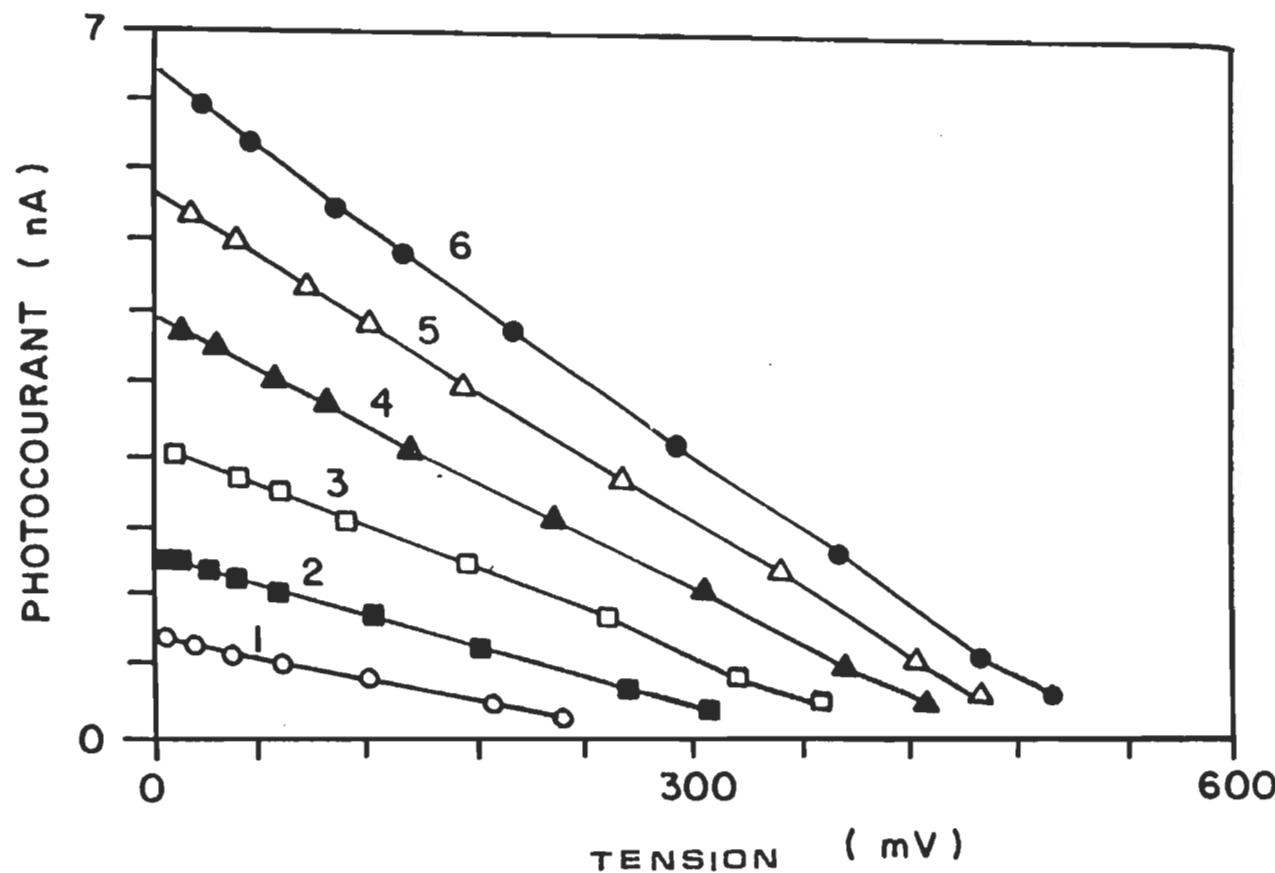


Figure 32. Courbes du photocourant en fonction de la tension à différentes intensités lumineuses (500 nm). Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 0,97 µW; 2) 1,85 µW; 3) 3,39 µW; 4) 5,32 µW; 5) 7,48 µW et 6) 10 µW.

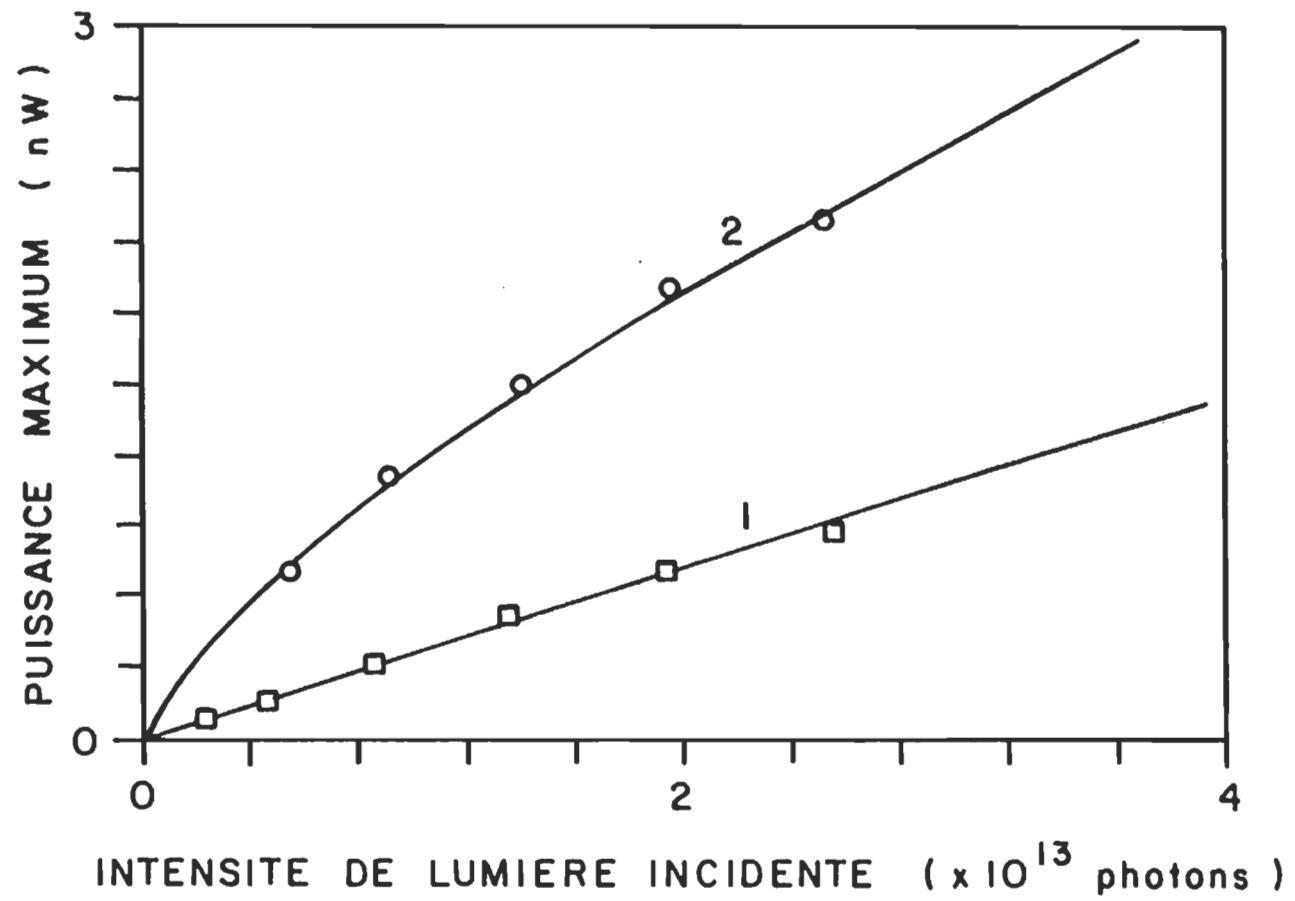


Figure 33. Courbes de la puissance maximum en fonction de l'intensité lumineuse. Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 500 nm et 2) 678 nm.

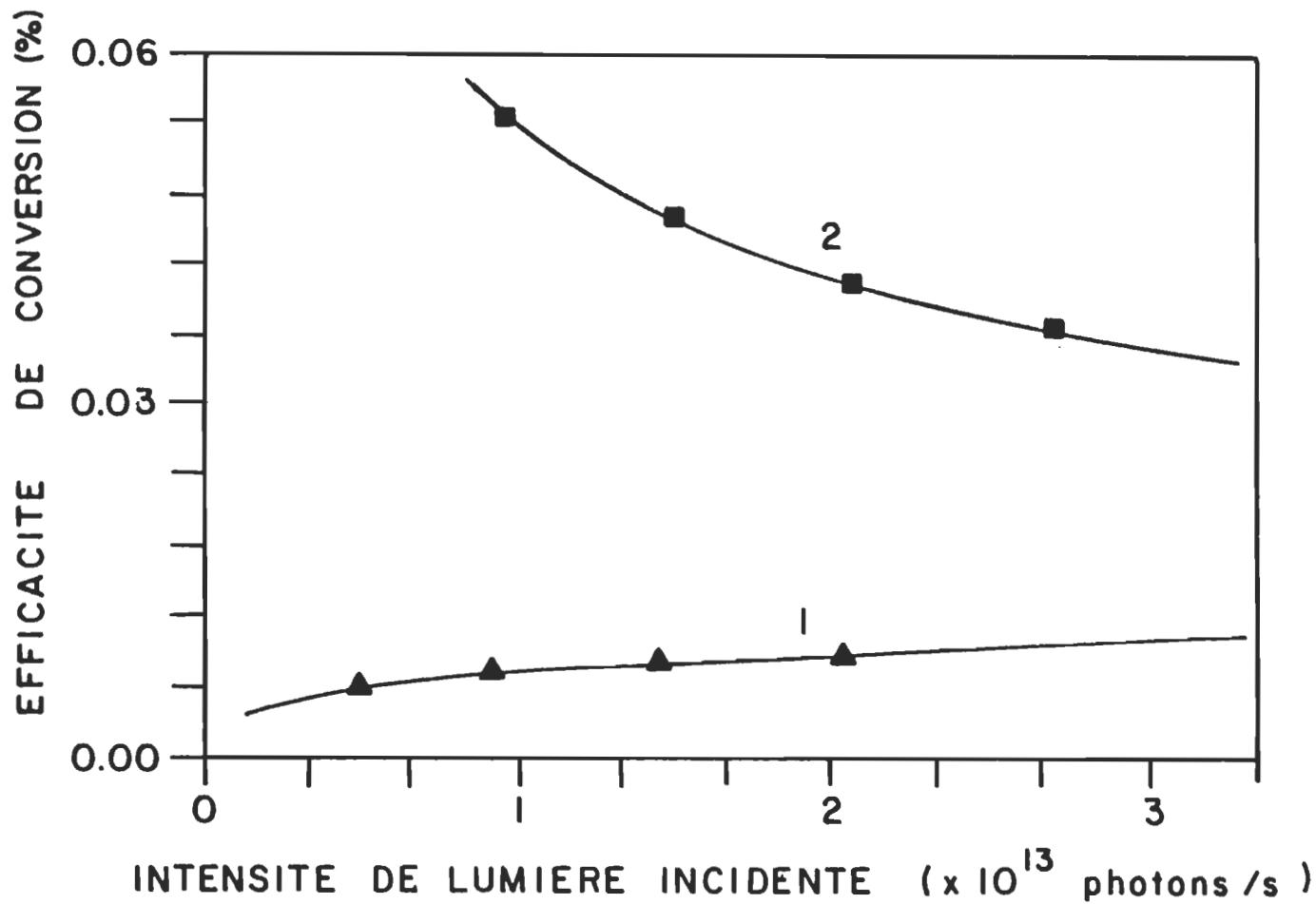


Figure 34. Courbes de l'efficacité de conversion en fonction de l'intensité lumineuse.
Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 500 nm et
2) 678 nm.

diminue lorsque l'intensité lumineuse augmente, alors qu'à 500 nm elle augmente avec l'intensité lumineuse (figure 34). Nous avons observé des comportements semblables avec la fraction molaire 0,7:0,3 et avec les cellules de type-1. Le tableau 4 donne les valeurs de la puissance électrique maximale et de l'efficacité de conversion en fonction de l'intensité lumineuse. Les données sont celles d'une cellule de type-5 de fraction molaire 0,8:0,2.

g) Effets de l'intensité lumineuse sur la résistance et le facteur de forme

Suivant la méthode d'adaptation d'impédance, la résistance série (R_s) d'une cellule est égale à la résistance externe R_L (mise en série) au maximum de puissance. Les valeurs de R_s déterminées par cette méthode à 440, 550 et 680 nm varient entre 5 et 200 M Ω pour différentes cellules de types-1 et 5. Ces valeurs très élevées concordent avec celles publiées par Gutman⁵¹ et d'autres auteurs⁴¹⁻⁴². Nous avons aussi déterminé R_s à différentes intensités de lumière, la figure 35 montre les résultats obtenus avec une cellule de type-5 pour une fraction molaire de 0,8:0,2. Des résultats semblables ont été obtenus avec une fraction molaire 0,7:0,3 et avec les cellules de référence. La tendance générale est une diminution de R_s lorsque l'intensité de lumière augmente.

Tableau 4

Valeurs de la puissance électrique maximale (P_{max}), de l'efficacité de conversion ($\eta\%$) et de la résistance adaptée (R_s) en fonction de l'intensité lumineuse incidente (I_{inc}). Les données sont celles d'une cellule de type-5 de fraction molaire 0,8:0,2 à 678 nm.

I_{inc} (μW)	P_{max} (nW)	$\eta\%$	R_s ($M\Omega$)
1,85	1,31	0,071	92
2,43	1,59	0,065	84
3,06	1,74	0,057	70
3,76	1,94	0,051	66
4,49	2,16	0,048	57
5,21	2,16	0,041	46
6,02	2,29	0,038	45
6,31	1,37	0,021	9
6,76	2,30	0,034	45

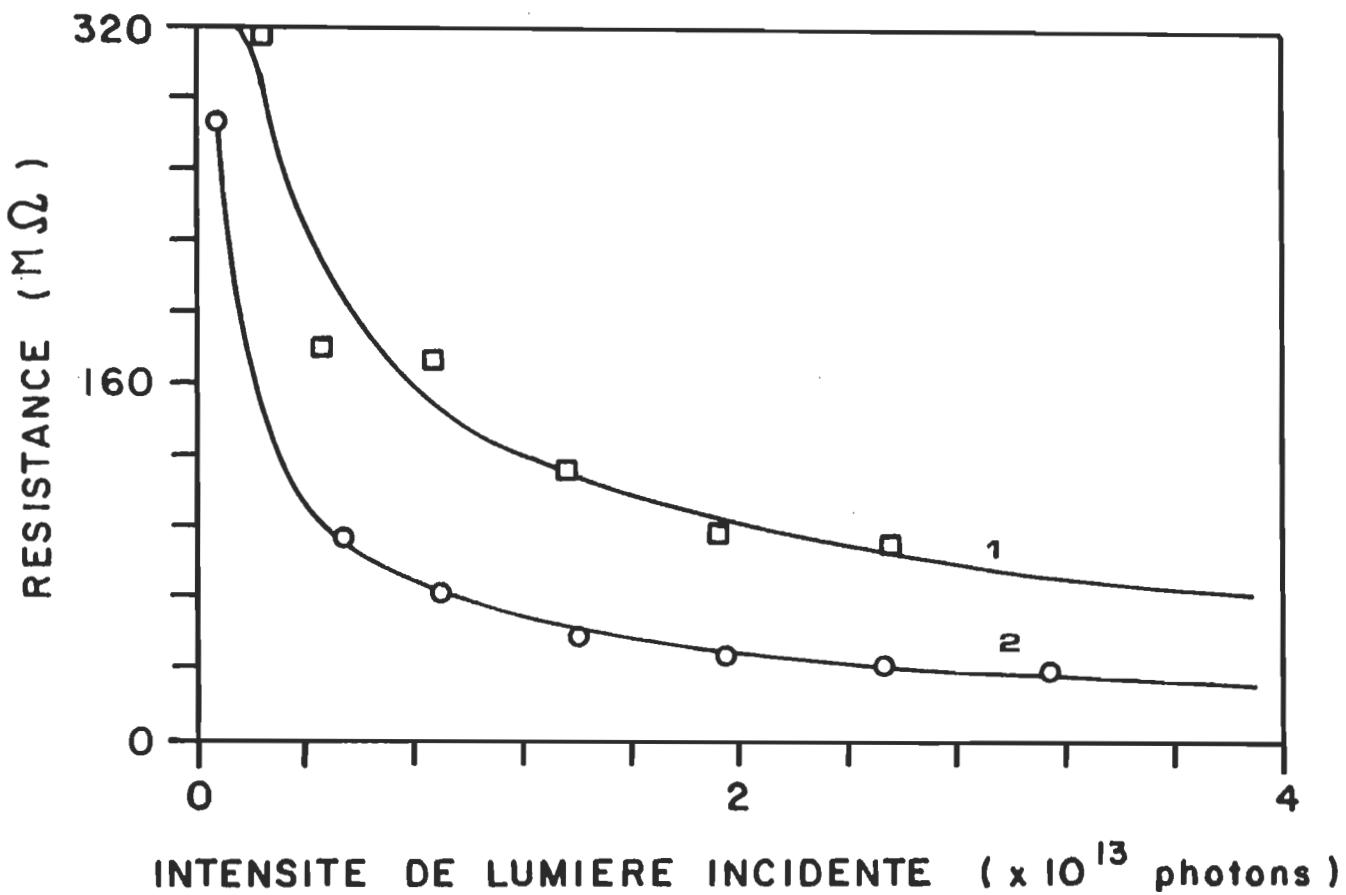


Figure 35. Courbes de la résistance série adaptée en fonction de l'intensité lumineuse.
Cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. 1) 500 nm et
2) 678 nm.

Les valeurs des facteurs de forme FF que nous avons déterminées à 500 et 680 nm (voir section C, Chapitre III) varient entre 0,38 et 0,25 pour différentes cellules de types-1 et 5. Nous avons remarqué que les FF ne varient pas avec I_{inc} et dans certains cas, ils diminuent lorsque I_{inc} augmente bien que R_s diminue.

h) Le facteur d'idéalité (n)

Lorsque la photocellule est polarisée en direct par la lumière, l'expression du courant sortant (I) est donnée par la relation⁵²:

$$I = I_{cc} - I_o \left(\exp \frac{q(V + IR_s)}{nkT} - 1 \right) \quad (24)$$

A partir de cette expression (dont les paramètres ont été définis au Chapitre III), nous pouvons déduire la tension en circuit ouvert (V_{co}) lorsque $I = 0$,

$$V_{co} \approx \frac{nkT}{q} \ln \frac{I_{cc}}{I_o} \quad (\text{pour } I_{cc} \gg I_o) \quad (25)$$

En portant en graphique $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} nous pouvons, à partir de la pente de la droite obtenue, déterminer n et déduire I_o à partir de l'intersection de la droite et de l'axe de $\ln I_{cc}$. En vue de déterminer n et I_o par cette méthode, nous

avons mesuré I_{cc} et V_{co} (V_{ph} pour $R_L = 1000 \text{ M}\Omega$) à différentes intensités lumineuses et nous avons porté en graphique $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} . La figure 36 montre le graphique obtenu avec une cellule de type-5 avec un rapport de fraction molaire de 0,7:0,3. Le tableau 5 présente les valeurs de n et de I_o obtenues à 500 nm et à 680 nm pour différentes cellules de types-1 et 5. Les valeurs moyennes de n et de I_o sont respectivement de 5,35 et $0,34 \text{ nA/cm}^2$. La valeur de I_o est comparable aux valeurs publiées par d'autres auteurs^{53,54} alors que la valeur de n est relativement élevée. Nous reviendrons sur cette valeur de n dans la discussion.

i) Le rendement quantique de photogénération

Le tableau 6 montre le rapport du rendement quantique (R_m/R_t) en fonction de la fraction molaire de la Cantha dans les cellules de type-5. R_m est une moyenne du rendement quantique de 4 à 12 cellules de même fraction molaire et R_t , est une moyenne pour deux cellules de référence de chaque série. Nous avons noté une augmentation de R_m/R_t en fonction de la fraction molaire du caroténoïde. Les valeurs ont été déterminées à 500 nm, nous n'avons pas noté d'influence marquante du caroténoïde sur le rendement quantique au maximum d'absorption dans le rouge. Les rendements quantiques ont été calculés par l'expression suivante:

$$R(\%) = \frac{I_{cc}/e}{N_{ph}} \times 100 \quad (26)$$

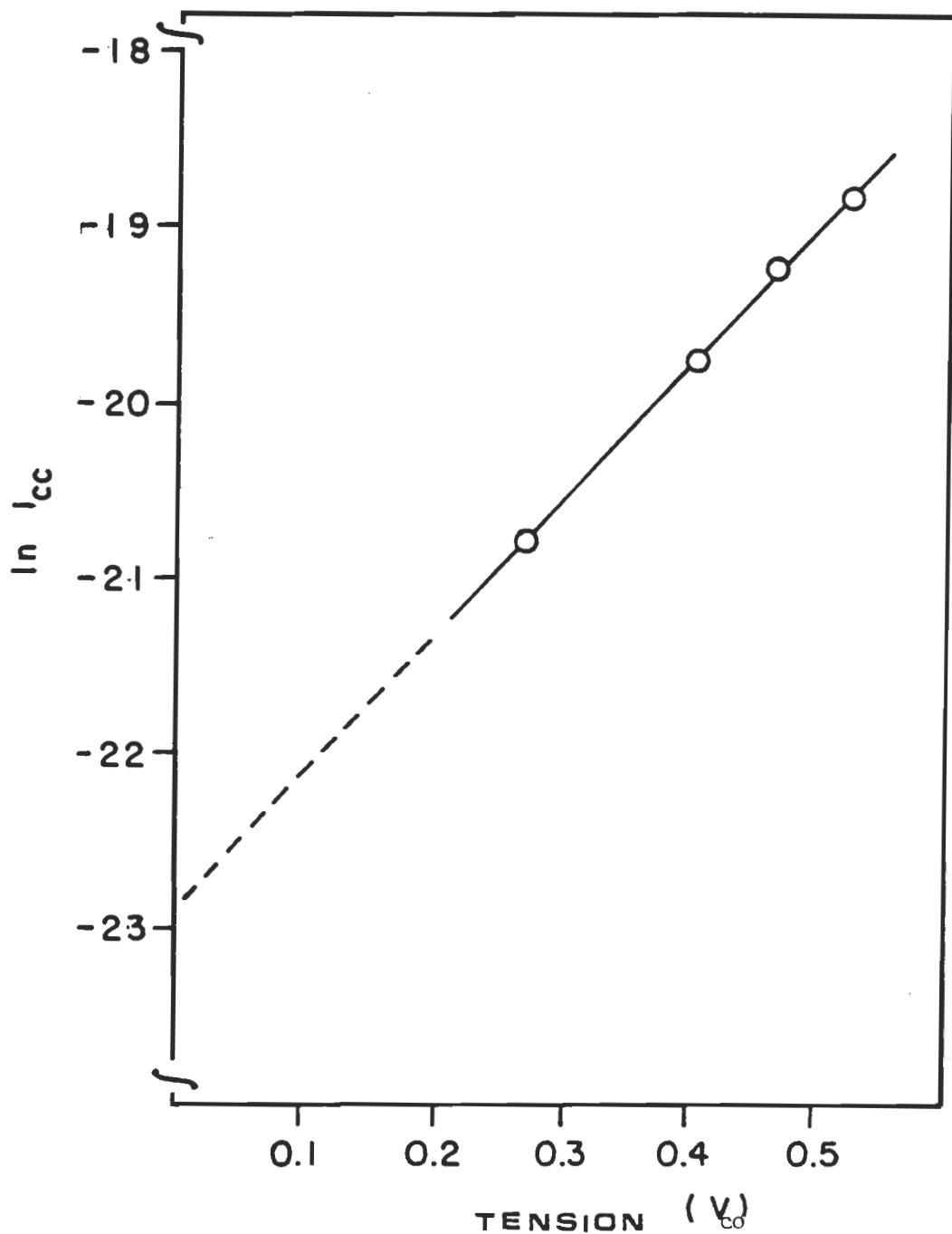


Figure 36. Courbe du logarithme du photocourant en fonction de la tension à circuit ouvert. Cellule de type-5 de fraction molaire 0,7:0,3.. Les mesures sont faites à 500 nm.

Tableau 5

Valeurs du facteur d'idéalité (n) et du courant de saturation (I_o)
pour différentes cellules de type-1 et 5.

Cellules	n		I_o (10^{-9} A/cm^2)	
	500 nm	680 nm	500 nm	680 nm
Type-1				
1	4,86	7,32	0,12	0,55
2	5,01	4,94	0,40	0,53
Type-5				
1*	4,77	--	0,72	--
2*	5,51	4,27	0,36	0,23
3**	4,43	--	0,17	--
4**	4,62	--	0,22	--
5**	6,14	4,86	0,34	0,23
6**	7,69	5,35	0,37	0,17
Moyennes				
	5,37	5,35	0,34	0,34

* Fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2

** Fraction molaire Chl a/Cantha 0,7:0,3

Tableau 6

Rapport du rendement quantique de cellules de type-1 et 5.

en fonction de la fraction molaire du caroténoïde.

Les mesures furent effectuées à 500 nm.

L'intensité lumineuse incidente est
approximativement égale à 13 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Fraction molaire de la canthaxanthine	R_m/R_t
0,0	1,00
0,05	1,30
0,10	1,64
0,20	1,94
0,30	2,08

où e est la charge élémentaire et N_{ph} , le nombre de photons incidents.

D) Discussion

a) Interprétation de la photoréponse des différents types de cellules

1. Cellules de type-2

Au début de ce chapitre, nous avons souligné le caractère rectifiant de la jonction Al/Chl a dû au fait que le travail de sortie de Al est plus petit que celui de la Chl a ($\phi_{Al} < \phi_{Chl\ a}$). C'est cette jonction qui constitue, dans les cellules de référence, la zone photoactive où a lieu la séparation de charges conduisant à l'observation de photoréponse. Par contre, nous avons noté que les cellules de type-2 (Al/Cantha/Chl a/Ag) ne donnent aucun photocourant lorsqu'elles sont éclairées en lumière monochromatique, dans une plage de longueur d'onde qui s'étend de 400 à 800 nm. En observant de telles données, il importe de connaître la nature de la jonction Al/Cantha et sa photoactivité.

Différentes études ont montré que les trous sont les porteurs de charge majoritaires dans les caroténoïdes,

caractéristique des semiconducteurs de type-P^{33,36}. D'autre part, il est bien connu que pour qu'un semiconducteur de type-P forme un contact rectifiant avec un métal, il faut que le travail de sortie du métal (ϕ_M) soit inférieur à celui du semiconducteur (ϕ_s). Dans le cas de Al et de Cantha, la condition à satisfaire est $\phi_{Al} < \phi_{Cantha}$, ϕ_{Al} est égal à 4,2 eV⁵⁵ (cette valeur peut diminuer à cause de la présence de Al₂O₃), par contre ϕ_{Cantha} n'est pas connu. Si nous considérons les potentiels électrochimiques d'oxydation (par rapport à l'électrode normale d'hydrogène) de la β -carotène ~ .98 V¹¹⁰, et de la Chl a ~ .80 V¹⁰⁵, nous pouvons, sur la base de similitude de structure entre la β -carotène et la Cantha, supposer que la Chl a sera plus facile à oxyder que la Cantha. Par conséquent nous pouvons déduire que Al aura tendance à céder ses électrons comparé à la Cantha. De ce fait le contact Al/Cantha serait rectifiant. Donc, l'absence de photoréponse dans les cellules de type-2 (Al/Cantha/Chl a/Ag) ne serait pas due à l'inexistence d'un contact rectifiant, la jonction formée n'est peut être pas efficace à séparer les porteurs de charge. Il faut aussi souligner que la vitesse de dissipation non radiative de l'exciton (sous forme de chaleur) est très élevée dans les caroténoides (temps de vie de l'exciton $\approx 10^{-12}$ sec⁵⁶); cette vitesse influence beaucoup la photoactivité de ces molécules en terme de mécanisme compétitif.

Si nous considérons le fait que les films Langmuir-Blodgett de la Cantha ne sont pas homogènes (voir Chapitre IV), il n'y a pas d'ordre sur une "longue distance", donc la recombinaison est grande. Alors l'absence de photoactivité dans les cellules de type-2 peut être d'ordre structurel, ou intrinsèque, c'est-à-dire que la Cantha serait tout simplement un très mauvais photoconducteur.

2. Cellules de type-3

L'observation de courant photovoltaïque avec les cellules constituées de Al/mélange Chl a:Cantha/Ag montre qu'il y a eu génération et séparation de porteurs de charge à l'interface Al/mélange. Cette photoactivité de la jonction est surtout due à la présence de Chl a à la surface de l'électrode de Al. L'absence de tension dans ces cellules peut être due à la présence de la Cantha dans la zone de désertion avec comme conséquence une réduction de la résistance de la zone photoactive.

3. Cellules de type-4 et 5

Dans les cellules de type-4, Al/Chl a/mélange/Ag, la disposition des monocouches est telle qu'une grande partie de la zone de désertion est assurée par les monocouches de Chl a (10 à 14 monocouches), cependant quelque monocouches de mélange Chl a:Cantha y sont également présentes. Ces dernières monocouches modifient les caractéristiques de la jonction et nous nous retrouvons ainsi dans le même cas que les cellules de type-3. D'autre part, la présence de la Cantha à la jonction mélange/Ag peut être une des causes de la faible efficacité de conversion des cellules de type-4. Il est possible que le mélange Chl a:Cantha forme des multicouches dont la structure ne permet pas de former un bon contact ohmique. A partir de ces remarques, nous pouvons conclure que la présence de la Cantha à la surface de Al ou dans la zone de désertion et sa présence à la surface de Ag provoquent une diminution de l'efficacité de conversion des cellules.

C'est pourquoi dans les cellules de type-5, nous avons adopté l'arrangement du genre Al/Chl a/mélange/Chl a/Ag. Cette disposition est soutenue d'ailleurs par nos mesures de capacité de jonction sur les cellules de référence, à partir desquelles nous avons déduit des largeurs de zone de désertion de $250 \pm 50 \text{ \AA}$. Si nous considérons qu'une monocouche de Chl a

a une épaisseur de $\sim 15 \text{ \AA}^\circ$, il faut environ 20 monocouches de Chl a pour couvrir la zone de désertion. Du côté de Ag, nous avons estimé que 10 monocouches de Chl a sont suffisantes pour assurer un contact ohmique non modifié par la Cantha, ou tout au moins avoir un contact dont le caractère rectifiant est nettement inférieur à celui de la jonction Al/Chl a. L'arrangement final donné par Al/20 monocouches de Chl a/14 monocouches de mélange/10 monocouches de Chl a/Ag, est celui qui donne la meilleure performance du point de vue photoconversion (voir tableau 3). Tout en mettant en évidence le transfert de l'énergie d'excitation de la zone neutre à la zone photoactive, cet arrangement montre, contrairement à la croyance générale, que la photoactivité n'est pas due uniquement aux photons absorbés à l'interface. Éventuellement, si nous réduisions le nombre de monocouches de mélange et que nous augmentons le nombre de monocouches de Chl a adjacentes à l'électrode de Al, nous pourrions déduire la longueur de diffusion de l'exciton. Les monocouches de mélange deviendraient ainsi une sonde permettant une excitation à une distance x de l'interface, ce qui permettrait de noter jusqu'où l'exciton peut diffuser.

b) Le mécanisme de l'apparition du photocourant dans la zone d'absorption de la canthaxanthine

Généralement, l'allure du spectre d'action nous renseigne sur le mécanisme de génération des porteurs de charge. Il est à souligner que l'absorption optique par les cristaux ou les agrégats organiques est souvent expliquée en terme d'exciton³⁸. Cette théorie de l'exciton amène l'hypothèse que si les spectres d'action et d'absorption se ressemblent, alors l'étape première de la photoconduction est la production d'excitons. L'exciton généré peut migrer à travers le pigment; pendant cette migration, il n'y a pas de charge électrique nette transportée. Les porteurs de charge apparaissent seulement après dissociation de l'exciton. Nous avons noté que les spectres d'action des cellules de types-3, 4 et 5 ressemblent aux spectres d'absorption des monocouches des mélanges correspondants. Donc, pour ces cellules, la théorie de l'exciton explique l'apparition de photocourant dans la bande d'absorption des caroténoïdes en terme de transfert d'énergie d'excitation (ou de migration de l'exciton) du caroténoïde (Car) aux molécules de Chl a.

Si nous comparons les cellules de type 1 à celles de types-3, 4 et 5, et que nous considérons que les molécules de caroténoïde transfèrent leur énergie d'excitation aux molécules de Chl a, il apparaît évident que l'addition du caroténoïde permet d'étendre la

capacité de la Chl a à photogénérer des porteurs de charge dans une zone de longueur d'onde où son absorption est très faible. Ainsi le rôle du Car dans les cellules de types-3, 4 et 5 est de sensibiliser la photoconduction de la Chl a. Le phénomène est souvent appelé photosensibilisation ou sensibilisation spectrale, il a déjà été observé pour plusieurs semiconducteurs^{57,58}. En utilisant un pigment approprié, on peut étendre la capacité photoélectrique du semiconducteur aux longueurs d'onde d'absorption du pigment. Les deux principaux processus qui contribuent à ce phénomène sont le transfert d'électron et le transfert d'énergie.

A la lumière de ce que nous avons dit plus tôt sur la migration de l'exciton, on peut d'emblée dire que le processus de transfert d'électron ne s'applique pas à nos cellules et que c'est le processus de transfert d'énergie qui s'applique. Cependant, il convient d'examiner les mécanismes des deux processus pour mieux saisir leur différences.

Dans le processus de transfert d'électron, le sensibilisateur injecte ou transfère son électron excité dans la bande de conduction du semiconducteur, d'où il est entraîné par un champ électrique. Plusieurs auteurs croient que c'est par ce mécanisme que différents semiconducteurs de type-N sont sensibilisés, en particulier, par la Chl a⁵⁷ et les porphyrines⁵⁸. La condition majeure pour le choix de ce processus est d'ordre énergétique; le

niveau de l'état excité du sensibilisateur doit être au-dessus du niveau de la limite inférieure de la bande de conduction du semi-conducteur. Dans le cas où cette condition n'est pas remplie, il est suggéré que l'électron passe à travers la barrière de potentiel par effet tunnel ou bien que l'électron excité, dans un premier temps, est piégé dans un état de surface localisé d'où il pourrait, dans un deuxième temps, atteindre la bande de conduction par effet thermique⁵⁹.

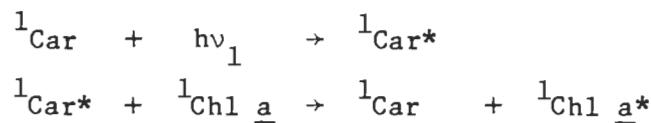
Quant au processus de transfert d'énergie, le sensibilisateur transfère son énergie d'excitation à l'accepteur. Sous l'action de cette énergie, si l'accepteur est un semiconducteur de type-N, les électrons piégés dans des niveaux de surface peuvent être excités dans la bande de conduction. Si l'accepteur est un semiconducteur de type-P, un électron est excité de la bande de valence à un niveau localisé de pièges, créant ainsi un trou dans la bande de valence. Pour le transfert d'énergie, il n'est pas nécessaire que le niveau de l'état excité du donneur soit au-dessus du niveau de la bande de conduction de l'accepteur. Cependant, l'existence d'états de surface appropriés pouvant participer au transfert d'énergie est nécessaire⁶⁰.

En général, dans les deux cas de sensibilisation, le donneur est adsorbé à la surface de l'accepteur, de sorte qu'il existe une interface entre le donneur et l'accepteur. En examinant les

constituants de nos cellules photovoltaïques, le donneur (Car) et l'accepteur (Chl a) sont mélangés dans la même phase, il n'y a donc pas d'interface entre les deux constituants. Cette considération structurelle fait que nous avons un cas particulier de sensibilisation par transfert d'énergie dont le mécanisme diffère de celui passant par des états localisés intermédiaires. Il est alors nécessaire de considérer d'autres mécanismes de transfert d'énergie.

Le transfert de l'énergie d'excitation des Car a été étudié par beaucoup d'auteurs en utilisant la méthode de fluorescence sensibilisée. Cette méthode spectroscopique est souvent employée pour mettre en évidence le transfert de l'énergie d'excitation d'un donneur D, ne fluoresçant pas, à un accepteur A lequel fluoresce. Le principe de la méthode consiste à fixer l'émission à une longueur d'onde où A seul émet puis, enregistrer le spectre d'excitation. Si la bande d'absorption de D apparaît dans le spectre d'excitation, on en conclut qu'il y a transfert d'énergie. Sineshchekov et col.⁶¹ ont appliqué cette méthode aux monocouches mixtes de Chl a et différents Car, dans tous les cas ils ont noté la présence de la bande des Car dans le spectre d'excitation. Nous avons appliqué la même méthode aux monocouches mixtes Chl a:Cantha (0,8:0,2) déposées à 20 mN/m sur des lamelles de quartz hydrophiles. Nous avons fixé l'émission à 730 nm. La figure 37 montre le spectre d'excitation obtenu. Nous pouvons noter la présence de la

bande de la Cantha dans le spectre d'excitation. Nos résultats concordent avec ceux de Sineshchekov et col.⁶¹, et montrent que les xanthophylles sont aussi capables de transférer leur énergie d'excitation comme les carotènes. Le mécanisme proposé est le suivant:



En 1985, Gust et Moore⁶² ont synthétisé une triade de molécules constituée d'une porphyrine liée d'un côté à un caroténoïde et de l'autre à une quinone. A l'aide d'un laser pulsé, ils ont noté le transfert d'électron de la porphyrine à la quinone suivi d'un transfert d'électron du Car à la porphyrine. Selon les auteurs, la présence de la quinone est nécessaire pour observer le transfert d'électron du Car à la porphyrine, ils ont aussi noté le transfert d'énergie du Car à la porphyrine. Suivant leurs résultats, le Car jouerait deux rôles, soit celui de donneur d'électron et de donneur d'énergie électromagnétique. En 1982, par des mesures photoélectriques, Joshi et col.⁶³ ont présenté des conclusions similaires avec le complexe covalent porphyrine-Car incorporé dans des bicouches planaires. En 1977, Beddard et col.⁶⁴ ont attribué l'inhibition de la fluorescence de Chl a en présence de la β -carotène au transfert d'électron de la β -carotène à la Chl a excitée. Le mécanisme proposé est le suivant:

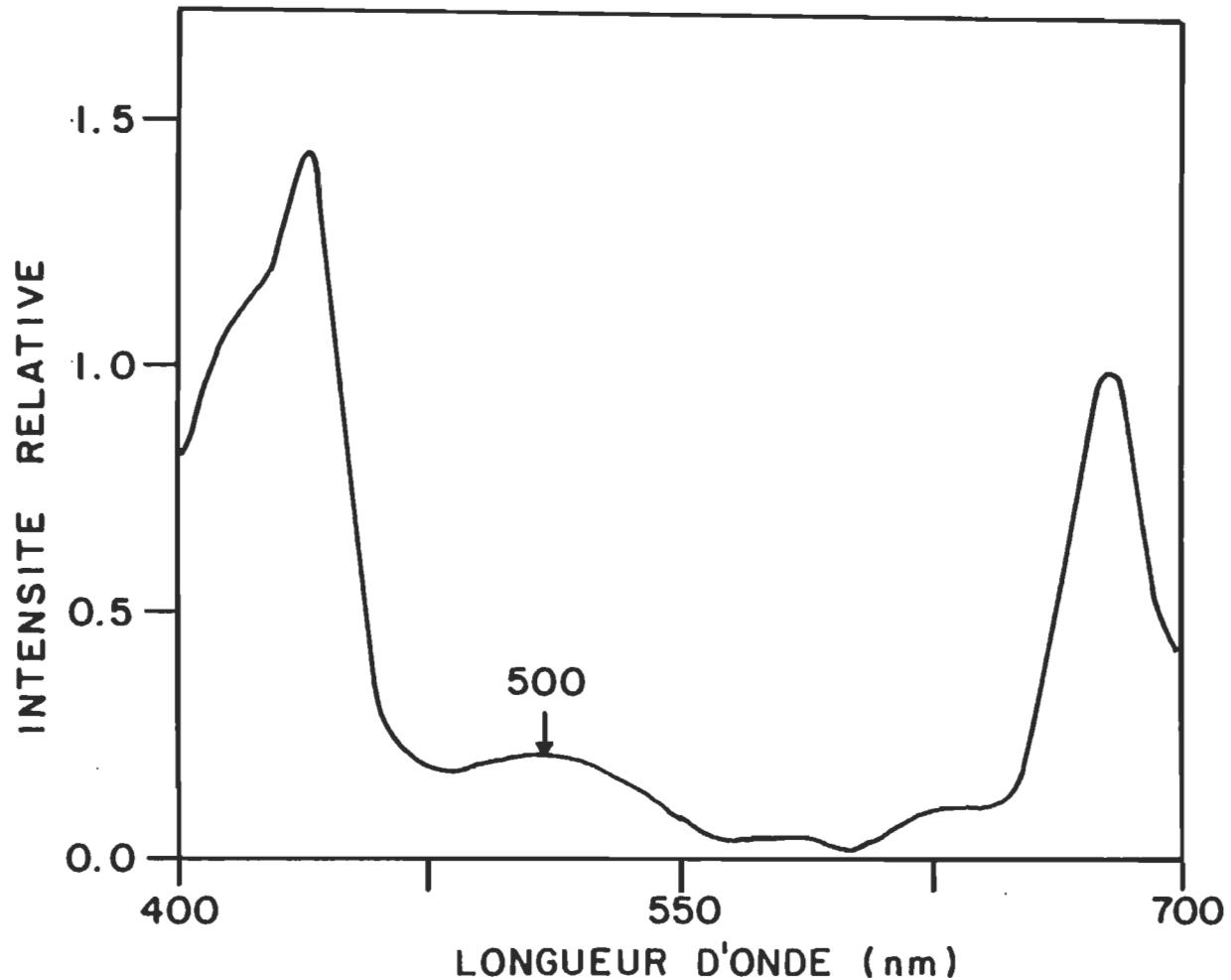
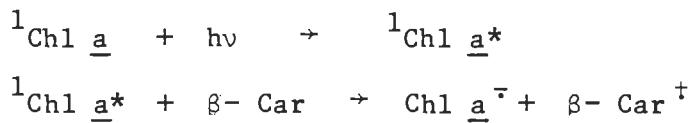
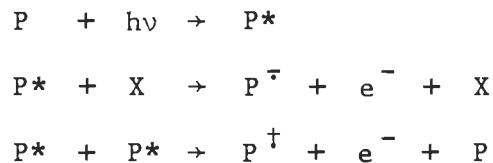


Figure 37. Spectre d'excitation (normalisé à 680 nm) d'une monocouche mixte Chl a/Cantha 0,8:0,2 déposée à 20 mN/m sur chaque côté d'une lamelle de quartz hydrophile. L'émission était fixée à 730 nm.

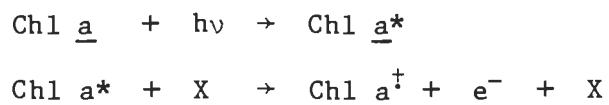


La participation de la Chl a et des Car à des réactions de transfert d'électron a aussi été démontrée par Lafferty et col.⁶⁵.

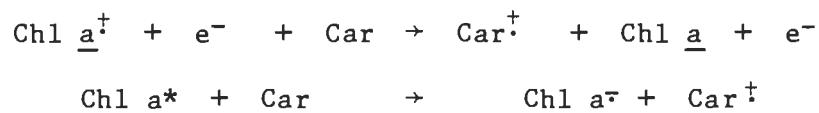
Dans le cas des différents types de cellules que nous avons étudiés, le rôle du Car en tant que donneur d'électron n'est pas évident. Ceci est appuyé par les observations faites avec les cellules ayant des jonctions Al/Cantha ou Al/mélange qui sont inefficaces à produire du photocourant et du photovoltage comparées aux jonctions Al/Chl a. D'autre part, plusieurs auteurs ont observé^{35,38}, pour les caroténoïdes mis entre deux électrodes auxquelles une tension externe est appliquée, des photocourants de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} A. Donc, même en présence d'un champ électrique externe, les Car demeurent de mauvais photoconducteurs peu efficaces à photogénérer des porteurs de charge. Quant à nos cellules, l'hypothèse de transfert d'électron est davantage infirmée si nous considérons les processus dominants de photogénération de porteurs de charge dans les semiconducteurs organiques. On sait que ces processus passent par la création de l'exciton suivie de sa dissociation par collision suivant le mécanisme:



où P est le pigment à l'état fondamental, P^* , le pigment excité, P^\cdot , le trou, e^- , l'électron et X, l'impureté, le défaut ou la surface de l'électrode. En se basant sur ce mécanisme, lorsqu'on éclaire une cellule de type-5 à travers l'électrode de l'Al (au maximum dans le rouge), on excite les molécules de Chl a, par la suite il y a production de porteurs de charge suivant le mécanisme:



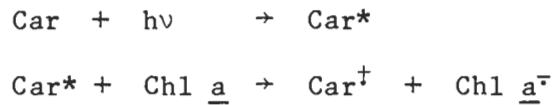
Si la Cantha (ou la Zéa) agit comme donneur d'électron, les deux possibilités que nous pouvons envisager sont les suivantes:



Dans le premier cas, le rôle du Car en tant que donneur d'électron, intervient seulement après la création des porteurs de charge, empêchant ainsi leur recombinaison. Par ce mécanisme, le Car devient une impureté ionisée augmentant le rendement quantique de génération des porteurs de charge tel que discuté par Popovic⁶⁶.

Dans le second cas, le Car transfère son électron directement à la Chl a excitée, et cela revient au mécanisme proposé par Beddard et col.⁶⁴; ce mécanisme devrait aussi modifier le rendement quantique de génération des porteurs de charge. Dans les deux cas, la présence du Car affectera le rendement de l'efficacité de conversion au maximum dans le rouge, cependant nos résultats n'ont montré aucune différence significative entre les cellules de types-1 et 5 quant à leur efficacité de conversion dans le rouge.

Lorsque nous éclairons les cellules à 500 nm, la plus grande partie de la lumière est absorbée par le Car. S'il y a un transfert d'électron, il doit s'effectuer de la façon suivante:



Un tel mécanisme de transfert d'électron a été proposé par Beddard et col. (1977)⁶³, mais il n'a pas été prouvé sans ambiguïté. Donc, lorsque le Car est excité à 500 nm, son rôle en tant que donneur d'électron n'est pas évident et d'autre part, lorsque la Chl a est excitée à 680 nm, le Car ne semble pas jouer le rôle de donneur d'électron, sinon cela se serait traduit par une augmentation de l'efficacité de conversion au maximum dans le rouge. En considérant nos résultats spectroscopiques sur la fluorescence sensibilisée qui montrent la bande du Car dans le spectre d'excitation de la

Chl a et en tenant compte du fait, que la photogénération des porteurs de charge se fait par un mécanisme excitonique impliquant la création, la migration et la dissociation de l'exciton, nous pouvons conclure que le transfert d'énergie est le mécanisme par lequel s'effectue la sensibilisation de la conduction de la Chl a.

c) Mécanisme de transfert d'énergie

Avant de déterminer le mécanisme par lequel le transfert d'énergie s'effectue, nous allons d'abord définir la nature des états de transition impliqués lors du transfert. Plusieurs auteurs^{67,69} s'accordent sur le fait que c'est l'état excité $^1\text{Ag}^-$ du caroténoïde qui sert de donneur pendant le transfert d'énergie; ce fait est illustré à la figure 38 pour la β -carotène et la Chl a⁶⁷ (le diagramme est aussi applicable à plusieurs autres caroténoïdes). Suivant ce diagramme, lorsque la β -carotène吸orbe la lumière, l'électron excité passe à l'état ^1Bu , puis à la suite d'une conversion interne, l'état singulet $^1\text{Ag}^-$ se forme. A partir de cet état, l'énergie est transférée à la Chl a avec formation de l'état singulet de cette dernière. Notons que la transition électronique de l'état fondamental à l'état ^1Ag est interdite, par conséquent son moment de transition est très petit.

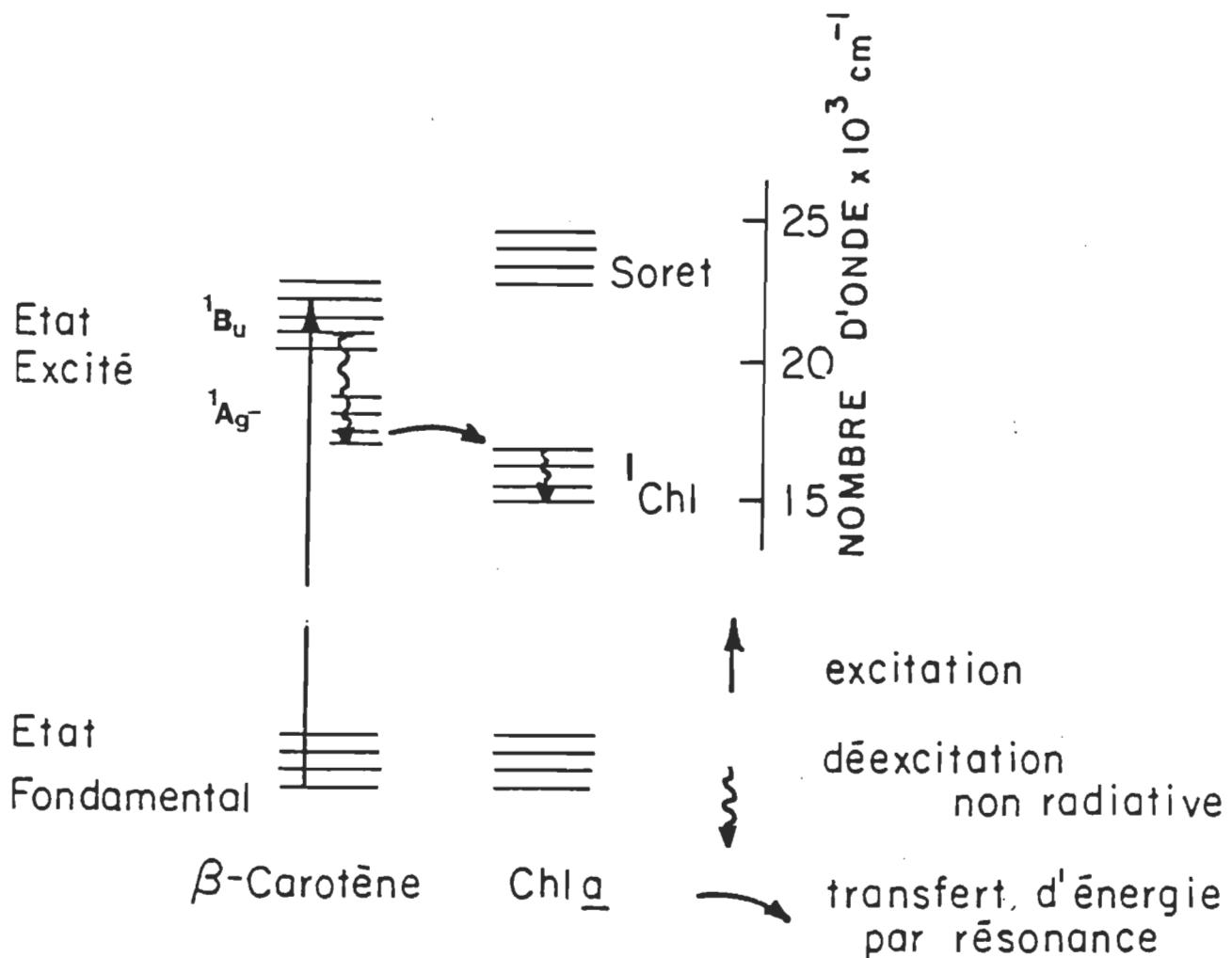
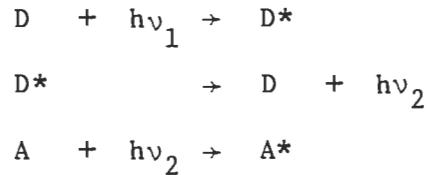


Figure 38. Diagramme d'énergie des états intervenant dans le transfert d'énergie entre la β -carotène et la Chl a (d'après Thrash)⁶⁷.

Les mécanismes de transfert d'énergie les plus courants sont les suivants⁷⁰: la voie triviale, le mécanisme de Förster et le mécanisme de Dexter.

1. Le mécanisme par voie triviale

Il consiste en l'émission d'un photon par le donneur, D, suivie de son absorption par l'accepteur, A; c'est un transfert radiatif décrit comme suit:



D et D* sont respectivement l'état fondamental et l'état excité du donneur. A et A* sont respectivement l'état fondamental et l'état excité de l'accepteur. Ce mécanisme n'est pas applicable dans notre cas puisque, le rendement quantique de fluorescence des caroténoïdes est négligeable.

2. Le mécanisme de Förster

Le fondement de ce mécanisme est celui de l'induction par le donneur excité D*, de l'oscillation d'un électron de l'accepteur. Le transfert d'énergie se fait lorsque l'oscillation

de l'électron de A est en résonance avec l'oscillation de l'électron de D*, à ce moment, l'électron excité de D* cesse d'osciller tandis que l'électron de A* oscille donnant ainsi un état excité de ce dernier. La constante de vitesse de transfert par ce mécanisme, k_{te} est proportionnelle au carré des moments de transition et inversement proportionnelle à la distance R_{DA} (élevée à la puissance 6) entre le donneur et l'accepteur, c'est-à-dire:

$$k_{te} \propto \frac{\mu_D^2 \mu_A^2}{R_{DA}^6} \quad (27)$$

μ_D est le moment de transition du donneur, μ_A , le moment de transition de l'accepteur. Deux facteurs majeurs limitent l'application de ce mécanisme à notre système, il s'agit du moment de transition du donneur et de la distance de séparation entre le donneur et l'accepteur.

L'équation 27 montre que la constante de vitesse k_{te} est proportionnelle au carré du moment de transition (μ_D^2) du donneur. Nous avons mentionné plus tôt, dans le cas des caroténoides, que μ_D est très petit parce que l'état ${}^1\text{Ag}^-$, à partir duquel le transfert d'énergie s'effectue, est une transition interdite. Lorsque μ_D est très petit, le mécanisme de Förster prévoit une très petite constante de vitesse, par conséquent l'efficacité de transfert d'énergie sera très faible, si on

tient compte du faible rendement quantique de fluorescence des caroténoïdes et des autres mécanismes de désactivation. Cependant, les données expérimentales montrent des efficacités de transfert d'énergie qui varient entre 20 et 50%^{61,71}, ce qui indique que le transfert se fait par un autre mécanisme. D'autre part, en considérant le rendement quantique de fluorescence des caroténoïdes (qui est relié à μ_D) Moore et col.⁷¹ ainsi que Naqvi⁶⁹, sont arrivés à la conclusion que le mécanisme de Förster ne peut pas expliquer le transfert d'énergie entre les caroténoïdes et la Chl a.

Le deuxième facteur qui limite l'application de ce mécanisme est la distance qui sépare les molécules. Dans tous les cas, le mécanisme de Förster est applicable seulement si la distance entre le donneur et l'accepteur est telle qu'il n'y a pas d'interaction forte entre eux. A ce titre, le mécanisme de Förster est d'ailleurs souvent appelé: mécanisme de "transfert d'énergie par faible couplage" ou "transfert d'énergie sur longue distance" ou encore "mécanisme coulombique de transfert d'énergie". Ces dénominations sont liées au fait que les seules énergies d'interaction qui sont considérées dans le mécanisme de Förster sont liées aux interactions coulombiennes. Mais lorsque les molécules sont très proches les unes des autres, les interactions deviennent grandes et

elles ne peuvent plus être considérées uniquement comme couloombiennes. Dans ces cas le mécanisme de Förster ne s'applique pas. Si nous comparons les spectres d'absorption des monomères de Chl a en solution à ceux des monocouches de Chl a déposées à 20 mN/m, on note que les spectres de ces dernières sont déplacés vers le rouge (~ 20 nm). Cela indique de fortes interactions entre les molécules, plusieurs études ont d'ailleurs été faites sur ces interactions⁷²⁻⁷⁴. D'autre part, nos mesures spectroscopiques faites sur les films Langmuir-Blodgett de la Cantha déposés à 20 mN/m ont indiqué la présence d'agrégats dans ces films (voir Chapitre IV) ce qui est lié à de fortes interactions entre les molécules. Dans les deux cas de déplacement spectral, nous pouvons supposer de très petites distances entre les molécules. Nous pouvons aussi considérer que la distance entre les molécules est très petite dans les monocouches mixtes Chl a/Cantha déposées à 20 mN/m. Dans ces conditions, les interactions sont telles que le mécanisme de Förster n'est pas applicable. Une conclusion identique a été retenue par Sineshchekov et col.⁶¹ à la suite de l'étude de transfert d'énergie sur les monocouches mixtes Chl a/caroténoïde.

3. Le mécanisme de Dexter

C'est le mécanisme de transfert d'énergie par échange d'électrons. Pour que ce mécanisme soit applicable il est nécessaire que le donneur, D, et l'accepteur, A, soient en contact ($R_{DA} \leq 10 \text{ \AA}$) et qu'il y ait un recouvrement des nuages électroniques des deux constituants. Dans de telles conditions, une double substitution d'électrons a lieu; l'électron excité de D^* est transféré à A tandis qu'un électron du niveau fondamental de A est transféré à D. Le résultat net est le transfert de l'énergie d'excitation de D^* à A ($D^* + A \rightarrow D + A^*$). La constante de vitesse de transfert d'énergie (k_{te}) de ce mécanisme est donnée par l'expression⁷⁰:

$$k_{te} = K J \exp(-2R_{DA}/L) \quad (28)$$

où K représente l'interaction entre les orbitales, R_{DA} , la distance entre D et A, L, le rayon de van der Waals et J, l'intégral de recouvrement spectral des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur.

Pour ce mécanisme, la vitesse et l'efficacité de transfert d'énergie sont indépendantes des moments de transition, mais elles dépendent de l'intégrale de recouvrement spectral,

J , et R_{DA} , la distance intermoléculaire. Le recouvrement spectral est important dans tous les trois mécanismes de transfert d'énergie que nous avons cités. Si nous considérons le diagramme d'énergie des états intervenant dans le transfert d'énergie entre la β -carotène et la Chl a (figure 38), on note que l'état $^1A_g^-$ de la β -carotène et l'état S_1 de la Chl a se recouvrent bien et permettent un transfert efficace de l'énergie d'excitation. D'autre part, nous pouvons estimer que l'arrangement compact, qui prévaut dans les monocouches mixtes déposées à 20 mN/m, permet d'avoir de très petites distances intermoléculaires nécessaires au transfert d'énergie par le mécanisme de Dexter. Ce mécanisme semble plus apte à décrire le transfert d'énergie dans notre système. Son application n'est pas affectée par le moment de transition. Par conséquent, la photosensibilisation, qui est à l'origine de l'apparition du photocourant dans la bande du caroténoïde, se fait par transfert d'énergie mais ce mécanisme est différent de celui s'effectuant à partir des états intermédiaires.

Dans le cas des systèmes naturels, le transfert d'énergie entre caroténoïdes et chlorophylles peut aussi s'interpréter par le mécanisme de Dexter. En effet, différents auteurs rapportent que les caroténoïdes sont liés aux complexes antennes pigment-protéine⁷⁵⁻⁷⁶. Ces liaisons peuvent assurer la

courte distance nécessaire à la réalisation du mécanisme de Dexter. D'autre part, la fonction de photoprotection^{69,75} que jouent les caroténoïdes se fait par inhibition de l'état triplet de la Chl a par le caroténoïde, c'est-à-dire le transfert d'énergie de l'état triplet de la Chl a au caroténoïde avec formation de l'état triplet de ce dernier, soit:



Les transferts d'énergie impliquant des états triplets ne sont pas efficacement réalisables par le mécanisme de Förster, ils ne se font que par le mécanisme de Dexter^{69,70}. Donc, si la photoprotection se fait par le mécanisme de Dexter, alors la distance intermoléculaire est telle que le mécanisme de Förster ne peut pas expliquer le transfert singulet-singulet. Cette remarque est valable seulement si les rôles de photoprotecteur et de pigment accessoire sont joués par les mêmes caroténoïdes.

d) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse

A partir de l'équation 22, nous prévoyons une relation linéaire entre le photocourant (I_{cc}) et l'intensité lumineuse incidente (I_{inc}) lorsque l'exposant γ est égal à l'unité

($\gamma = 1$); une relation de supra-linéarité lorsque $\gamma > 1$ ou de sous-linéarité pour $\gamma < 1$. Cette linéarité ou non-linéarité traduit la relation entre le nombre de porteurs de charge circulant dans le circuit externe et le nombre de photons incidents qui génèrent ces porteurs de charge. Les mécanismes probables de photogénération des porteurs de charge ont été donnés dans la section précédente. On se rappelle, qu'après absorption du photon, l'exciton formé peut entrer en collision avec la surface de l'électrode, une impureté ou un défaut et générer ainsi des porteurs de charge, le processus est alors monophotonique. Deux excitons peuvent aussi entrer en collision et générer des porteurs de charge, dans ce cas le processus est biphotonique.

Selon Rose⁵⁰, lorsqu'il y a une distribution exponentielle des pièges par rapport à la bande de conduction, la valeur de γ devient un nombre fractionnaire $\frac{1}{2} \leq \gamma \leq 1$. Dans le cas des processus monophotoniques, $\gamma = 1$, lorsqu'il y a une distribution uniforme des pièges, et on observe une relation de supra-linéarité ($\gamma > 1$) dans le cas des processus biphotoniques. Déjà nous pouvons éliminer le processus biphotonique parce que nos valeurs de γ sont inférieures à l'unité. Suivant le modèle de Rose⁵⁰, la distribution exponentielle en énergie des états de piége [$N_t(E)$] est exprimée par l'équation suivante:

$$N_t(E) = A \exp \left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT_c} \right] \quad (29)$$

où A est une constante, E_c , le niveau d'énergie de la bande de conduction, E_t , le niveau d'énergie des pièges, k, la constante de Boltzmann. La température, T_c , est un paramètre caractéristique qui représente la variation de la densité des pièges avec l'énergie, en général $T_c \geq T$ (T , est la température ambiante). Lorsqu'on éclaire une cellule ayant une telle distribution de pièges, un certain nombre de ces pièges sont convertis en centres de recombinaison, et ce nombre croît avec l'intensité lumineuse. Si nous considérons le fait que le nombre de porteurs de charge créés est proportionnel à l'intensité lumineuse, et que le taux de recombinaison est proportionnel au nombre de porteurs de charge et à la densité des centres de recombinaison, alors un accroissement de l'intensité lumineuse augmente la probabilité de recombinaison. Il en résulte une diminution du temps de vie des porteurs. Donc, la dépendance du photocourant à l'intensité lumineuse est fonction de la distribution des pièges. Ainsi, à une température donnée, γ est fonction de la distribution des pièges et s'exprime de la façon suivante:

$$\gamma = T_c / (T_c + T) \quad (30)$$

Nous pouvons voir que lorsque $T_c \geq T$ alors $\frac{1}{2} \leq \gamma \leq 1$, c'est le cas de sous-linéarité et lorsque $T_c \rightarrow \infty$, $\gamma = 1$, il y a une relation linéaire.

Nous avons souligné que la valeur de γ demeurait entre 0,75 et 0,99 à différentes longueurs d'onde. Ce résultat indique que le processus de génération des porteurs de charge se fait vraiment par voie excitonique et que même si les énergies des excitons (E_{exc}) sont différentes cela à peu d'influence sur la valeur de γ puisque la photogénération est extrinsèque, c'est-à-dire que la photogénération des porteurs de charge se fait (par voie indirecte) par collision entre l'exciton et l'impureté, le défaut ou l'électrode. L'exciton doit avoir seulement l'énergie nécessaire pour générer des porteurs, selon Meier⁷⁷ la condition est la suivante:

$$E_{exc} \geq I_c - E_{FM} \quad (31)$$

où E_{exc} est l'énergie de l'exciton, I_c , l'énergie d'ionisation du pigment, E_{FM} , le niveau de Fermi de l'électrode rectifiante.

La valeur fractionnaire de γ est parfois interprétée en terme de résistance en série⁷⁸. Cette interprétation est basée sur le fait que lorsque la résistance en série est grande, la lumière incidente polarise la cellule en direct; et cette polarisation augmente le courant thermo-ionique qui doit être soustrait du photocourant. Lorsque l'intensité lumineuse augmente, la tension de polarisation directe augmente, de ce fait le photocourant en court

circuit diminue à cause de la recombinaison résultant de cette polarisation. Le photocourant en court circuit est exprimé comme suit:

$$I_{cc} = I_{ph} - I_o [\exp q(V + I_{cc} R_s) / nkT - 1] \quad (32)$$

Le modèle de distribution exponentielle des pièges est basé sur les propriétés des matériaux alors que la résistance en série est une propriété macroscopique de la cellule. Il est difficile de déterminer dans quel cas les deux interprétations s'équivalent ou se complètent, et dans quel cas l'une domine par rapport à l'autre, parce que la résistance série de nos cellules est élevée et la densité des pièges présents est probablement aussi élevée. Cependant, selon les deux interprétations, la recombinaison augmente avec la densité des porteurs minoritaires qui est fonction de l'intensité lumineuse. Pour surmonter la difficulté du choix d'interprétation, nous pouvons retenir que la valeur fractionnaire de l'exposant de lumière, γ , est due à la recombinaison.

- e) Effets de la variation de l'intensité lumineuse sur la puissance et l'efficacité de conversion

Nous avons observé une augmentation du maximum de puissance électrique des cellules avec l'intensité lumineuse incidente

(I_{inc}). Ce résultat est dû à la dépendance du photocourant (I_{ph}) de l'intensité lumineuse (voir figure 30, 33 et 34). Même si la tension (V_{ph}) n'augmente pas avec I_{inc} de la même façon que le photocourant, la puissance maximale (P_{max}) augmentera avec l'intensité lumineuse à cause de la variation importante du photocourant au maximum de puissance, $I_{ph(max)}$. Cela est illustré par l'expression de la puissance maximale soit:

$$P_{max} = I_{ph(max)} \times V_{ph(max)} \quad (33)$$

Pour ce qui est de l'efficacité de conversion, $\eta\%$, au maximum d'absorption dans le rouge, nous avons noté qu'elle diminue lorsque I_{inc} augmente, alors qu'à 500 nm, elle demeure constante ou augmente avec l'intensité lumineuse (voir fig. 34 et tableau 4). L'efficacité de conversion est exprimée de la façon suivante:

$$\eta\% = \frac{P_{max}}{P_{lum}} \times 100 \quad (34)$$

où P_{max} est la puissance électrique maximale de la cellule, P_{lum} , la puissance lumineuse incidente. On peut aussi exprimer la différence, ΔP , entre la puissance électrique et la puissance lumineuse incidente par:

$$\Delta P = P_{lum} - P_{max} \quad (35)$$

Cette différence provient de différents facteurs d'origines intrinsèque et extrinsèque. Parmi ces facteurs, nous avons mentionné la recombinaison, dont le taux augmente avec l'intensité lumineuse.

Au maximum d'absorption dans le rouge, la diminution de $\eta\%$, lorsque l'intensité lumineuse augmente (figure 34), est liée au fait que le taux de recombinaison des porteurs minoritaires augmente avec l'intensité lumineuse. Donc, même si la puissance maximale augmente en fonction de I_{inc} , les pertes dues à la recombinaison augmentent aussi et il en résulte une diminution de l'efficacité de conversion, parce que ΔP augmente avec l'intensité lumineuse.

Le taux de recombinaison est fonction de la densité des porteurs minoritaires qui est fonction de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde. Pour une même intensité lumineuse, la densité des porteurs minoritaires photogénérés est plus grande lorsque la lumière est fortement absorbée comparée au cas où la lumière est faiblement absorbée. Dans ce dernier cas, il faut davantage augmenter l'intensité lumineuse pour avoir la même densité de porteurs minoritaires. Cette remarque est illustrée à 500 nm (figure 34) où nous avons observé une augmentation de l'efficacité de conversion lorsque l'intensité lumineuse augmente. Nous pouvons supposer dans ce cas que nous n'avons pas atteint la plage d'intensité lumineuse à laquelle nous devrions observer une diminution de

l'efficacité de conversion par suite de l'augmentation des recombinations. En principe, l'efficacité de conversion reste constante, si le taux de recombinaison n'augmente pas avec l'intensité lumineuse. Une augmentation de l'efficacité de conversion avec la puissance lumineuse incidente (voir figure 34), suggère que le mécanisme de photogénération des porteurs de charge n'est pas le même à 500 qu'à 680 nm. On pourrait supposer une forte injection des porteurs de charge par l'électrode, mais dans ce cas les spectres d'action n'auraient pas ressemblé aux spectres d'absorption. D'autre part, les valeurs de l'exposant de lumière (γ), déterminées à 440, 500, 620 et 680 nm, n'ont pas montré l'évidence d'une diversité de mécanisme, en ce sens que les valeurs de γ étaient du même ordre de grandeur (voir section d du présent chapitre). En considérant les spectres d'action et les valeurs de γ , nous n'avons pas pu interpréter l'augmentation de l'efficacité de conversion en fonction de la puissance lumineuse incidente à 500 nm.

En ce qui concerne l'augmentation du rendement quantique avec la fraction molaire du caroténoïde (voir tableau 6), ceci s'explique par le fait qu'à 500 nm, la génération du photocourant est surtout limitée par le nombre d'excitons capables de migrer dans la zone de désertion après le transfert de l'énergie électromagnétique absorbée par le caroténoïde. Lorsque le nombre de molécules de caroténoïde est élevé, le nombre de photons que ces molécules peuvent transférer aux molécules de Chl a est grand et le nombre

d'excitons (ainsi transférés) qui pourront diffuser dans la zone d'espace de charges sera aussi élevé. L'effet net est une augmentation du photocourant.

f) Effets de l'intensité lumineuse sur la résistance et le facteur de forme

Les valeurs de résistance (R_s) que nous avons déterminées sont très élevées (5-200 M Ω). Cette résistance élevée est responsable du caractère triangulaire des courbes courant-tension (en mode photovoltaïque) photocourant de nos cellules. Les différents paramètres qui contribuent à cette valeur élevée de la résistance sont les suivants: la résistance de la couche mince de pigment, la résistance du contact ohmique ainsi que la résistance de l'oxyde d'aluminium. La résistivité de la couche de pigment est augmentée par les pièges et les centres de recombinaison lesquels diminuent la mobilité et le temps de vie des porteurs de charge. Par conséquent, ils diminuent la densité des porteurs de charges libres. Les discussions précédentes au sujet des valeurs fractionnaires de γ et de la variation de l'efficacité de conversion en fonction de l'intensité lumineuse suggèrent l'existence de pièges et de centres de recombinaison dans nos cellules. Leurs origines sont liées aux impuretés et aux défauts existant dans les monocouches et aux interfaces entre les monocouches adjacentes.

La résistance due au contact ohmique se révèle parfois très importante du fait que plusieurs contacts considérés comme ohmiques sont en réalité de faibles diodes de Schottky ayant des zones de désertion dont la résistance s'ajoute à la résistance série de la cellule. Dans le cas précis de la jonction Chl a/Ag, étant donné que nous ne connaissons pas le travail de sortie de la Chl a, il est possible que le caractère ohmique du contact Chl a/Ag soit uniquement dû au fait que le caractère rectifiant du contact Al/Chl a annule celui de Chl a/Ag. Nos mesures de capacité faites sur les cellules de type Al/Chl a/Ag et CdS/Chl a/Ag⁴⁸ suggèrent que la jonction Chl a/Ag n'est pas une jonction ohmique idéale.

La couche de Al₂O₃ peut aussi, suivant son épaisseur, contribuer à augmenter la résistance en série de la cellule. En général, si l'épaisseur de l'oxyde est plus petite que la longueur de diffusion des porteurs de charge, sa contribution à la résistance en série de la cellule sera nulle. Par contre, si l'épaisseur est plus grande que la longueur de diffusion, la contribution de l'oxyde deviendra très importante, et le mécanisme de transport du courant sera modifié. Nous reviendrons sur l'effet de l'oxyde d'aluminium dans les pages qui suivent. Des mesures plus spécifiques seront nécessaires afin de déterminer la contribution des différents paramètres. D'une part, déterminer la résistance de contact, par exemple, par la méthode des trois électrodes⁷⁹ et

d'autre part, évaluer la résistance de l'oxyde d'aluminium et la résistance des multicoques de pigments entre deux métaux formant de bons contacts ohmiques par des mesures de capacité.

En ce qui concerne l'effet de l'intensité lumineuse sur la résistance déterminée par l'adaptation d'impédance (voir figure 30 et tableau 4), nous avons noté de façon générale que la résistance diminue lorsque l'intensité lumineuse incidente augmente. Cela est probablement dû à l'augmentation de la densité des porteurs de charge sous l'effet de l'énergie lumineuse. Mais, la diminution de la résistance n'a pas modifié le caractère triangulaire des courbes courant-tension (voir figure 32). D'autre part, bien que le facteur de forme (FF) soit fonction de la résistance, nous n'avons pas noté d'augmentation de FF lorsque la résistance diminue. Dans certains cas, nous avons même observé une diminution du facteur de forme. En principe, ce dernier doit augmenter lorsque la résistance diminue. Sa diminution montre qu'il est contrôlé par la recombinaison parce que le taux de recombinaison augmente lorsque l'intensité lumineuse incidente augmente. D'autres auteurs⁸⁰ ont présenté des conclusions semblables dans le cas du taux de recombinaison élevé.

En considérant la variation de la résistance en fonction de l'intensité lumineuse (figure 35), nous pouvons supposer que la résistance due aux multicoques de pigments est importante parce

que l'énergie lumineuse a peu d'effet sur la résistance de la couche d'oxyde d'aluminium. Cependant, ces résultats ne nous permettent pas de tirer des conclusions quant à la contribution exacte des différents paramètres.

g) Effet de la couche d'isolant

La présence de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de la couche d'arachidate de cadmium (deux couches d'isolant) à l'interface Al/Chl nous amène à nous poser la question sur la nature de cette jonction. La question ici n'est pas de savoir si la jonction est rectifiante (cela a déjà été démontrée), mais elle est de savoir si, malgré la présence de l'isolant, nous devons considérer la jonction simplement comme une jonction de type Schottky tel que proposé par Lawrence et col.⁹ ou comme une jonction de type métal-isolant-semiconducteur (MIS) tel que suggéré par Yamashita et col.^{81,82} pour la jonction Al/phthalocyanine.

Les jonctions MIS et les jonctions semiconducteur-isolant-semiconducteur (SIS) suscitent un grand intérêt dans l'étude des dispositifs photovoltaïques parce qu'il fut noté que la présence de la couche d'isolant pouvait augmenter l'efficacité de conversion. Parmi ces dispositifs, il en existe certains dans lesquels la couche d'isolant est délibérément introduite dans la jonction. A ce

chapitre, on peut mentionner l'utilisation des films Langmuir-Blodgett d'acides gras pour mieux contrôler l'épaisseur de la couche d'isolant⁸³⁻⁸⁴ ou la déposition d'une couche d'oxyde de semiconducteur (ou de métal) sur la surface du semiconducteur⁸⁵⁻⁸⁶. Il existe d'autres dispositifs où la couche d'isolant est introduite dans la jonction de façon non délibérée. Parmi ces cas, on peut citer la formation d'une couche d'oxyde à la surface du semiconducteur (par exemple SiO_2 sur Si) ou l'oxydation de la surface de l'électrode (Al_2O_3 sur Al). Dans tous les cas, l'épaisseur de la couche d'isolant détermine les caractéristiques et la performance du dispositif photovoltaïque. Pour saisir l'influence de la couche d'isolant, la méthodologie généralement utilisée consiste à déterminer l'effet de la couche d'isolant sur les paramètres souvent employés pour analyser la performance d'une cellule photovoltaïque. Ces paramètres sont le facteur de forme (FF), le photocourant en court circuit (I_{cc}) et la tension en circuit ouvert (V_{co}). La variation de l'un de ces facteurs influence grandement la valeur de l'efficacité de conversion.

Dans le cas de nos cellules, l'épaisseur de la couche de Al_2O_3 formée dans l'atmosphère ambiante, varie entre 10 et 35 \AA ⁸⁷⁻⁸⁸. Nous pouvons supposer que cette épaisseur reste constante assez longtemps à cause du traitement appliqué à l'aide de la solution de dichromate de potassium⁹. A cette couche d'oxyde s'ajoute la monocouche d'arachidate de cadmium d'épaisseur

égale à 23 Å⁸⁹. Alors l'épaisseur totale varie entre 33 et 60 Å. En se basant uniquement sur la présence et l'épaisseur de la couche d'isolant, nous pouvons considérer que la jonction Al/Chl a est une jonction de type MIS. Lorsque l'épaisseur de la couche d'isolant est supérieure à 10 Å, la jonction n'est plus traitée comme une de type Schottky. Une autre façon très simple d'aborder la question sur la nature de la jonction consiste à ignorer la couche d'arachidate de cadmium et à considérer uniquement l'effet de la couche de Al₂O₃ sur le travail de sortie de l'électrode d'aluminium. Dans ce cas, la jonction n'est pas traitée comme une jonction de type MIS. Nous allons d'abord analyser la question du point de vue de variation du travail de sortie.

Lorsque nous avons une cellule photovoltaïque du type métal/semiconducteur/métal [MSM] avec une jonction rectifiante, la valeur maximale de tension en circuit ouvert (V_{CO}) de la cellule est égale à la différence des travaux de sortie des deux métaux. Dans le cas de nos cellules, ϕ_{Al} est égal à 4,2 eV⁵⁵ et ϕ_{Ag} est environ 4,5 eV⁵⁵. La différence des deux travaux de sortie est seulement de 300 mV, cependant les valeurs de tension que nous avons mesurées varient entre 100 et 800 mV. Cela pourrait s'expliquer par les résultats des travaux de Hofmann et col.⁹⁰ qui rapportent que le travail de sortie de Al diminue en présence de Al₂O₃. Donc si ϕ_{Al} diminue à cause de la couche de Al₂O₃, la différence entre ϕ_{Al} et ϕ_{Ag} devient grande et la

tension de la cellule est élevée. Cette hypothèse de variation du travail de sortie est valable et peut être davantage consolidée en fabriquant des cellules sous vide pour empêcher l'oxydation de l'aluminium. Les travaux faits dans ce sens par Stanbery et col.⁹¹ sur les cellules de types Al/porphyrine/Ag fabriquées sous vide et sous atmosphère d'oxygène ont montré que l'efficacité de conversion, des cellules fabriquées en présence d'oxygène, est plus grande que celle des cellules fabriquées sous vide. Mais les auteurs estiment que l'oxygène a servi au dopage du pigment et à l'oxydation de la surface de l'électrode d'aluminium. D'autres expériences sont nécessaires pour différencier ces deux rôles de l'oxygène et confirmer davantage l'hypothèse de diminution du travail de sortie. Nous allons maintenant aborder la question du point de vue de la théorie MIS.

Dans les conditions optimales d'utilisation de la couche d'isolant dans les jonctions, la présence de l'isolant augmente surtout la valeur de la tension sans varier le photocourant en court circuit. Cependant, lorsque l'épaisseur de l'isolant devient trop grande, le photocourant diminue et l'efficacité de conversion de la cellule diminue aussi. La théorie du MIS tente surtout d'expliquer comment on peut augmenter la tension sans diminuer le photocourant. Pour mieux saisir ce point de vue, considérons l'expression de la tension en circuit ouvert (V_{CO}) donnée par l'équation suivante:

$$V_{CO} \approx \frac{nKT}{q} \ln \frac{I_{CC}}{I_0} \quad (36)$$

lorsque I_{CC} est constant, nous pouvons augmenter la tension en augmentant le facteur d'idéalité (n) ou en diminuant le courant de saturation (I_0) qui est un courant d'obscurité dû aux porteurs majoritaires. Donc, diminuer I_0 revient à diminuer le courant des porteurs majoritaires. Rappelons que le photocourant (I_{CC}) est dû aux porteurs minoritaires. Les différents aspects de la théorie du MIS consistent alors à déterminer comment la couche d'isolant augmente le facteur d'idéalité (n) et comment elle diminue le courant des porteurs majoritaires (I_0) sans faire varier le courant des porteurs minoritaires (I_{CC}).

- Selon Fonash⁹², on peut diminuer le courant des porteurs majoritaires en introduisant à l'interface isolant/semiconducteur des états localisés ayant une section efficace de capture des porteurs majoritaires plus grande que celle des porteurs minoritaires. Dans ce modèle les états de surface jouent un rôle important dans l'augmentation de la tension.
- Singh et Shewchun⁹³ rapportent qu'on peut diminuer le courant des porteurs majoritaires en choisissant convenablement le métal et le dopage du semiconducteur de façon à ce qu'à l'équilibre, il y ait une couche d'inversion à l'interface

isolant/semiconducteur. Cela donnerait une "diode MIS de porteurs minoritaires", dans laquelle le courant est dû au flux des porteurs minoritaires entre le métal et la bande d'énergie de ces porteurs dans le semiconducteur. Dans une telle diode, le courant des porteurs majoritaires est très petit. Lorsque ces cellules opèrent en mode photovoltaïque (à court circuit), le quasi-niveau de Fermi des porteurs minoritaires coïncide avec le niveau de Fermi du métal. Dans ce modèle, la présence de la couche d'inversion est nécessaire pour réduire le courant des porteurs majoritaires.

- Card et Yang⁹⁴ ont étudié le cas où il n'y a pas de couche d'inversion et où le quasi-niveau de Fermi des porteurs minoritaires ne coïncide pas avec le niveau de Fermi du métal. Les auteurs considèrent que l'augmentation de la tension de ces cellules est due à l'effet de la couche d'isolant sur le coefficient de transmission (par effet tunnel) des porteurs majoritaires. Lorsque l'épaisseur de la couche d'isolant n'est pas trop grande, le photocourant n'est pas affecté parce que le courant des porteurs minoritaires demeure contrôlé par la diffusion. Selon ce modèle, le courant des porteurs majoritaires sous polarisation directe (induite par la lumière) est donné par l'expression suivante:

$$I_{maj} = I_o \exp(-\chi^{\frac{1}{2}}\delta) [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (37)$$

où $\exp(-\chi^{\frac{1}{2}}\delta)$ est la probabilité de transmission, χ est la barrière de transmission, δ , l'épaisseur de la couche d'isolant.

L'expression de l'équation 36 devient alors:

$$V_{co} = \frac{nkt}{q} \left[\ln \frac{I_{cc}}{I_o} + \chi^{\frac{1}{2}}\delta \right] \quad (38)$$

On peut voir que lorsque le coefficient de transmission ($\chi^{\frac{1}{2}}\delta$) est grand, la tension devient grande. Les diodes ainsi décrites sont souvent appelées: "diodes MIS de porteurs majoritaires".

Dans les "diodes MIS de porteurs majoritaires", le courant de polarisation directe est limité par le passage des porteurs à travers l'isolant, et le transport est gouverné par le mécanisme thermo-ionique régissant le transport des porteurs majoritaires dans les jonctions de Schottky. Par contre, dans les "diodes MIS de porteurs minoritaires", le courant est limité par son passage à travers le semiconducteur, le transport des porteurs se fait par le mécanisme de diffusion qui régit le flux des porteurs minoritaires comme dans les jonctions N-P diffusées. Il peut arriver que le transport du courant se fasse par les deux mécanismes, mais sous certaines conditions (température, tension), l'un des deux mécanismes devient dominant.

La méthodologie de l'étude des diodes de Schottky de type MIS consiste à déterminer la valeur du facteur d'idéalité (n) pour examiner son effet sur la tension, et aussi à déterminer le type de MIS. Cela permet d'expliquer par quel mécanisme le courant de saturation a été réduit. Généralement, pour différencier les deux types de MIS, on porte en graphique $\ln(I_o/T^a)$ en fonction de $1/T$, où a est une constante. La pente de la droite obtenue donne une énergie d'activation, suivant que cette énergie soit supérieure ou inférieure à la largeur de la bande interdite, nous avons respectivement un MIS du type "limité par l'isolant" ou "limité par le semiconducteur"⁹⁵. Malheureusement, nous ne disposons pas de moyens techniques pour faire de telles mesures. Une autre méthode peut être appliquée, elle consiste à porter en graphique le logarithme du photocourant ($\ln I_{cc}$) en fonction de la tension à circuit ouvert (V_{co}), la pente de la droite obtenue donne le facteur d'idéalité, n . Une valeur élevée de ce dernier suggère un MIS du type "limité par l'isolant". La recombinaison augmente aussi le facteur d'idéalité, mais lorsque la valeur est très élevée ($n > 3$), elle indique l'effet de l'isolant. Cet effet est mieux caractérisé lorsqu'on considère l'expression⁴⁹ de n en fonction de la densité des états de surface, D_{ss} du semiconducteur, et de l'épaisseur de la couche d'isolant, δ , soit:

$$\frac{1}{n} = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q\delta D_{ss}} \quad (39)$$

$$n = 1 + \frac{q\delta D_{ss}}{\epsilon_i}$$

où ϵ_i est la constante diélectrique de l'isolant, q, la charge élémentaire.

Dans le cas de nos cellules, la valeur moyenne de n que nous avons déterminée en portant en graphique $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} (voir figure 36 et tableau 6) est de 5,34. Cette valeur élevée pourrait suggérer des "cellules MIS à porteurs majoritaires" même si les valeurs de V_{co} utilisées pour déterminer n sont entachées de 5 à 20% d'erreur. Une telle valeur de n, supérieure à l'unité, montre que le facteur d'idéalité contribue à l'augmentation de la tension (voir équation 38). Fabre⁹⁶ a effectué des mesures semblables sur des cellules de type Ti - SiO₂ - Si (Si type P), et les valeurs de n qu'il a déterminées variaient entre 1,5 et 3,0. L'auteur était arrivé à la même conclusion que nous quant à l'effet de n sur la tension. Il est difficile d'estimer l'effet de la variation du courant de saturation, I_o , sur la tension parce que nous ne connaissons pas la valeur de I_o lorsqu'il n'y a pas d'isolant à l'interface. Cependant, considérant que la barrière de Schottky (ϕ_b) augmente avec l'épaisseur de la couche d'isolant, la valeur de I_o devrait alors être plus petite. Donc, nous pouvons considérer que les deux facteurs (n et I_o) contribuent à l'augmentation du V_{co} .

En ce qui concerne le photocourant (I_{cc}) et le facteur de forme (FF), selon la théorie du MIS et les mesures expérimentales, il existe une épaisseur critique de l'isolant au delà de laquelle il y a une suppression notable du photocourant et par conséquent, du facteur de forme et de l'efficacité de conversion. Dans le cas où SiO_2 constitue l'isolant, cette épaisseur critique varie entre 15 et 30 Å^{93,94}. Étant donné que nous ne pouvons pas varier l'épaisseur de Al_2O_3 , ou celle d'une monocouche d'arachidate de cadmium, il est difficile d'estimer l'épaisseur critique dans le cas de nos cellules. Cependant, la forme des courbes courant-tension mesurées dans l'obscurité nous renseigne si, effectivement, l'épaisseur de la couche d'isolant est trop grande. En principe, dans une diode de Schottky, la hauteur de la barrière de Schottky, ϕ_b , n'est pas fonction de la tension appliquée et, en polarisation inverse, on observe une saturation du courant dont la valeur maximale est I_o . Selon Rhoderick⁴⁹, lorsqu'on applique une tension à la jonction MIS, une partie de la tension se retrouve dans la couche d'isolant de telle sorte que, la hauteur de la barrière de Schottky ϕ_b devient fonction de la tension appliquée. Cette dépendance de ϕ_b change la forme des courbes courant-tension. Ainsi, en polarisation inverse, lorsque l'épaisseur de l'isolant est trop grande, la hauteur de la barrière diminue quand la tension appliquée augmente et on n'observe pas de saturation de courant, c'est-à-dire que I_o varie avec la tension. Pour les raisons techniques déjà mentionnées, nous n'avons pas effectué des

mesures de courant-tension dans l'obscurité. Mais, si nous considérons les mesures effectuées par d'autres auteurs sur les jonctions Al/Chl a⁹, Al/phthalocyanine⁹⁷, Al/porphyrine⁹⁸, les courbes courant-tension tracées par ces auteurs ne montrent pas d'insaturation importante de I_o . Suivant ces résultats, l'épaisseur de la couche de Al₂O₃ ne semble pas excessive. Toutefois, pour exprimer la variation du courant en fonction de la tension appliquée, certains de ces auteurs ont utilisé des équations thermioniques modifiées par la résistance série des cellules. Cela ramène encore la question non résolue de la section précédente sur la contribution de l'oxyde l'aluminium dans la résistance série. Il nous est alors difficile d'estimer l'effet de Al₂O₃ sur le photocourant.

D'autre part, en ce qui concerne l'arachidate de cadmium, les travaux de Tredgold et col.⁸³ ont montré qu'une monocouche de stearate de cadmium, déposée à l'interface GaP/Au, augmente la tension de la diode sans diminuer le photocourant par rapport aux diodes sans monocouche de stearate. Il est donc probable, à cause de la similitude de structure entre le stearate et l'arachidate de cadmium, que ce dernier ne diminue pas le photocourant de nos cellules.

Sur la base des considérations précitées, nous avons la certitude que l'oxyde d'aluminium et la couche d'arachidate de cadmium

augmentent la tension de nos cellules, mais leurs effets (individuels et complémentaires) sur le photocourant demeurent déductifs et non circonscrits. Il devient alors primordial d'effectuer des mesures courant-tension dans l'obscurité et, de remplacer Al par d'autres métaux ou semiconducteurs dégénérés tels que le sulfure de cadmium (CdS). Cela permettra d'une part, d'avoir la forme de la courbe I-V et d'autre part, de pouvoir comparer la jonction Al/Al₂O₃/arachidate de cadmium/Chl a à d'autres jonctions de la Chl a. Déjà nos résultats préliminaires obtenus à partir de la Chl a électrodepositée sur Al et sur CdS, en absence d'arachidate de cadmium, montrent que les photocourants des cellules de type CdS/Chl a/Ag⁴⁸ sont supérieurs à ceux des cellules de type Al/Chl a/Ag. Cependant, l'efficacité de conversion des cellules CdS/Chl a/Ag demeure égale à celle des cellules de type Al/Chl a/Ag parce que les tensions de ces dernières sont supérieures à celles des cellules de type CdS/Chl a/Ag. D'autre part, les résultats de Uehara et col.⁴⁷, sur les cellules de type PVA/Chl a/Au (la jonction polyvinyl alcool/Chl a est la jonction rectifiante), montrent également des photocourants de l'ordre de 96 nA/cm² et des tensions relativement faibles (~ 250 mV). Donc, même si Al₂O₃ semble diminuer le photocourant et le facteur de forme, cette diminution est compensée par une augmentation de la tension et les efficacités de conversion des différents types de cellules restent comparables.

L'avantage de l'utilisation du CdS demeure dans la stabilité; ce dernier est plus stable que l'électrode d'aluminium^{99,100}. Cela veut dire que le traitement de l'électrode de Al avec le dichromate de potassium donne une stabilité qui semble limitée dans le temps. Cette instabilité provoque une dégradation graduelle de la performance des cellules de type Al/Chl a/Ag.

En résumé, nous considérons que l'apparition du photocourant dans la bande d'absorption de la Cantha est la conséquence de la photosensibilisation de la Chl a par la Cantha. Cette photosensibilisation se fait par transfert d'énergie dont le mécanisme serait celui de Dexter. La valeur fractionnaire de l'exposant de lumière, γ , montre qu'il y a beaucoup de recombinaison dans nos cellules photovoltaïques. Cela se traduit par une diminution de l'efficacité de conversion lorsque l'intensité lumineuse augmente. Nos cellules peuvent être considérées comme des dispositifs de type métal/isolant/semiconducteur. Pour les cellules fraîchement fabriquées, la présence de l'isolant n'est pas désavantageuse mais, lorsque les cellules vieillissent, la stabilité de l'électrode de Al diminue et la performance des cellules se dégrade.

CHAPITRE VI

CARACTÉRISATION DE LA JONCTION

D'un point de vue théorique, la caractérisation des jonctions rectifiantes donne accès à des paramètres qui, comparés au photocourant en court circuit (I_{CC}), au facteur de forme (FF) ou à la tension à circuit ouvert (V_{CO}), permettent une analyse moins macroscopique de la performance des cellules photovoltaïques. En effet, considérons l'expression de la capacité de jonction C telle que donnée au Chapitre III, soit:

$$C = \frac{S \cdot \epsilon_s}{W} \quad (40)$$

avec

$$W = \left[\frac{2\epsilon_s V_b}{q N_A} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

Nous pouvons noter que la mesure de C permet de déterminer la largeur de la zone de désertion, W , par rapport à l'épaisseur totale du pigment, et aussi d'avoir accès à la densité des impuretés, N_A , ce qui permet d'établir si le pigment utilisé est un semiconducteur ou un isolant.

Au cours de la présente étude, nous avons déterminé la capacité de jonction en utilisant la méthode oscillographique à basse fréquence

telle que décrite par Twarowski et Albrecht (1979)¹⁰¹. Le principe de la méthode consiste à appliquer à la cellule une onde électrique triangulaire d'amplitude V_0 et de fréquence f . Sous cette polarisation, le courant traversant la cellule est, comme la tension appliquée, une fonction périodique du temps. Ce courant est la somme d'une composante capacitive et d'une composante résistive. Les équations du courant sont les suivantes:

$$J_+^R = \frac{V}{R_p} \quad (42)$$

$$J_+^C = 4 C V_0 f \quad (43)$$

$$J_+ = J_+^R + J_+^C = \frac{V}{R_p} + 4 C V_0 f \quad (44)$$

$$J_- = J_-^R - J_-^C = \frac{V}{R_p} - 4 C V_0 f \quad (45)$$

On en déduit C et R_p ,

$$C = \frac{J_+ - J_-}{8V_0 f} \quad (46)$$

$$R_p = \frac{2V}{J_+ + J_-} \quad (47)$$

où J_+ et J_- sont les deux valeurs du courant à une tension V au temps t . Ces calculs ont été effectués en considérant un condensateur en parallèle avec une résistance.

Pour mieux saisir l'importance du choix des basses fréquences, considérons le schéma simplifié du circuit équivalent d'une cellule sur la figure 39.

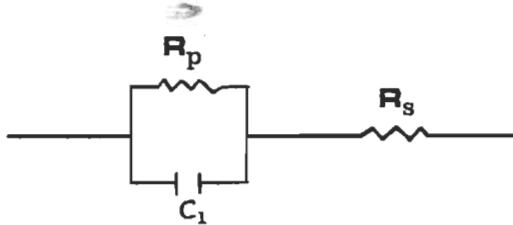


Figure 39: Circuit équivalent de la jonction d'une cellule.

où R_s est la résistance en série, R_p , la résistance de fuite de la capacité de jonction (C_1). Lorsqu'on applique une tension à la jonction, C_1 varie, elle diminue ou augmente suivant que la jonction est polarisée en inverse ou en directe. L'expression de la capacité C_1 sous polarisation est la suivante:

$$C_1 = \left[\frac{q N_A \epsilon_s}{2 (V_b + V_{app})} \right]^{\frac{1}{2}} S \quad (48)$$

où V_{app} est la tension appliquée, S , la surface de la jonction, les autres paramètres ont déjà été définis au Chapitre III. D'autre part, si nous considérons que R_s dépend principalement du semiconducteur (c'est-à-dire que nous négligeons les autres causes pouvant influencer R_s), on peut alors l'exprimer par la relation suivante:

$$R_s = \frac{\rho d}{S} = \frac{d}{e N_A \mu_p S} \quad (49)$$

où ρ est la résistivité, d , l'épaisseur du semiconducteur, μ_p , la mobilité des porteurs majoritaires (les trous). La constante de temps, $C_1 R_s$, est donnée par l'équation suivante:

$$C_1 R_s = \frac{d}{\mu_p} \left[\frac{\epsilon}{2e N_A (V_b + V_{app})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

Il est facile de voir que si le produit $\mu_p N_A^{\frac{1}{2}}$ est grand, la constante de temps sera petite et inversement. Dans le cas des diodes de Schottky commerciales, c'est ce produit qui détermine si la diode peut être utilisée à hautes ou à basses fréquences¹⁰². En ce qui concerne les cellules photovoltaïques, si ce produit est petit, les mesures de capacité doivent être effectuées à basses fréquences pour que la jonction puisse répondre à la tension appliquée. Si les mesures sont effectuées à des fréquences élevées, la jonction ne répond pas, alors c'est la capacité géométrique C_2 (dont les armatures constituent les deux électrodes) que l'on mesure. Il faut noter que si le produit $\mu_p N_A^{\frac{1}{2}}$ est petit, R_s est grand et inversement. Il est plus approprié d'interpréter la constante de temps en terme de mobilité qui est une propriété fondamentale du semiconducteur plutôt que de R_s qui dépend de la mobilité et de la densité des porteurs de charge.

Dans les semiconducteurs, les imperfections de réseau et les impuretés constituent les pièges. Les imperfections provoquent des

altérations dans les bandes de conduction et de valence, ces altérations locales peuvent être des pièges ou des sources de dispersion. Dans le cas des impuretés chimiques ce sont leur affinité électronique ou leur énergie d'ionisation qui déterminent le type de porteur qu'elles sont capables de piéger. De façon générale, l'effet net des pièges est une diminution de la mobilité effective (μ) des porteurs de charge. Cette mobilité est exprimée par l'équation suivante¹⁰³:

$$\mu = \Theta \mu_0 \quad (51)$$

où μ_0 est la mobilité microscopique, elle se réfère au mouvement des porteurs de charge libres. Θ est la fraction des porteurs de charge libre par rapport à ceux piégés.

Généralement, le remplissage et la vidange des pièges ne se font pas instantanément; les pièges ont des constantes de temps de piégeage lesquelles dépendent de la profondeur des pièges et de l'énergie des porteurs au moment où ils tombent dans les pièges. Alors, Θ peut être exprimé en fonction du temps de vie moyen des porteurs libres (τ) et du temps moyen de piégeage (τ_r), l'expression est donnée par la relation¹⁰³:

$$\Theta = \tau / \tau_r \quad (52)$$

d'où

$$\mu = \frac{\tau}{\tau_r} \mu_0 \quad (53)$$

Si le temps moyen de piégeage, τ_r , est grand, μ devient petit et la constante de temps CR_s devient grande. Dès lors, pour que la jonction réponde à la tension appliquée, il faut que la fréquence soit basse. En d'autres mots, si l'inverse de la fréquence de la tension appliquée est supérieure au temps moyen de piégeage, alors la jonction répond au signal externe.

A) Résultats

Les mesures de capacité que nous présentons ici, ont été faites à 5×10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10 et 10^2 Hz dans l'obscurité et sous lumière. Dans les cas où les mesures ont été effectuées sous lumière, les cellules ont été éclairées avec une lumière monochromatique à 500 et 680 nm. Pour chaque longueur d'onde, les mesures ont été faites à deux intensités de lumière, soit 4 et $13 \mu\text{W/cm}^2$. Les tableaux 7 et 8 montrent les valeurs des paramètres calculées à partir des courbes de l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension ($1/C^2 - V_{app}$). Ces valeurs ont été calculées uniquement dans les cas où nous avons observé une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} . La valeur de la constante diélectrique utilisée est 3,5, elle a été calculée à partir des capacités mesurées à 10^2 Hz, en considérant que l'épaisseur d'une monocouche est 15 Å. Les résultats présentés sont ceux de deux séries de cellules. La première série est constituée de cellules de type-5 de fraction molaire Chl a/ Cantha de 0,8:0,2, ainsi

Tableau 7

Paramètres caractéristiques des jonctions des cellules de type-5 Chl a/Cantha (0,8:0,2) et de référence

Échantillon	Fréquence Hz	C_2 nF/cm ²	C_1 nF/cm ²	N_A $10^{23}/\text{cm}^3$	V_b mV	W Å	Conditions expérimentales
Référence 1	100	33					obscurité
	1		101	2.3	600	306	680 nm $13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	0,1		120	3.3	625	258	680 nm $13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
Référence 2	100	60					obscurité
	1		115	2.6	480	268	680 nm $13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	0,1		122	3.2	560	254	680 nm $4 \pm 2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
Type-5 1	100	57					obscurité
	0,005		109	2.5	770	284	obscurité
Type-5 2	100	61					obscurité
	1		150	3.3	360	207	680 nm $13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
Type-5 3	100	55					obscurité
	0,1		120	5.1	820	258	

C_1 : capacité de jonction

C_2 : capacité géométrique

Tableau 8

Paramètres caractéristiques des jonctions des cellules de type-5 Chl a/Cantha (0,7:0,3) et de référence

Échantillon	Fréquence Hz	C_2 nF/cm ²	C_1 nF/cm ²	$10^{23} N_A / m^3$	V_b mV	W Å	Conditions expérimentales
Référence 1	100	64					Obscurité
	1		106	5.4	1 320	290	680 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,1		120	4.9	900	258	500 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,1		112	4.9	990	277	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,01		133	5.1	660	232	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
Référence 2	100	58					Obscurité
	0,01		133	8.2	1 110	232	500 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,01		120	7.9	1 260	258	680 nm $14 \pm 2 \mu W/cm^2$
Type-5 1	100	43					Obscurité
	0,1		77	2.6	1 200	402	Obscurité
	0,1		96	2.2	600	323	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,1		110	2.3	510	281	500 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,1		84	2.4	900	368	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,1		133	2.5	300	232	680 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,01		93	2.9	780	331	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$

Tableau 8 (suite)

Paramètres caractéristiques des jonctions des cellules de type-5 Chl a/Cantha (0,7:0,3) et de référence

Échantillon	Fréquence Hz	C_1 nF/cm ²	C_2 nF/cm ²	$10^{23} N_A / m^3$	V_b mV	W Å	Conditions expérimentales
Type-5 2	100	48					Obscurité
	0,1		98	2.3	540	317	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,1		98	2.1	600	317	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,01		100	2.5	600	309	Obscurité
Type-5 3	100	60					Obscurité
	0,1		115	3.6	750	270	500 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,1		100	4.1	900	309	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	100	52					Obscurité
Type-5 4	100	52					Obscurité
	0,1		87	3.9	1 320	357	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,1		111	3.5	720	279	500 nm $13 \pm 3 \mu W/cm^2$
	0,1		95	3.2	1 000	324	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
Type-5 5	100	53					Obscurité
	0,1		78	3.9	1 560	398	500 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$
	0,1		100	3.3	790	309	680 nm $4 \pm 2 \mu W/cm^2$

C_1 : capacité de jonction

C_2 : capacité géométrique

que deux cellules de référence à base de Chl a pure (tableau 7). La deuxième série est constituée aussi de cellules de type-5 de fraction molaire Chl a/ Cantha de 0,7:0,3 et de deux cellules de référence. Dans tous les cas, nous avons considéré que la capacité déterminée à 10² Hz est celle du condensateur géométrique (C_2). La valeur moyenne de C_2 est de 54 nF/cm² alors que la valeur moyenne de la capacité de jonction est de 108 nF/cm². La densité des impuretés est en moyenne $5,0 \pm 2,5 \times 10^{23}/\text{m}^3$, et la valeur moyenne de la largeur de la zone de désertion est de 293 Å. Pour une même cellule, à quelques exceptions près, on note que la valeur de la densité des impuretés ne varie pas en fonction de la fréquence ou de l'intensité de la lumière incidente, les variances calculées sont entre 0,02 et 0,12. Cependant les valeurs des autres paramètres varient avec la fréquence et l'intensité lumineuse incidente.

a) Effet de la fréquence

La figure 40 montre des courbes de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée. Les mesures ont été effectuées dans l'obscurité à différentes fréquences. A 100 Hz, on remarque que la capacité ne varie pas en fonction de la tension appliquée, c'est la fréquence de mesure de la capacité géométrique. En diminuant la fréquence, on observe que la capacité varie avec la tension, et on note une relation linéaire entre $1/C$ et V_{app} à 10⁻¹ Hz (figure 40d). Il

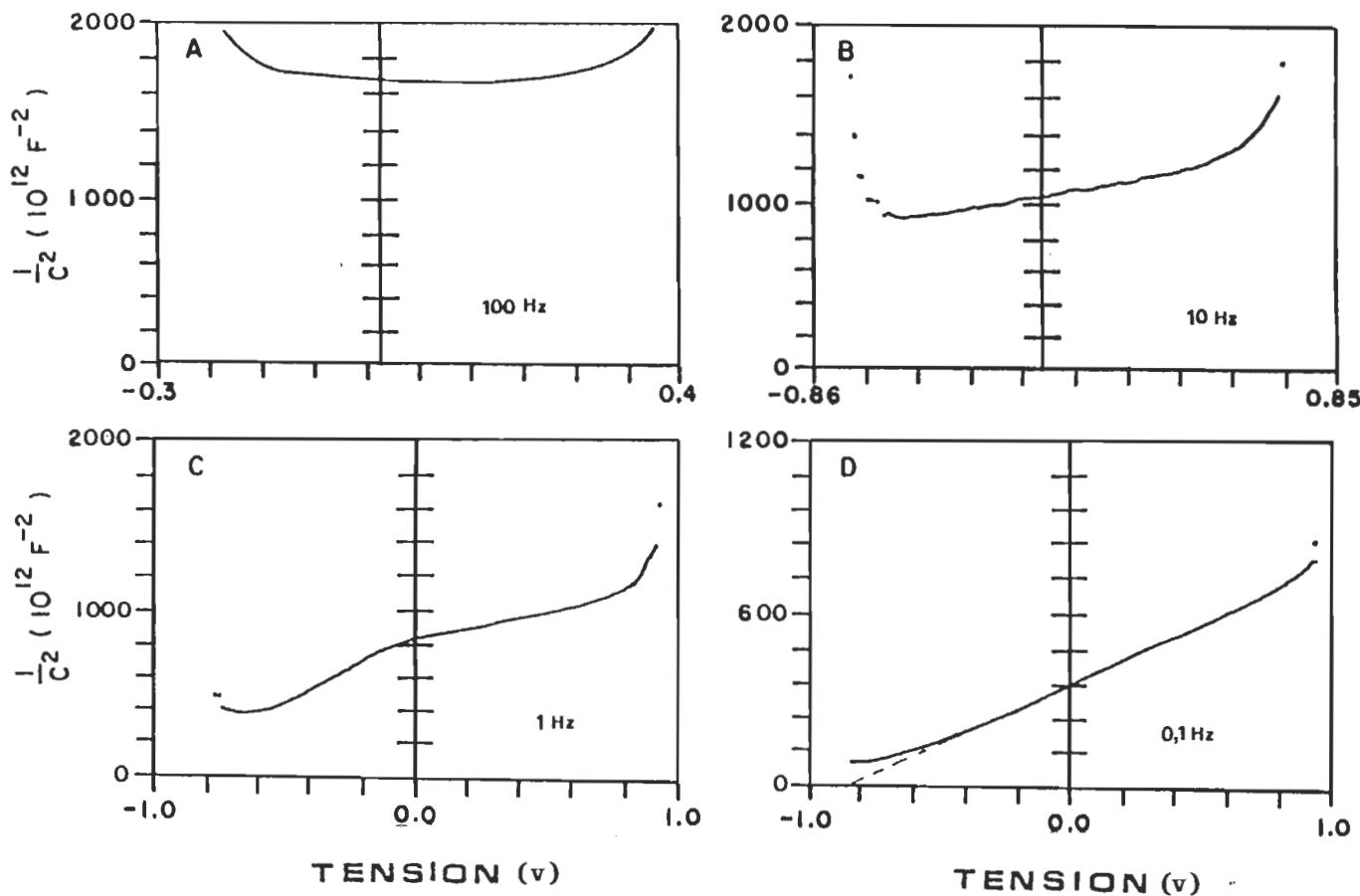


Figure 40. Courbes de l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$) en fonction de la tension appliquée (V) d'une cellule de type-5 de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2. Les mesures sont effectuées dans l'obscurité à différentes fréquences: a) 100 Hz; b) 10 Hz; c) 1 Hz et d) 0,1 Hz.

faut noter que dans le cas de certaines cellules, nous étions obligés de prendre nos mesures à des fréquences plus basses (10^{-2} ou 5×10^{-3} Hz) pour déterminer une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} . Dans les deux séries de cellules sur lesquelles nous avons effectué les mesures, uniquement quatre cellules ont montré une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} dans l'obscurité (voir tableaux 7 et 8).

b) Effet de la lumière

Dans le cas de certaines cellules sous obscurité, la relation linéaire n'a pas été observée même à des fréquences aussi basses que 5×10^{-3} Hz. Dans ces cas, nous avons effectué des mesures sous éclairage, et nous avons noté dans ces conditions qu'il est possible d'observer la relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} . Dans les résultats présentés, dix cellules parmi douze montrent la relation linéaire lorsqu'elles sont éclairées (voir tableaux 7 et 8). Nous avons également noté, à une exception près, que lorsque la relation linéaire est observée sous éclairage à deux fréquences différentes, l'intensité lumineuse requise pour observer la linéarité est moindre dans le cas de la plus basse fréquence. Cette observation est illustrée par les figures 41 et 42. Ces figures montrent les résultats obtenus avec une même cellule à deux fréquences différentes (1 et 10^{-1} Hz) sous deux intensités

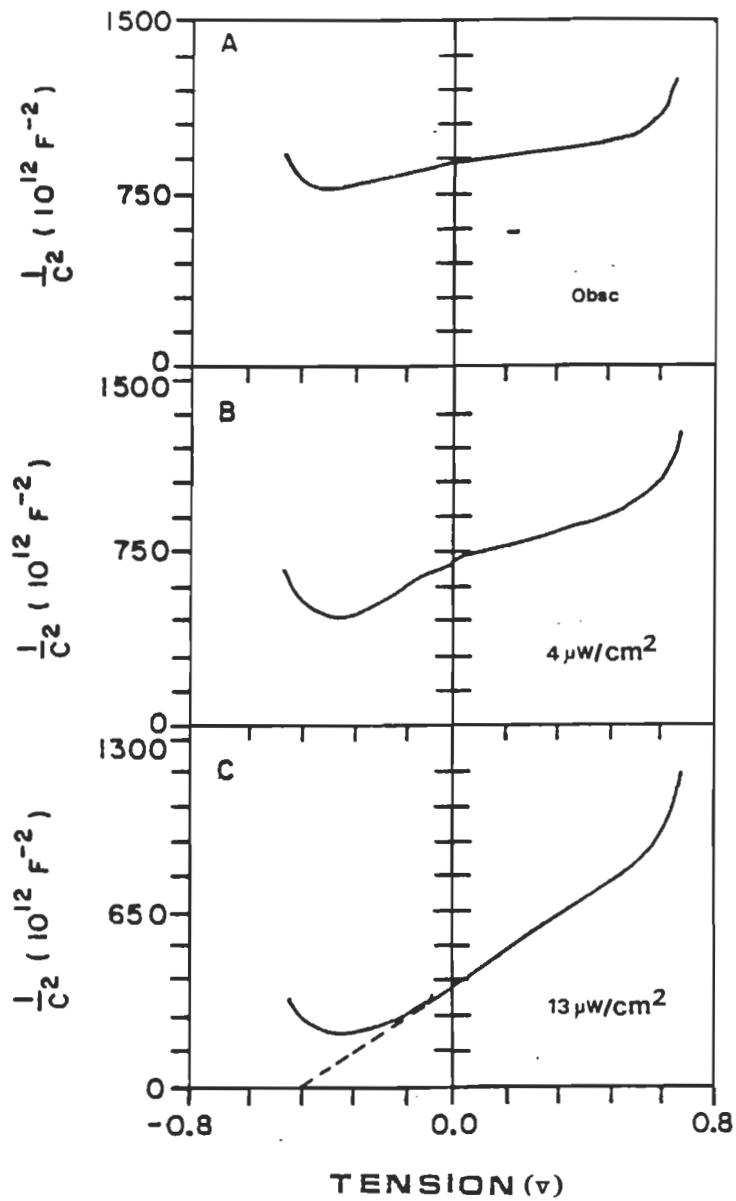


Figure 41. Courbes de l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$) en fonction de la tension appliquée, d'une cellule de type-1. Les mesures ont été effectuées à la fréquence de 1 Hz dans l'obscurité et sous éclairage à 680 nm à deux intensités: a) obscurité; b) sous éclairage à $4 \mu W/cm^2$ et c) sous éclairage à $13 \mu W/cm^2$.

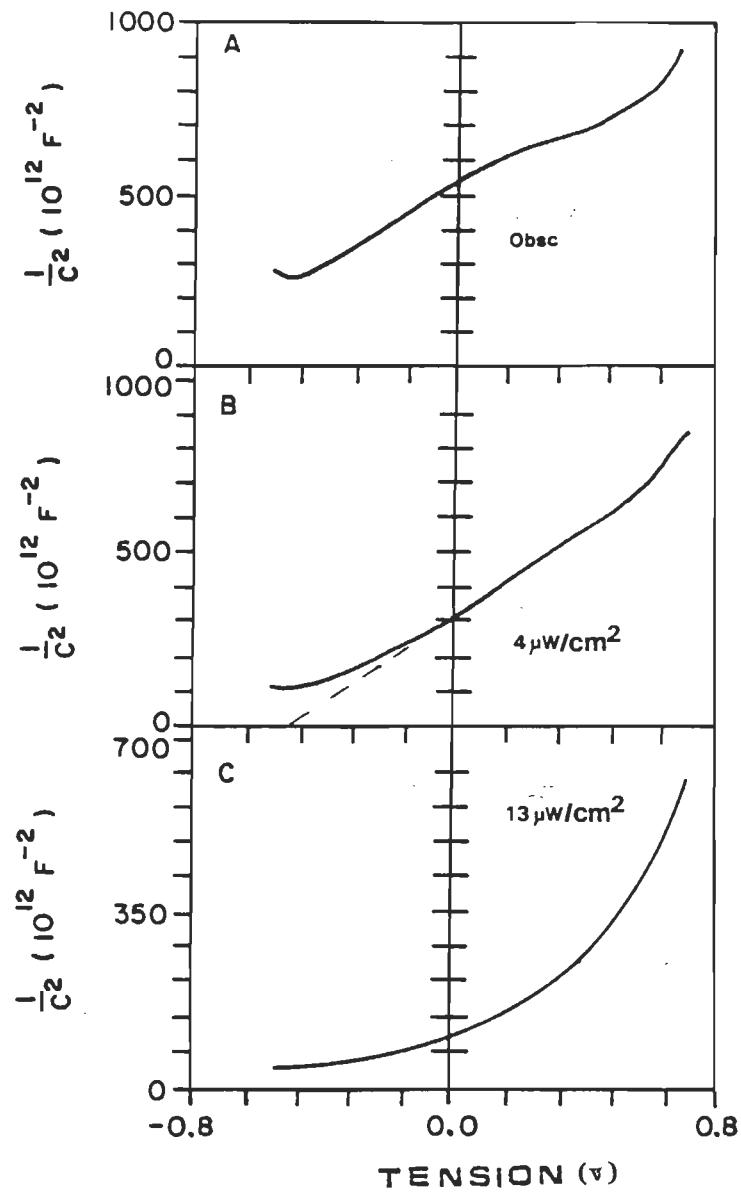


Figure 42. Courbes de l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$) en fonction de la tension appliquée d'une cellule de type-1. Les mesures sont effectuées à la fréquence de 0,1 Hz dans l'obscurité et sous éclairage à 680 nm à deux intensités lumineuses: a) obscurité; b) sous éclairage à $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ et c) sous éclairage à $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

lumineuses, 4 et $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, à la même longueur d'onde de lumière incidente, soit 680 nm. Aux deux fréquences, nous n'avons pas noté de relation linéaire dans l'obscurité (figures 41a et 42a). Lorsque la cellule est éclairée avec une intensité lumineuse de $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, on observe la relation linéaire seulement à 10^{-1} Hz (figure 42b). En augmentant l'intensité lumineuse à $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, on note que la courbe $1/C^2 - V_{\text{app}}$ est linéaire uniquement à 1 Hz (figure 41c) mais pas à 10^{-1} Hz (figure 42c).

A partir des figures 41 et 42, nous avons également déterminé les valeurs de la largeur de la zone de désertion ainsi que celles de la densité des impuretés en fonction de la tension appliquée (V_{app}). La largeur de la zone de désertion (W) a été calculée à partir de l'équation:

$$W = \frac{S \epsilon_s}{C} \quad (54)$$

où C est la capacité mesurée en fonction de la tension appliquée (voir équation 48).

La densité des impuretés, $N_A(W)$, correspondant à chaque largeur de zone de désertion, a été calculée par deux méthodes:

1. Première méthode

Selon cette méthode, $N_A(W)$ est calculé par l'équation suivante:

$$N_A(W) = \frac{2C^2}{S^2 q \epsilon_s} (V_b + V_{app}) \quad (55)$$

Par exemple considérant la figure 41, pour calculer les $N_A(W)$ correspondant aux trois courbes a, b et c, on utilise la valeur du potentiel de barrière déterminée à partir de la courbe b où la relation entre $1/C^2$ et V est linéaire. On ne peut pas employer cette méthode lorsque la relation n'est pas linéaire parce que V_b n'est pas connu.

2. Deuxième méthode

A partir de la deuxième méthode, la densité des impuretés est calculée à l'aide de la pente $[\partial(1/C^2)/\partial V]$ déterminée en chaque point des courbes $1/C^2 - V$, soit:

$$N_A(W) = \frac{2}{q \epsilon_s [\partial(1/C^2)/\partial V] S^2} \quad (56)$$

Suivant cette méthode, il n'est pas nécessaire de connaître le potentiel interne pour déterminer la densité des impuretés. L'équation (56) est plus appropriée à calculer $N_A(W)$ surtout

lorsque les courbes $1/C^2 - V_{app}$ ne sont pas linéaires. Les tableaux 9 et 10 montrent les valeurs des différents paramètres calculés en fonction de la tension appliquée. Dans les cas où la relation entre $1/C^2$ et V_{app} est linéaire, la densité des impuretés est constante quelle que soit la valeur de la largeur de la zone de désertion, les valeurs de N_A calculées selon les deux méthodes, sont les mêmes. Par contre, lorsque la relation entre $1/C^2$ et V_{app} n'est pas linéaire, la densité des impuretés varie en fonction de la largeur de la zone de désertion (voir tableaux 9 et 10) et les valeurs de N_A diffèrent selon les méthodes de calculs. Les mêmes calculs furent effectués avec toutes les cellules, et nous avons noté dans tous les cas que la valeur de N_A est constante lorsque la relation entre $1/C^2$ et V_{app} est linéaire. Cependant, elle varie avec W lorsque la relation entre $1/C^2$ et V_{app} n'est pas linéaire.

B) Discussion

Nous avons probablement une grande incertitude dans les valeurs moyennes de la zone de désertion et de la concentration des impuretés. Parce que, en réalité la frontière de la zone de désertion est floue contrairement à l'approximation que nous avons faites pour déduire les équations 6-9. D'autre part ces moyennes proviennent de valeurs obtenues dans des conditions différentes (dans l'obscurité et sous énergie

lumineuse). Pour simplifier la discussion nous considérons seulement les valeurs moyennes sans référence à l'incertitude qu'elles renferment.

En comparant la valeur moyenne de l'épaisseur de la zone de désertion (293 \AA) à l'épaisseur totale de nos cellules ($15 \text{ \AA}/\text{monocouche}$ fois 44 monocouches soit 660 \AA), on constate que la largeur de la zone d'espace de charge constitue pratiquement la moitié de l'épaisseur totale des cellules. Cela n'est sûrement pas avantageux parce que les paires électron-trou créées en dehors de la zone d'espace de charge doivent diffuser dans cette zone pour être séparées. Dans ces conditions, il se produit beaucoup de recombinaisons avant que les paires n'atteignent la zone de désertion, et le résultat net est une diminution de l'efficacité de conversion.

La cause principale de cette valeur relativement petite de la largeur de la zone d'espace de charge est la valeur trop élevée de la densité des impuretés ($5,0 \pm 2,5 \times 10^{23} \text{ impuretés/m}^3$). Dans un semi-conducteur, lorsque la densité du dopant est élevée, l'épaisseur de la zone d'espace de charge est petite, et inversement si la densité du dopant est petite, l'épaisseur de la zone d'espace de charge serait grande. Par exemple, pour une cellule à base de chlorophylle a ayant un potentiel interne (V_b) de 800 mV et une densité de dopant de $5 \times 10^{23}/\text{m}^3$, la largeur de la zone de désertion calculée est de $237,8 \text{ \AA}$. Si la densité du dopant est de $5 \times 10^{21}/\text{m}^3$, la largeur de la zone de désertion est 2378 \AA . Nous pouvons ainsi voir qu'une

Tableau 9

Variation de la densité des impuretés en fonction de la largeur de la zone de désertion. Les valeurs sont déduites des courbes b et c de la figure 41.

Fréquence	W (A°)	$N_A (10^{23}/\text{m}^3)$		Conditions expérimentales
		Méthode 1	Méthode 2	
1 Hz	376	1,3		
	381	1,4	6,4	
	388	1,5	2,3	
	393	1,6	7,5	680 nm
	397	1,6	3,7	$4 \pm 2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	401	1,7	7,1	
	406	1,8	3,2	Les valeurs sont déduites
	409	1,9	10,62	de la courbe b.
	413	1,9	3,5	La relation entre $1/C^2$
	117	2,0	4,2	et V n'est pas linéaire.
	420	2,0	4,2	
	423	2,1	6,3	
1 Hz	273	2,5		
	282	2,5	2,4	
	300	2,5	2,4	680 nm
	308	2,5	2,4	$13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	316	2,5	2,4	
	324	2,5	2,4	Les valeurs sont déduites
	341	2,5	2,3	de la courbe c.
	355	2,4	2,4	La relation entre $1/C^2$
	369	2,4	2,4	et V est linéaire.
	382	2,5	2,6	
	389	2,4	2,1	

Tableau 10

Variation de la densité des impuretés en fonction de la largeur de la zone de désertion. Les valeurs sont déduites des courbes b et c de la figure 42.

Fréquence	W (Å)	N ($10^{23} / \text{m}^3$)		Conditions expérimentales
		Méthode 1	Méthode 2	
0,1 Hz	319	2,12		
	332	2,22	3,4	Obscurité
	341	2,44	6,2	
	351	2,56	4,8	
	359	2,78	6,9	Les valeurs sont déduites
	369	2,84	4,0	de la courbe a.
	377	2,96	5,5	La relation entre $1/C^2$
	385	2,97	3,1	et V n'est pas linéaire.
	394	2,94	2,3	
0,1 Hz	254	3,3		
	266	3,3	3,2	680 nm
	278	3,3	3,2	$4 \pm 2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	290	3,3	3,0	
	301	3,3	3,2	Les valeurs sont déduites
	311	3,3	3,2	de la courbe b.
	322	3,3	3,2	La relation entre $1/C^2$
	332	3,3	3,2	et V est linéaire
	341	3,3	3,2	
0,1 Hz	147	9,9		
	155	10,0	10,9	
	168	9,4	5,8	680 nm
	181	8,8	5,4	$13 \pm 3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
	196	8,2	4,3	
	204	7,9	3,8	Les valeurs sont déduites
	212	7,6	3,8	de la courbe c.
	220	7,3	3,4	La relation entre $1/C^2$
	228	7,0	3,4	et V n'est pas linéaire.
	235	6,8	3,9	
	244	6,5	2,7	
	254	6,2	2,5	

diminution de la densité des impuretés d'un facteur 100 donne une largeur de zone d'espace de charges laquelle couvre toute l'épaisseur de la pile. Cela assurerait une meilleure séparation de charge et augmenterait le photocourant. On sait d'autre part, qu'une diminution de la densité des impuretés fait varier le niveau de Fermi dans le semiconducteur et de ce fait diminue le potentiel interne de barrière (V_b). Mais les calculs montrent que pour V_b égal à 500 mV et une valeur de N_A égale à $5 \times 10^{21}/\text{m}^3$, la largeur de la zone de désertion (W) est égale à 1 880 Å. Dans ce cas aussi, la zone de désertion couvre toute l'épaisseur des 44 monocouches.

Les mesures de capacitance que nous avons effectuées sur des piles au silicium donnent également des densités de dopant de l'ordre de $10^{21}/\text{m}^3$ et des largeurs de zone d'espace de charge d'environ 2 800 Å. Dans le cas spécifique des cellules à base de pigments biologiques où la nature chimique des dopants n'est pas clairement établie et où le dopage se fait par simple exposition à l'atmosphère, il est évidemment difficile de contrôler la densité des impuretés. La solution au problème serait de fabriquer les cellules sous pression contrôlée et de procéder par la suite à l'enveloppement des cellules pour éviter une augmentation de la densité des impuretés. La technique d'enveloppement est très utilisée dans le cas des piles commerciales, elle augmente le temps de vie des piles.

La deuxième remarque que nous pouvons faire à propos de la valeur actuelle de la largeur de la zone d'espace de charge, rappelle les résultats des études précédentes faites sur la variation de l'intensité du photocourant et de l'efficacité de conversion en fonction du nombre de monocouches^{42,45}. Ces études ont montré que le nombre optimum de monocouches est de 44 (50 dans le cas de la référence 45). Ces résultats suggèrent que l'énergie lumineuse absorbée dans la zone neutre (qui constitue la moitié de l'épaisseur totale) participe aussi à la photogénération des porteurs de charge. Cela est confirmée par nos cellules de type-5 où la chlorophylle est excitée en dehors de la zone de désertion. Nos valeurs de la largeur de la zone de désertion, montrent que la paire électron-trou et l'exciton créés dans la zone neutre doivent diffuser à travers la moitié de l'épaisseur totale de la pile avant d'atteindre la zone d'espace de charge. C'est-à-dire que la longueur de diffusion des excitons créés dans la zone neutre varie entre 300 et 400 Å. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles rapportées dans les précédentes études^{42,45}.

a) Effet de la fréquence

Les résultats présentés à la figure 40 illustrent très bien l'importance de la fréquence de mesure. Lorsque les mesures sont effectuées à la fréquence de 10²Hz, on note qu'il n'y a pas de variation de la capacité en fonction de la tension parce que c'est

la capacité géométrique qui répond au signal externe (figure 40a). Lorsque la fréquence diminue, c'est la capacité de jonction qui répond au signal appliqué puisque l'inverse de la fréquence du signal externe ($1/f$) devient supérieure à la constante de temps de piégeage. En principe, quand la fréquence devient très basse, les courbes I-V ressemblent à celles mesurées en statique. Cela s'explique facilement si l'on considère l'expression du courant de polarisation pour l'onde triangulaire à une fréquence donnée soit:

$$J_+ = \frac{V}{R_p} + 4C V_o f \quad (56)$$

Nous constatons, d'une manière générale, que lorsqu'on diminue la fréquence, la composante due à l'effet capacitif diminue et le courant de polarisation est contrôlé par la résistance de la jonction. Nous avons vérifié cela expérimentalement avec les cellules à base de silicium à des fréquences de 10^{-1} et 10^{-2} Hz, et les courbes mesurées ressemblent effectivement à celles mesurées en statique. Cependant, dans le cas de nos cellules, nous avons constaté qu'à des fréquences de 10^{-2} et 5×10^{-3} Hz, l'effet capacitif persiste toujours, et pour certaines cellules (voir tableaux 7 et 8) la relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} n'est obtenue qu'à ces fréquences. On peut interpréter ces résultats par la présence de pièges ayant des constantes de temps de piégeage assez élevées, c'est-à-dire que $\tau_r \geq 1/f$ ou $\tau_r \geq 2 \times 10^2$ s.

b) Effet de la lumière

Au cours de nos mesures de capacité, nous avons éclairé nos cellules à deux longueurs d'onde où les absorbances sont différentes soit à 500 et 680 nm. L'absorbance est quatre fois plus petite à 500 nm qu'à 680 nm. Dans le cas des cellules de type-5, l'absorbance à 500 nm est augmentée par la présence de la canthaxanthine, mais elle demeure inférieure à celle observée à 680 nm. Rappelons qu'à 680 nm, une bonne partie de la lumière est absorbée dans la jonction alors qu'à 500 nm une faible fraction de la lumière y est absorbée, pendant que la majeure partie est absorbée en dehors de la jonction puis transférée dans la zone d'espace de charge (cas des cellules de type-5). De façon générale, nous n'avons pas noté de relation directe entre la longueur d'onde d'éclairage et la relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} .

L'effet de l'énergie lumineuse et de son intensité sur les mesures de capacité est très complexe et difficile à interpréter. L'une des explications qu'on donne généralement, est l'augmentation de la mobilité par le dépiégeage des porteurs de charge sous l'influence de l'énergie lumineuse^{9,101,104}. Dans les cas où la période du signal externe appliqué est inférieure à la constante de temps de piégeage, les porteurs de charge ne peuvent pas suivre la variation du champ électrique. En éclairant la cellule à une longueur d'onde telle que l'énergie lumineuse soit égale ou supérieure

à la différence d'énergie entre le niveau des pièges et celui de la bande de valence (ou de conduction), le porteur de charge peut alors être dépiégé puis émis dans la bande correspondante par le photon absorbé. Le résultat net est une diminution du temps de piégeage, τ_r , c'est-à-dire une augmentation de θ et μ . Les porteurs de charge peuvent alors suivre la variation du champ électrique. Cela pourrait expliquer, pourquoi dans certains cas, la relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} n'est observée que sous éclairage. De façon générale, si la période du signal appliqué est proche de la constante de temps de piégeage, une partie des porteurs de charge suivent la variation du champ, et nous pouvons, avec une lumière peu intense, dépiéger les autres et obtenir une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} . Cependant, si la période du signal externe est inférieure à la constante de temps de piégeage, il faut une lumière relativement plus intense pour obtenir une relation linéaire. Cette relation entre la période de mesure et l'intensité lumineuse pourrait expliquer les résultats présentés aux figures 41 et 42. En effet, nous constatons que lorsque la période est égale à 1 s ($f = 1 \text{ Hz}$), l'intensité lumineuse nécessaire à 680 nm pour observer la relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} est de $13 \mu\text{W/cm}^2$ (figure 41c). Par contre, pour une période de 10 s ($f = 10^{-1} \text{ Hz}$), l'intensité lumineuse nécessaire, à la même longueur d'onde, pour obtenir ladite relation linéaire est de $4 \mu\text{W/cm}^2$ (figure 42b). Comme nous l'avons mentionné plus tôt, cette relation entre la fréquence de mesure et

l'intensité lumineuse a été observée avec la plupart de nos piles (voir tableaux 7 et 8). Ceci constitue une interprétation plausible qu'on pourrait apporter quant à l'effet de l'intensité lumineuse sur les mesures de capacité. Notons que cette explication n'est valable que si l'énergie lumineuse incidente, $h\nu$, est inférieure à celle de la bande interdite, E_g , ($h\nu < E_g$).

Selon Rhoderick¹⁰⁴, la mesure de photocapacité peut avoir une autre signification. Celle-ci serait contraire à l'effet de dépiégeage des porteurs de charge par la photoexcitation comme nous venons de le décrire. Pour expliquer cet effet contraire, on considère une cellule en polarisation inverse à une fréquence suffisamment basse pour que la plupart des pièges soient vides. En éclairant la cellule à une longueur d'onde telle que $h\nu \geq E_g$, une partie des porteurs photogénérés seront piégés. La photocapacité mesurée dans ces conditions de piégeage est différente de la capacité mesurée dans l'obscurité à la même fréquence. Cette méthode de mesure de photocapacitance est d'ailleurs utilisée pour déterminer la densité des pièges. Nous voyons qu'effectivement l'énergie lumineuse peut avoir différents effets sur les mesures de photocapacitance.

Pour voir si cette interprétation de l'effet de l'énergie lumineuse s'applique également à nos cellules, il faut considérer le mécanisme de photogénération des porteurs de charge dans notre

système et dans les semiconducteurs inorganiques. Dans le cas de ces derniers, si l'énergie lumineuse incidente est inférieure à l'énergie de la largeur de la bande interdite ($h\nu < E_g$), les photons absorbés servent surtout au dépiégeage parce que l'énergie des photons n'est pas assez grande pour générer des paires électron-trou à partir de la bande de valence. Alors, c'est le premier mécanisme basé sur le dépiégeage qui s'applique. Par contre, si l'énergie des photons absorbés est supérieure ou égale à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a génération des paires électron-trou et le phénomène de piégeage, c'est-à-dire le deuxième mécanisme s'applique.

En ce qui concerne la chlorophylle a, la largeur de la bande interdite proposée est de 2,2 eV¹⁰⁵. D'autre part, nous savons que le maximum de photocourant des cellules à base de chlorophylle a est observé à 680 nm. L'énergie des photons à cette longueur d'onde est inférieure à celle de la bande interdite, c'est-à-dire que $h\nu < E_g$. L'explication de la photogénération des paires électron-trou à cette longueur d'onde est donnée par le mécanisme excitonique. C'est-à-dire que la paire électron-trou est créée par collision de l'exciton contre la surface de l'électrode ou contre une impureté. Notons que la collision de l'exciton contre un piège peut aussi provoquer le dépiégeage. Dans le cas des semiconducteurs inorganiques, cette considération des mécanismes de photogénération permet de voir, suivant que nous sommes dans la condition

$h\nu < E_g$ ou $h\nu \geq E_g$, lequel des deux phénomènes (dépiégeage ou piégeage) est prédominant. Malheureusement, dans le cas de la chlorophylle a, il est difficile de distinguer entre les deux phénomènes. Lorsque l'intensité lumineuse est grande, le phénomène de piégeage a sûrement lieu, mais il est impossible, à partir des énergies lumineuses utilisées, de le différencier du phénomène de dépiégeage.

La troisième voie par laquelle nous pouvons aborder l'interprétation des mesures de photocapacité consiste à considérer la distribution des impuretés en fonction de l'intensité lumineuse. De façon générale, lorsque la densité des impuretés n'est pas uniforme à travers le semiconducteur, la relation entre $1/C^2$ et V_{app} n'est pas linéaire. Cependant, la pente en chaque point de la courbe permet de déterminer N_A , qui est alors la densité des impuretés à la bordure de la zone de désertion¹⁰². Donc, en polarisation inverse, nous pouvons déterminer la densité des impuretés en fonction de la largeur de la zone de désertion et déterminer ainsi la distribution des impuretés à travers le semiconducteur. Les résultats des calculs que nous avons faits à cet effet sont donnés aux tableaux 9 et 10. On note dans le cas où la relation entre $1/C^2$ et V_{app} est linéaire, que la distribution des impuretés est uniforme sur l'épaisseur où nous avons fait varier la zone de désertion. Dans le cas où la relation entre $1/C^2$ et V_{app} n'est pas linéaire, on note que la distribution

des impuretés n'est pas uniforme. Les résultats montrent deux types de distribution non uniforme lorsque $N_A(W)$ est déterminée par l'équation 55.

- Dans le premier type, la densité des impuretés augmente lorsque la largeur de la zone de désertion augmente, suggérant un gradient de concentration des impuretés qui va en croissant de la surface de l'électrode d'aluminium vers l'intérieur du pigment.
- Dans le deuxième type de distribution, la densité des impuretés diminue lorsque la largeur de la zone de désertion augmente, indiquant un gradient de concentration des impuretés qui va en décroissant de la surface de l'électrode d'aluminium vers l'intérieur de la cellule.

On observe également deux types de distribution non uniforme lorsque $N_A(W)$ est calculée par l'équation 56, c'est-à-dire selon la deuxième méthode.

- Dans le premier cas, la densité des impuretés est très hétérogène, elle ne varie pas de façon monotone et régulière avec la largeur de la zone de désertion.

- Dans le deuxième cas, la densité des impuretés diminue lorsque la largeur de la zone de désertion augmente. Ce type de distribution ressemble au cas du deuxième type de distribution lorsque $N_A(W)$ est calculée par la première méthode, mais les valeurs de $N_A(W)$ ne sont pas les mêmes selon qu'on calcule par l'une ou l'autre méthode.

Les deux types de distribution non uniforme, observés avec la première méthode de calcul de $N_A(W)$, sont intéressants, mais le fait que les valeurs de $N_A(W)$ diffèrent beaucoup de celles calculées par la deuxième méthode, montre que l'équation 55 n'est pas appropriée pour calculer la densité des impuretés dans les cas où la relation entre $1/C^2$ et V n'est pas linéaire (V_b n'est pas connu). Par conséquent, nous allons surtout considérer les deux types de distribution non uniforme observés selon la deuxième méthode de calcul de $N_A(W)$.

Du point de vue de distribution des impuretés, et à une fréquence basse où la jonction répond au signal appliqué, l'effet de l'intensité lumineuse serait de faire varier la distribution des impuretés. Au départ, avant éclairement de la cellule, lorsque la courbe $1/C^2 - V_{app}$ n'est pas linéaire, le type de distribution non uniforme observé est du premier type. Lorsqu'on éclaire la cellule avec une lumière peu intense, la densité des impuretés change mais leur distribution demeure non uniforme et du premier type. Si on augmente suffisamment l'intensité lumineuse, la distribution des impuretés devient

uniforme et on observe une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} (voir tableau 9 et figure 41). Cependant, si l'intensité lumineuse est trop élevée, la distribution des impuretés devient non uniforme et le type de distribution observé est du deuxième type. Le gradient de concentration des impuretés décroît de l'électrode d'aluminium vers l'intérieur du pigment et la relation entre $1/C^2$ et V_{app} devient non linéaire (voir figure 42 et tableau 10). Ces résultats montrent qu'à une fréquence où la jonction répond au signal appliqué, il est possible d'observer une relation linéaire entre $1/C^2$ et V_{app} , c'est-à-dire une distribution uniforme des impuretés, si on choisit adéquatement l'intensité lumineuse. Ces résultats montrent également qu'à deux fréquences différentes, l'intensité lumineuse nécessaire pour uniformiser la distribution des impuretés n'est pas la même; elle est moindre dans le cas de la plus basse fréquence.

Cette voie d'analyse nous oblige à nous poser la question à savoir par quel mécanisme l'énergie lumineuse uniformise-t-elle la distribution des impuretés? Est-ce par le dépiégeage ou par l'augmentation des propriétés semiconductrices de type-P de la chlorophylle a. Dans le cas du dépiégeage, l'interprétation que nous avons donnée à ce sujet n'est pas très valable parce qu'elle ne peut expliquer la perte d'uniformité dans la distribution des impuretés lorsque l'intensité lumineuse est trop élevée. L'hypothèse de l'augmentation de la semiconductivité de type-P par l'énergie lumineuse repose sur le fait que lorsqu'on éclaire certains matériaux, suite à la création de la paire électron-trou, l'un des

porteurs de charge est piégé pendant que l'autre circule librement. La conductivité est de type-P quand les électrons sont piégés et de type-N quand les trous sont piégés¹⁰⁶. Si ce type de semiconductivité devait s'appliquer à la chlorophylle a, les électrons seraient piégés et on aurait ainsi une grande densité de trous. Bien que cette hypothèse soit plausible *in vivo*, le fait ne semble pas être prédominant dans nos cellules car nos mesures de photocapacité ne semblent pas dépendre de la longueur d'onde (du moins en ce qui concerne les deux longueurs d'onde, 500 et 680 nm, auxquelles nous avons fait nos mesures), tandis que la semiconductivité induite par l'énergie lumineuse est fonction de la longueur d'onde d'absorption des matériaux.

c) Mesures de capacité en polarisation directe

Nous avons noté dans les conditions de tension élevée ($V \leq -400$ mV) en polarisation directe, que $1/C^2$ augmente lorsque la tension appliquée augmente (voir figure 41). En principe, lorsque la cellule est polarisée en direct, la largeur de la zone de désertion (W) diminue quand la tension augmente. Par voie de conséquence, la capacité de jonction ($C = S\epsilon_s/W$) augmente lorsque la tension augmente correspondant à une diminution de l'inverse du carré de la capacité ($1/C^2$). D'autre part, nous avons mentionné l'existence d'une couche d'isolant à l'interface Al/Chl a, celle-ci forme une capacité en série avec la capacité de jonction. Donc, en

polarisation directe, lorsque la tension augmente, W diminue et la capacité de jonction augmente. Lorsque $W = 0$, la capacité de jonction disparaît et la capacité mesurée, à cette tension, est uniquement due à l'isolant. Comme cette capacité n'est pas fonction de la tension, on ne devrait pas observer de variation de la capacité en fonction de la tension lorsque la jonction rectifiante disparaît. Contrairement à cette attente, nos mesures expérimentales montrent une diminution de la capacité (c'est-à-dire une augmentation de $1/C^2$) en fonction de la tension. Cela peut être dû à la jonction Chl a/Ag qui ne serait pas une jonction ohmique idéale. Dans ce cas, lorsque la zone de désertion disparaît à l'interface Al/Chl a ($W = 0$), c'est la capacité de la zone de désertion associée à la jonction Chl a/Ag qui est mesurée, et cette capacité diminue lorsque la cellule est davantage polarisée en direct. Des observations semblables furent publiées par Twarowski et col.¹⁰⁷ avec les cellules de type Al/zinc phthalocyanine/In₂O₃. D'autres part, les travaux effectués dans notre laboratoire sur les cellules de type CdS/Chl a/Ag⁴⁸, suggèrent également que la jonction Chl a/Ag n'est pas ohmique.

Pour résumer ce chapitre, on peut dire que le phénomène de dépiégeage semble être l'interprétation la plus plausible quant à l'effet de l'énergie lumineuse sur les photocapacités mesurées. Cependant, cette interprétation souffre d'insuffisance car elle n'explique pas la perte d'uniformité dans la distribution des impu-

retés lorsque l'intensité lumineuse incidente augmente. Pour mieux saisir le phénomène de dépiégeage, il serait intéressant d'effectuer des mesures de capacité à différentes températures et longueurs d'onde, en particulier à $\lambda > 800$ nm, où les pigments n'absorbent pas. De cette façon l'énergie thermique ou lumineuse servirait uniquement au dépiégeage, on éviterait ainsi la génération des paires électron-trou. La dernière remarque au sujet des mesures de capacité concerne le modèle du circuit équivalent généralement utilisé et que nous avons adopté pour schématiser nos cellules. Il est sûr que ce circuit est trop simple comparé au circuit équivalent réel des cellules. Mais si nous devions utiliser un circuit équivalent qui s'approche davantage de la réalité, la caractérisation de la jonction serait encore plus complexe. Il serait alors souhaitable d'utiliser une autre méthode telle que la technique de décharge de la capacité¹⁰⁸ qui est une méthode très simple et rapide. Cette méthode nous donnerait des éléments de comparaison par rapport à la méthode oscillographique.

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Lorsqu'on effectue des expériences avec les systèmes artificiels biomimétiques, il importe d'établir des parallèles entre ces systèmes et les modèles biologiques de référence, afin de voir, à partir des phénomènes observés, si les objectifs de départ ont été atteints. C'est-à-dire si le modèle artificiel a pu reproduire une ou plusieurs fonctions du modèle biologique de référence. Cette comparaison permet de déterminer les phénomènes dus à la différence structurelle entre les deux systèmes et aussi de ressortir certaines propriétés des composantes utilisées.

Considérant les spectres d'absorption électronique montrés au Chapitre IV, nous avons noté que la Cantha forme différents types d'agrégats à l'interface air-eau, et l'arrangement des molécules de Cantha dans ces agrégats change avec la pression de surface. D'autre part, les spectres de la Cantha dissoute dans des solvants binaires acétone-eau (ou éthanol-eau), ainsi que ceux des films de Cantha obtenus par évaporation de solvant, montrent que l'eau est nécessaire pour induire la formation de ces agrégats. Ces observations posent la question à savoir si de tel agrégats peuvent se former dans les systèmes naturels de

référence qui contiennent beaucoup d'eau. On peut considérer que la probabilité de formation de ces agrégats *in vivo* est faible, à cause de la structure qui prévaut dans les systèmes naturels. En effet, les caroténoïdes semblent dispersés dans le système naturel, et d'autre part, ils semblent plus ou moins fortement liés aux complexes antennes pigment-protéine^{75,76}. Ainsi à l'image des monocouches mixtes Chl a/Cantha ou PC/Cantha à faible fraction molaire de Cantha, les caroténoïdes n'auront pas tendance à former des agrégats dans les systèmes naturels. Du point de vue étude de propriétés des composantes, les données spectroscopiques nous ont permis de connaître les propriétés de la Cantha dans différents milieux. D'autre part, le déplacement spectral observé avec les monocouches mixtes Chl a/Cantha, nous a laissé prévoir une variation possible des spectres d'action en fonction de la fraction molaire de la Cantha.

En ce qui concerne l'étude photovoltaïque, les résultats obtenus nous permettent de considérer que nous avons atteint les objectifs fixés au départ. En ce sens que, comme les cellules naturelles de référence, nos cellules ont montré de l'activité photovoltaïque dans la bande d'absorption de la Cantha et de la Chl a. Ainsi, nous avons élargi la plage de longueur d'onde sur laquelle les cellules sont photoactives. D'autre part, la méthodologie utilisée au cours de cette étude, nous a permis de conclure que le photocourant observé dans la bande d'absorption de la Cantha résulte du transfert d'énergie de la Cantha à la Chl a. Ceci montre que la Cantha joue effectivement le rôle de pigment accessoire,

capable de photosensibiliser la conduction de la Chl a. Nous avons donc réussi, par voie photovoltaïque, à mimer le transfert d'énergie et la séparation de charge qui ont lieu pendant la photosynthèse.

La figure 43 montre le schéma du principe de fonctionnement d'une cellule de type-5. Le mélange Chl a/Cantha se trouve dans la zone neutre, alors que la zone de désertion est constituée de monocouches de Chl a. L'énergie lumineuse absorbée par les molécules de Cantha est transférée aux molécules de Chl a. Cette énergie est ensuite transférée dans la zone de désertion où a lieu la séparation et le transfert de charge de la Chl a à l'électrode d'aluminium. Donc même si les molécules de Cantha ne sont pas présentes dans la zone de désertion, l'énergie lumineuse qu'elles absorbent peut générer du photocourant. En considérant le système naturel, on peut dire par analogie qu'il n'est pas nécessaire que les caroténoïdes soient dans le centre réactionnel pour pouvoir jouer leur fonction de pigment accessoire.

Maintenant, si nous voulons fabriquer des cellules dont les spectres d'action ressemblent davantage à ceux des systèmes naturels, il faudra alors étudier le mélange de la Chl a et d'autres pigments accessoires, ainsi les cellules seront actives sur un large domaine du spectre de la lumière visible. Cependant, au cours de cette reconstitution du système naturel, si nous voulons également faire des cellules mimétiques avec des efficacités de conversion élevées, nous devons nous

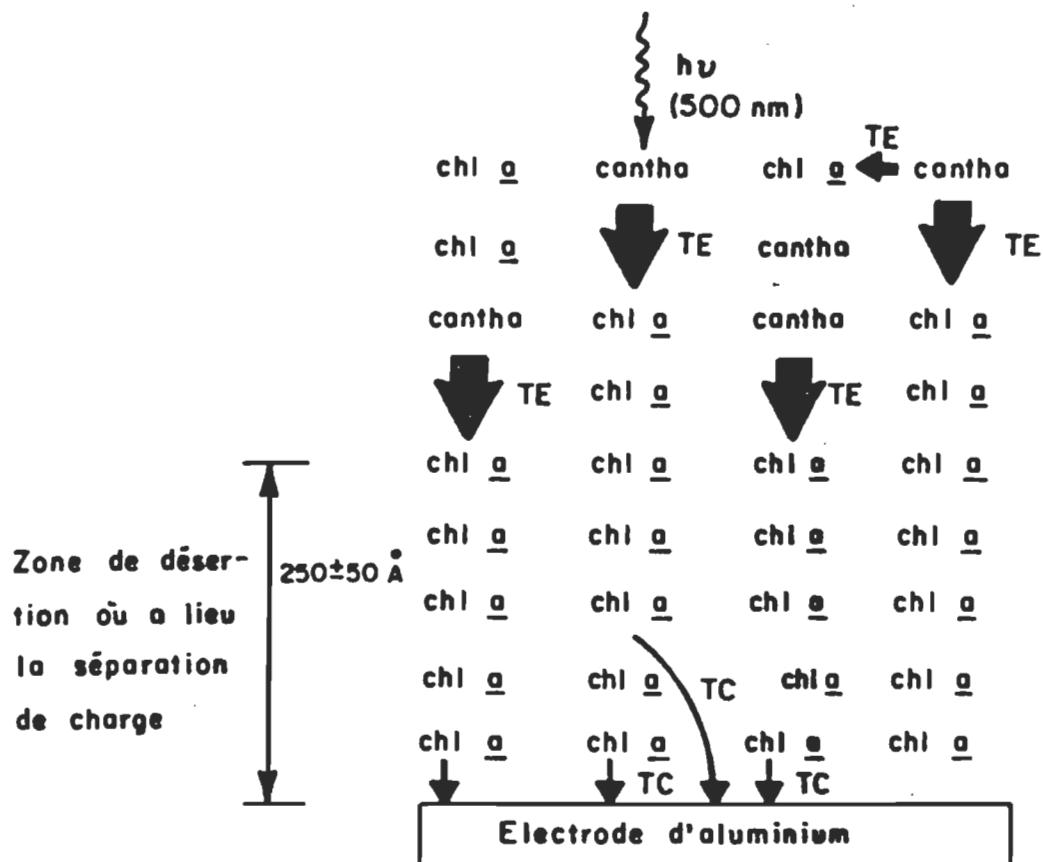


Figure 43. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule de type-5. Transfert d'énergie (TE) et transfert de charge (TC).

affranchir de deux problèmes majeurs que constituent la recombinaison des porteurs de charge et la résistance interne.

Dans le système naturel, le problème de recombinaison est résolu par les différentes réactions électrochimiques qui ont lieu dans l'unité photosynthétique. En effet, après la séparation des charges, les réactions d'oxydo-réduction successives constituent les étapes de transfert d'électron qui séparent davantage l'électron et le trou augmentant ainsi leur temps de vie tout en diminuant la probabilité de recombinaison. Dans le cas de nos cellules, nous devons ajouter des molécules accepteuses d'électrons dont l'électronégativité permettrait d'augmenter l'efficacité de séparation de charge. D'autre part, pour parer au problème structurel qui engendre une grande résistance interne, l'une des solutions serait de dimériser ou de polymériser les pigments, on augmenterait ainsi le recouvrement des orbitales suite à de fortes interactions entre les monomères. La deuxième solution serait de disperser les pigments dans un polymère qui servirait de matrice. Cette technique de fabrication des cellules donne des efficacités de conversion aussi élevées que 5%¹⁰⁹. Dans ces dispositifs la matrice de polymère semble jouer le rôle des protéines dans les complexes pigment-protéine. La troisième solution serait de remplacer l'électrode d'aluminium et de faire des hétérojonctions N-P, ces dernières pourront résoudre le problème d'instabilité de l'électrode d'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

1. Tien, H.T. Bilayer Lipid membranes and biological membrane. Bilayer Lipid Membranes (BLM): theory and practice. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, pp. 4-9.
2. Clayton, R.K. The roles of chlorophylls and other pigments. Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns. Cambridge University Press, 1980, pp. 19-50.
3. Goodwin, T.W. Functions of Carotenoids. The Biochemistry of the Carotenoids. Chapman and Hall, 1980, vol. 1, pp. 77-96.
4. Gerischer, H. The principles of photoelectrochemical energy conversion. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion. Cardon, F., Gomes, W.P. and Dekeyser, W. (Ed.). Plenum Press, 1981, pp. 199-213.
5. Omata, T. and Murata, N. A Rapid and efficient method to prepare chlorophyll a and b from leaves. Photochem. Photobiol. 31, 1980, 183-185.
6. Marks, G.S. Physical properties of tetrapyrroles. Heme and Chlorophyll. D. Van Nostrand Company LTD, 1969, pp. 94-120.

7. Vetter, W., Englert, G., Rigassi, N. and Schewieler, U. Spectroscopic Methods. Carotenoids. Isler, O. (Ed.). Halsted Press, 1971, pp. 189-266.
8. Fendler, J.H. Monolayers and organized multilayer assemblies. Membrane Mimetic Chemistry. John Wiley & Sons, 1982, pp. 78-99.
9. Lawrence, M.F., Dodelet, J.P. and Dao, L.H. Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer array of chlorophyll a/Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminum electrode. J. Phys. Chem. 88, 1984, 950-955.
10. Legros, R. L'Épitaxie. Les Semiconducteurs 1. Physique des Semiconducteurs. Technologie-Diodes. Eyrolles (ed), 1974, pp. 190-201.
11. Rahman, M.M. and Furukawa, S. Amorphous/crystalline heterostructure as a novel approach to fabrication of a solar cell. Electron. Lett. 20, 1984, 57-58.
12. Ghosh, A.K. and Feng, I. Merocyanine organic solar cells. J. Appl. Phys. 49, 1978, 5982-5989.

13. Tredgold, R.H., Young, M.C.I., Hodge, P. and Hoorfar, A. Gas sensors made from Langmuir-Blodgett films of porphyrines. IEE Proc. 132, Pt I, 1985, 151-156.
14. Désormeaux, A., Ringuet, R. et Leblanc, R.M. Données à publier.
15. Tancrède, P., Munger, G. and Leblanc, R.M. Excess free energies of interaction of chlorophyll a with monogalactosyldiacylglycerol and phytol. A mixed monolayer study. Biochim. Biophys. Acta 684, 1982, 45-54.
16. Adamson, A.W. Capillarity. Physical Chemistry of surfaces. John Wiley & Sons, 3rd Ed., 1976, pp. 1-4.
17. Rhoderick, E. Metal-Semiconductor Contacts. Clarendon Press, Oxford, 1980, pp. 77-86 et pp. 181-183.
18. Grove, A.S. Physique et technologie des dispositifs à semiconducteur. Guilhe, M. (Ed.). Dunod Paris, 1971, pp. 160-169.
19. Clayton, R.K. Part II. Pigment-protein complexes in photosynthetic membranes: their compositions, structures and functions. Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns. Cambridge University Press, 1980, pp. 79-163.

20. Leblanc, R.M. and Orger, B.H. β -carotene film at a water-air interface. Biochim. Biophys. Acta 275, 1972, 102-104.
21. Chifu, E., Zsako, J. and Tomoala-Cotisel, M. Xanthophyll films I. Single-component monolayers at the air/water interface. J. Colloid. Interface Sci. 95, 1983, 346-354.
22. Sielewiesuk, Y. et Leblanc, R.M. Travaux non publiés.
23. Lejeune, V. et Tric, C. Étude optique de monocouches de caroténoïdes aldéhydes. J. Chim. Phys. & Physicochimie Biol. 68, 1971, 105-110.
24. Yamamoto, H.Y. and Bangham, A.D. Carotenoid organisation in membranes. Thermal transition and spectral properties of carotenoid-containing liposomes. Biochim. Biophys. Acta 507, 1978, 119-127.
25. Mendelsohn, R. and Van Holten, R.W. Zeaxanthin ([3R, 3'R]- β , β -carotene-3-3' diol) as a resonance Raman and visible absorption probe of membrane structure. Biophys. J. 27, 1979, 221-236.
26. Buchwald, M. et Jencks, P.W. Optical properties of astaxanthin solutions and aggregates. Biochemistry 7, 1968, 834-843.

27. Chéron, M. and Bolard, J. Incorporation de la (3R, 3'R) zéaxanthine dans des vésicules de dipalmitoyle phosphatidylcholine. Analyse par dichroïsme circulaire. Présentée par Wurmser, R. C.R. Acad. Sc, Paris, 1981, t292 Série III-1125 - Série III-1128.
28. Kasha, M., Rawls, H.R. and El-Bayouni, M.A. The exciton model in molecular spectroscopy. Pure and Appl. Chem., 1965, 371-392.
29. Brody, S.S., Mitnick, J.J. and Rich, M. Chlorophyll-carotenoid complexes as a model for the reaction center of photosystem I of photosynthesis. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 82, 1986, 2245.
30. Chamberlain, G.A. Organic solar cells: A review. Solar cells 8, 1983, 47-83.
31. Dartnall, H.J.A. Nature (London) 162, 1948, 122.
32. Platt, R.J. Carotene-Donor-Acceptor complexes in photosynthesis. Science 129, 1959, 372-374.
33. Calvin, M. Solar energy by photosynthesis. Science 184, 1974, 375-381.

34. Mangel, M., Berns, D.S. and Ilani, A. Dependence of photosensitivity of bileaflet lipid membranes upon the chlorophyll and carotenoid content. J. Membrane Biol. 20, 1975, 171-181.
35. Rosenberg, B. Photoconduction and cis-trans isomerisms in -carotene. J. Chem. Phys. 29, 1958, 238-246.
36. Rosenberg, B., Misra, T.N. and Switzer, R. Mechanism of olfactory transduction. Nature 217, 1968, 423-427.
37. Misra, T.N., Roserberg, B. and Switzer, R. Effect of adsorption of gases on the semiconductive properties of all-trans -carotene. J. Chem. Phys. 36, 1962, 2096-2102.
38. Cherry, R.J. and Chapman, D. Photoconductivity of carotenoids. Molecular Crystals. 3, 1967, 251-267.
39. Hoshino, Y. and Tateishi, K. Photoconductivity mechanism in Beta-carotene glass. J. Phys. Soc. Jpn. 46, 1979, 72-76.
40. Tang, C.W. and Albrecht, A.C. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys. 62, 1975, 2139-2149.

41. Dodelet, J.P., Le Brech, J. and Leblanc, R.M. Photovoltaic efficiencies of microcrystalline and anhydrous chlorophyll a. Photochem. Photobiol. 29, 1979, 1135-1145.
42. Lawrence, M.F., dodelet, J.-P. and Ringuet, M. Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems in multilayer arrays. Photochem. Photobiol. 34, 1981, 393-401.
43. Bardewell, J.A. Spectroscopic and photovoltaic properties of monolayer films of a porphyrin dye. Thèse de doctorat (Ph.D.), 1983. University of Western Ontario. London, Ontario.
44. Ghosh, A.K., Morel, D.L., Feng, T., Shaw, R.F. and Rowe Jr, C.A. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. J. Appl. Phys. 45, 1974, 230-236.
45. McCree, K.J. Photoconduction and photosynthesis, I. The photoconductivity of chlorophyll monolayers. Biochim. Biophys. Acta 102, 1965, 90-95.
46. Tang, C.W. and Albrecht, A.C. Chlorophyll a photovoltaic cells. Nature 254, 1975, 507-509.

47. Uehara, K., Yoshikawa, T., Katoh, M., Tanaka, M., Isomatsu, N. and Hiraishi, M. Photovoltaic sandwich cells based on the chlorophyll a/wet poly(vinyl alcohol) junction. Chem. Lett., 1984, 1499-1502.
48. Baddou, D. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.
49. Rhoderick, E.H. Metal-Semiconductor Contacts. Clarendon Press, Oxford, 1980, pp. 19-36 et pp. 121-126.
50. Rose, A. Modèle pour rendre compte de $I_{ph} \sim I_{inc}$ [$\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$]. Photoconduction, modèles et problèmes annexes. Dunod Paris, 1966, pp. 43-48.
51. Gutman, F. and Lyons, L.E. Review of Published Data. Organic Semiconductors. John Wiley & Sons, Inc, 1967, pp. 448-451.
52. Townsend, W.G. Schottky Barrier Solar Cells. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion. Cardon, F., Gomes, W.P. and Dekeyser, W. (Ed). Plenum Press, 1981, pp. 67-115.
53. Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K. and Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/metal free phthalocyanine Schottky barriers. J. Appl. Phys. 52, 1981, 5218-5230.

54. Fan, F.R. and Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells. J. Chem. Phys. 69, 1978, 3334-3340.
55. CRC Handbook of Chemistry and Physics, edit. R.C. Weast (CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 66th edn, 1985), pp. E86-87.
56. Dallinger, R.F., Woodruff, W.H. and Rodgers, M.A.J. The lifetime of the excited singlet state of β -carotene: consequences to photosynthetic light harvesting. Photochem. Photobiol. 33, 1981, 275-277.
57. Miyasaka, T., Watanabe, T. Fujishima, A. and Honda, K. Photoelectrochemical study of chlorophyll a multilayers on SnO_2 electrode. Photochem. Photobiol. 32, 1980, 217-222.
58. Tien, H.T. and Higgins, J. Porphyrin modified tin oxide semiconductor as photocathode. J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 1475-1478.
59. Lagowski, J., Gatos, H.C. and Balestra, C.L. Charge transfer in ZnO surfaces in the presence of photosensitizing dyes. J. Appl. Phys. 49, 1978, 2821-2826.

60. Terenin, A. et Putzeiko, E. Sensibilisation optique des semiconducteurs par la chlorophylle et pigments apparentés. J. Chim. Phys. 55, 1958, 681-687.
61. Sineshchekov, V.A., Litvin, F.F. and Das, M. Chlorophyll a and carotenoid aggregates and energy migration in monolayers and thin films. Photochem. Photobiol. 15, 1972, 187-197.
62. Gust, D. and Moore, R.A. A synthetic system mimicking the energy transfer and charge separation of natural photosynthesis. J. Photochem. 29, 1985, 173-184.
63. Joshi, N.B., Lopez, J.R. and Tien, H.T. Photoelectric effects in bilayer lipid membranes containing covalently linked porphyrin complexes. J. Photochem. 20, 1982, 139-151.
64. Beddard, G.S., Davidson, R.S. and Trethewey, K.R. Quenching of chlorophyll fluorescence by β -carotene. Nature 267, 1977, 373-374.
65. Lafferty, J., Land, E.J. and Truscott, T.G. Electron-transfer reactions involving chlorophyll a and carotenoids. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 70-71.

66. Popovic, Z.D. Ionized impurity induced photocarrier generation in organic energy conversion systems. J. Chem. Phys. 77, 1982, 498-508.
67. Siefermann, H.D. The role of carotenoids in chloroplasts of higher plants. Development in plant biology 6, 1980, 331-340 (Illustration des données de la référence 64).
68. Thrash, R.J., Fang, H. L.-B. and Leroi, G.E. The role of forbidden low-lying excited states of light-harvesting carotenoids in energy transfer in photosynthesis. Photochem. Photobiol. 29, 1979, 1049-1050.
69. Naqvi, K.R. The mechanisms of singlet-singlet excitation energy transfer from carotenoids to chlorophyll. Photochem. Photobiol. 31, 1980, 523-524.
70. Turro, N.J. Energy transfer. Modern Molecular Photochemistry. The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, 1978, pp. 296-358.
71. Moore, A.L., Dirks, G., Gust, D. and Moore, T.A. Energy transfer from carotenoid polyenes to porphyrins: a light-harvesting antenna. Photochem. Photobiol. 32, 1980, 691-695.

72. Leblanc, R.M. and Chapados, C. Aggregation of chlorophylls in monolayers II. Chlorophyll-dioxane interaction. Biophys. Chem. 6, 1976, 77-85.
73. Chapados, C., Germain, D. and Leblanc, R.M. Aggregation of chlorophylls in monolayers. Part IV. The reorganisation of chlorophyll a in multilayer array. Biophys. Chem. 12, 1980, 189-198.
74. Fong, F.K. and Koester, V.J. Bonding Interactions in anhydrous and hydrated chlorophyll a. J. Am. Chem. Soc. 97, 1975, 6888-6890.
75. Thomas, J.B. Light absorption, energy transfer and photosynthetic units. Primary molecular events in photobiology. Checcucci, A. and Weale, R.A. (Ed.). Elsevier Scientific Publishing Company, 1972, 99-124.
76. Baker, N.R. and Markwell, J.P. Pigment-protein complexes and their interactions. Photosynthetic mechanisms and the environment. Barber, J. and Baker, N.J. (Ed.). Elsevier science publishers. B.V., 1985, 48-90.
77. Meier, H. Photoconductivity in organic solids. Organic Semiconductors. Ebel, H.F. (Ed.), 1974, pp. 334-336.

78. Ghosh, A.K., Fishman, C. and Feng, T. SnO₂/Si solar cells-heterostructure or Schottky-barrier or MIS-type device. J. Appl. Phys. 49, 1978, 3490-3496.
79. Fahrenbruch, A.L. and Bube, R.H. Junctions. Fundamentals of solar cells: Photovoltaic solar energy conversion. Academic press, Inc, 1983, pp. 187-202.
80. Lindmayer, J. Theoretical and practical fill factors in solar cells. Comsat. Techn. Rev. 2, 1972, 105-121.
81. Yamashita, K., Kihara, N., Shimidzu, H. and Suzuki, H. Photovoltaic properties of mesotetraarylporphyrins. Photochem. Photobiol. 35, 1982, 1-7.
82. Yamashita, K. and Kihara, N. MIS Schottky barrier parameters of Al/meso-tetraphenylporphinatomagnesium (II)/Ag cell. Chem. Lett., 1981, 307-310.
83. Tredgold, R.H. and Jones, R. Schottky-barrier diodes incorporating Langmuir-film interfacial monolayers. IEE Proc. 128, 1981, 202-206.

84. Dowa, A.S., Fung, C.D., Dipoto, E.P. and Rickert, S.E. The study of metal-insulator-semiconductor structures with Langmuir-Blodgett insulators. Thin solid Films 132, 1985-27-32.
85. Wronski, C.R., Goldstein, Y., Kelemen, S., Abeles, A. and Witzke, H. Correlation of electrical properties of a-SiH_x MIS solar cell structures with the state of oxidation of the interface. J. Phys. 42, C₄-475-C₄-477.
86. Favenne, P.N., Le Contellec, M., L'Harridon, H., Pelous, G.P. and Richard, J. Al/Al₂O₃/InP MIS structures. Appl. Phys. Lett. 34, 1979, 807-808.
87. Shu, Q.Q., Love, P.J., Bayman, A. and Hansma, P.K. Aluminium corrosion: correlations of corrosion rate with surface coverage and tunneling spectra of organic inhibitors. Appl. Surf. Sci. 13, 1982, 374-388.
88. Grimblot, J. and Eldridge, J.M. II. Oxidation of Al films. J. Electrochem. Soc. 129, 1982, 2369-2372.
89. Sugi, M., Fukiu, T., Iizima, S. and Iriyama, K. Electrical properties of Langmuir multilayer films with and without dye-sensitizers. Bul. Electrotech. Lab. 43, 1978, 625-645.

90. Hofmann, P., Wyrobisch and Bradshaw, A.M. The interaction of oxygen with aluminum single crystal surfaces: Mainly $\Delta\phi$ aspects. Surface Sci. 80, 1979, 344-351.
91. Stanbery, B.J., Gouterman, M. and Burgess, R.M. Porphyrin thin film cells in ultrahigh vacuum: the requirement of water and oxygen for photovoltaic response. J. Phys. Chem. 89, 1985, 4950-4956.
92. Fonash, S.J. The role of the interfacial layer in metal-semiconductor solar cells. J. Appl. Phys. 46, 1975, 1286-1289.
93. Singh, R. and Shewchun, J. Photovoltaic effect in MIS diodes or Schottky diodes with an interfacial layer. Appl. Phys. Lett. 28, 1976, 512-514.
94. Card, H.C. and Yang, E.S. MIS-Schottky theory under conditions of optical carrier generation in solar cells. Appl. Phys. Lett. 29, 1976, 51-53.
95. Tarr, N.G. and Pulfrey, D.L. New experimental evidence for minority-carrier MIS diodes. Appl. Phys. Lett. 34, 1979, 295-297.

96. Fabre, E. MIS silicon solar cells. Appl. Phys. Lett. 29, 1976, 607-611.
97. Fan, F.R. and Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells. J. Chem. Phys. 69, 1978, 3334-3340.
98. Kampas, F.J. and Gouterman, M. Porphyrin films. 3. Photovoltaic properties of octaethylporphine and tetraphenylporphine. J. Phys. Chem. 81, 1977, 690-695.
99. Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K. and Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers. J. Appl. Phys. 52, 1981, 5218-5230.
100. Loutfy, R.O. and Sharp, J.H. Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines.I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells. J. Chem. Phys. 71, 1979, 1211-1217.
101. Twarowski, A.J. and Albrecht, A.C. Depletion layer studies in organic films: Low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene. J. Chem. Phys. 70, 1979, 2255-2261.

102. Rhoderick, E.H. Metal-Semiconductor Contacts. IEE Proc., 1982, 129, pt. I, 1-14.
103. Meier, H. Part 3. Mechanisms and General Relationship. Chapter 8. Dark conductivity. Organic semiconductors. Ebel, H.F. (Ed.), 1974, pp. 209-305.
104. Rhoderick, E.H. The capacitance of a Schottky barrier. Metal-Semiconductor Contacts. Clarendon Press, Oxford, 1980, pp. 127-161.
105. Lyons, L.E. Energy gaps in organic semiconductors derived from electrochemical data. Aust. J. Chem. 33, 1980, 1718-1725.
106. Meier, H. Chapter 11. Photobiological and General Technical processes. Organic Semiconductors. Ebel, H.F. (Ed.), 1974, p. 438.
107. Twarowski, A. Oxygen doping of zinc phthalocyanine thin films. J. Chem. Phys. 77, 1982, 5840-5846.
108. Popovic, Z.D. Capacitance measurements on organic-semiconductor Schottky barriers. A new approach. Appl. Phys. Lett. 34, 1979, 694-696.

109. Minami, N., Sasaki, K. and Tsuda, K. Improvement of the performance of particulate phthalocyanine photovoltaic cells by the use of polar polymer binders. J. Appl. Phys. 54, 1983, 6764-6766.
110. Su-Moon Park. Electrochemical studies of β -carotene, all-trans-retinal and all-trans-retinol in tetrahydrofuran. J. Electrochem. Soc. 125, 1978, 216-222.

ANNEXE I

CORRECTION DES SPECTRES D'ACTION

La correction des spectres d'action se fait avec une courbe de calibration qui est déterminée à partir du spectre de la lampe et du facteur de réponse du radiomètre.

A) Courbe de calibration

Elle est obtenue en cinq étapes.

- A l'aide du radiomètre, on mesure la puissance lumineuse I_0 de la lampe, de 400 à 800 nm.
- On mesure, de 400 à 800 nm, la puissance lumineuse I , transmise à travers une couche d'alumimium déposée sur une lamelle de verre.
- On calcule, de 400 à 800nm, la transparence de la couche d'alumimium

$$\phi_{Al}(\lambda) = \frac{I}{I_0}$$

- On calcule le facteur de correction (F.C) de 400 à 800 nm.

$$F.C = \frac{\phi_{Al(\lambda)}}{\phi_{Al_{680}}}$$

B) Correction des spectres d'action

Par exemple, en considérant une cellule dont l'électrode d'aluminium a une transparence de T% dans le rouge, les étapes de la correction du spectre sont:

- Calculer, de 400 à 800, la puissance lumineuse incidente, sur le pigment

$$I_{inc(\lambda)} = I_o \times F.C \times T\%$$

- Calculer le nombre de photons incidents (N_{ph}) sur le pigment

$$N_{ph(\lambda)} = \frac{I_{inc(\lambda)} \times \lambda}{hc}$$

h , constante de Planck et c , vitesse de la lumière.

- Corriger le photocourant pour un même nombre de photons incidents soit $N_{ph} = 2.2 \times 10^{13}$ photons/sec

$$I_{ph\ corr} = (I_{lum} - I_{obsc}) \left(\frac{2.2 \times 10^{13}}{N_{ph}(\lambda_x)} \right)^{\gamma}$$

où I_{lum} est le courant sous lumière, I_{obsc} , le courant dans l'obscurité, γ , l'exposant de lumière.

ANNEXE II

ADAPTATION D'IMPÉDANCE

Les mesures sont effectuées suivant le schéma de la figure 7, on fait varier la résistance série R_L de 0 à 1000 MΩ et on mesure le courant avec l'électromètre. Les exemples de calculs sont effectués avec les données d'une cellule de type-5 de rapport de fraction molaire Chl a/Cantha 0,8:0,2, à 676 nm.

Tableau 11

Variation des intensités de courant
dans l'obscurité (I_{obsc}) et sous
lumière (I_{lum}), en fonction de la
résistance série R_L

Résistance R_L MΩ	I_{obsc} nA	I_{lum} nA
0	0,71	28,20
1	0,71	26,90
2	0,70	25,70
5	0,70	22,80
10	0,69	19,20
20	0,67	14,70
30	0,66	12,20
50	0,63	9,00
100	0,56	5,70
200	0,48	3,45
500	0,35	1,63
1 000	0,23	0,87

Tableau 12

Variation du photocourant (I_{ph}), de la tension (V_{ph}), de la puissance électrique (P_{elec}) et de l'efficacité de conversion ($\eta \%$) en fonction de la résistance série R_L

Résistance R (MΩ)	Photocourant (nA) I_{ph}	Tension (mV) V_{ph}	Puissance (nW) P_{elec}	Efficacité (%)
0	27,49	0,00	0,00	0,000
1	26,19	26,19	0,68	0,009
2	25,00	50,00	1,25	0,017
5	22,10	110,50	2,44	0,035
10	18,51	185,10	3,43	0,049
20	14,03	280,60	3,94	0,056
30	11,54	346,20	3,99	0,057
50	8,37	418,50	3,50	0,050
100	5,14	514,00	2,64	0,038
200	2,97	594,00	1,76	0,025
500	1,28	640,00	0,82	0,012
1 000	0,64	640,00	0,41	0,006

$$I_{ph} = I_{lum} - I_{obsc}$$

$$V_{ph} = I_{ph} \times R_L$$

$$P_{elec} = V_{ph} \times I_{ph}$$

$$\eta \% = (P_{elec}/P_{lum}) \times 100$$

Tableau 13

Valeurs de différents paramètres déterminés par l'adaptation
d'impédance, à partir des données du tableau 12

Paramètres	Valeurs
- Maximum de photocourant en court circuit (I_{cc})	27,49 nA
- Maximum de tension à circuit ouvert (V_{co} pour $R = 1\ 000\ M\Omega$)	640 mV
- Photocourant au maximum de puissance électrique $I_{ph(max)}$	12,54 nA
- Tension au maximum de puissance électrique $V_{ph(max)}$	319,90 mV
- Maximum de puissance électrique	4,01 nW
- Maximum d'efficacité de conversion	0,057%
- Résistance adaptée (R_L)	26,80 MΩ