

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ES SCIENCES EN PHYSIQUE

PAR

DJAFER BADDOU

ETUDES PHOTOVOLTAÏQUES D'UNE PILE SOLAIRE CdS/CHLOROPHYLLE a/Ag

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.

Je dédie ce projet à mes parents qui n'ont cessé de m'encourager avec patience tout au long de mes études depuis la rentrée à l'école coranique jusqu'à présent.

Mes parents qu'ALLAH nous réunisse sous son obéissance.

## RÉSUMÉ

Les cellules solaires à base de semiconducteurs organiques ont montré de faibles efficacités de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Pour déterminer la principale cause de ces faibles efficacités, nous avons réalisé des cellules solaires à hétérojonction: CdS/Chl a(électrodéposée, c-à-d microcristalline)/Ag. Le contact CdS/Chl a forme une jonction rectifiante de type Schottky (i.e. abrupte). Dans notre laboratoire, nous avons déjà travaillé sur les piles solaires à barrière Schottky du type Al/Chl a/Ag. Nous avons substitué l'électrode de CdS à l'électrode d'aluminium pour éviter la couche isolante: l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) créé à l'interface Al/Chl a. Cette couche pourrait être une cause à la faible efficacité de conversion énergétique.

Les mesures photovoltaïques et de capacité faites sur des cellules solaires à hétérojonction: CdS/Chl a/Ag présentent une évidence expérimentale de faible efficacité de conversion énergétique. Le spectre d'absorption montre que la Chl a ne forme pas une large bande d'énergie comparable à celle des semiconducteurs inorganiques, ce qui peut être dû à une faible interaction entre les molécules et une grande distance entre elles rendant les échanges électroniques difficiles et donc probablement conduisant à une forte recombinaison des porteurs libres. Quant aux mesures de capacité, elles montrent que la capacité de jonction

apparaît seulement aux très faibles fréquences, ce qui pourrait s'expliquer par une très faible mobilité des porteurs libres dans la Chl a. Cependant, les mesures mettent en valeur l'existence d'une jonction rectifiante à l'interface CdS/Chl a.

Une brève introduction montre l'importance de l'énergie solaire pour la vie humaine et sa conversion en d'autres formes d'énergie. Le Chapitre II décrit la méthode expérimentale utilisée pour la fabrication de cellules solaires et les différentes mesures faites sur ces dernières. Le Chapitre III décrit la réalisation du système à hétérojonction: CdS/Chl a/Ag avec les avantages qui nous amènent à utiliser l'électrode de CdS. Les résultats relatifs aux mesures photovoltaïques et de capacité de jonction de ces cellules solaires et leur discussion seront donnés au Chapitre IV. Ce dernier sera suivi par une conclusion donnant des suggestions afin de résoudre des problèmes pouvant être la source de ces faibles efficacités.

## **REMERCIEMENTS**

Je désire remercier mon directeur de recherche, le professeur Roger M. Leblanc, pour son dévouement manifesté dans la direction de ce travail, ses conseils favorables qui m'ont laissé aimer la recherche scientifique et ses suggestions qui m'ont bien encouragé à poursuivre la recherche dans ce domaine.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon co-directeur de recherche, Dr Surat Hotchandani et aux Dr Abdoullah Diarra, Dr Jean-Joseph Max et Paul Boivin, technicien du groupe, Denise Toupin, Rachel Touchette et Denise Pronovost pour leur travail appréciable dans la dactylographie de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'assistant de recherche Gaétan Munger pour sa disponibilité pour extraire la chlorophylle a et au personnel de l'Atelier de mécanique.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ.....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION.....	1
A) Histoire.....	1
B) Cellules photovoltaïques.....	2
C) Rendement des cellules solaires à base de pigments organiques.....	3
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	11
A) Fabrication des cellules.....	11
B) Mesures.....	16
1) Spectres d'absorption et d'action.....	18
2) Mesures d'efficacité.....	19
3) Variation du photocourant en fonction de l'in- tensité lumineuse.....	21

4) Mesures de la capacité dynamique de la jonction CdS/Chl <u>a</u> .....	22
III. CELLULES A HÉTÉROJONCTIONS.....	25
A) Conductivité de type p dans la Chl <u>a</u> .....	25
B) Utilisation du CdS.....	27
C) Conclusion.....	29
IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	31
A) Spectres d'absorption et d'action.....	31
B) Capacité de la jonction CdS/Chl <u>a</u> .....	35
C) Efficacité de conversion.....	62
D) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse.....	66
V. CONCLUSION.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	70
ANNEXE I.....	77

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 Schéma du mécanisme excitonique dans les cellules solaires organiques.....	4
Figure 2 Diagramme des niveaux énergétiques de l'état excité des chlorophylles de l'antenne et du centre réactionnel.....	6
Figure 3 Structure moléculaire de la chlorophylle <u>a</u> .....	7
Figure 4 Cellule photovoltaïque à hétérojonction (ITO/CdS/Chl <u>a</u> (microcristalline)/Ag).....	12
Figure 5 Electrolyseurs à électrodéposition.....	14
A) pour la déposition du Cds.....	14
B) pour la déposition de la Chl <u>a</u> .....	14
Figure 6 Montage pour les mesures photovoltaïques.....	17
Figure 7 Schéma du principe pour les mesures des efficacités.....	20

	Page
Figure 8 A) Montage pour les mesures de capacité de la jonction CdS/Chl <u>a</u> /Ag.....	23
B) Schéma équivalent des mesures de capacité de la jonction utilisé par le programme de calcul...	23
Figure 9 Spectres d'absorption de la Chl <u>a</u> micristalline.....	26
A) Électrodéposé sur CdS.....	26
B) En solution dans l'iso-octane.....	26
Figure 10 Spectres d'action d'une pile solaire (CdS/Chl <u>a</u> /Ag) et superposition du spectre d'absorption du film Chl <u>a</u> microcristalline.....	32
Figure 11 Spectre d'absorption d'un film mince de CdS.....	34
Figure 12 Courbes courant-tension, à l'obscurité, d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u> /Ag à des fréquences de: A) 100 Hz.....	38
B) 10 Hz.....	38
C) 1 Hz.....	38
D) 0,1 Hz.....	38
E) 0,01 Hz.....	38
F) 0,005 Hz.....	38

	Page
<b>Figure 13 Courbes de capacité-tension, à l'obscurité, d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u>/Ag à des fréquences de:</b>	
A) 100 Hz.....	39
B) 10 Hz.....	39
C) 1 Hz.....	39
D) 0,1 Hz.....	39
E) 0,01 Hz.....	39
F) 0,005 Hz.....	39
<b>Figure 14 Courbes de <math>1/C^2</math>-tension, à l'obscurité, d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u>/Ag à des fréquences de:</b>	
A) 0,1 Hz.....	41
B) 0,01 Hz.....	41
C) 0,005 Hz.....	41
<b>Figure 15 Modèle du circuit équivalent d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u>/Ag.....</b>	<b>42</b>
<b>Figure 16 Courbe de <math>1/C^2</math>-tension à 0,01 Hz à l'obscurité d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u>/Ag.....</b>	<b>45</b>
<b>Figure 17 Courbe de <math>1/C^2</math>-tension à 0,005 Hz à l'obscurité d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u>/Ag.....</b>	<b>46</b>

Page

Figure 18 Courbes de capacité-tension d'une pile

solaire CdS/Chl a/Ag illuminée, fréquence:

A) 100 Hz.....	51
B) 10 Hz.....	51
C) 1 Hz.....	51

Figure 19 Courbes de capacité-tension d'une pile

solaire CdS/Chl a/Ag illuminé et à l'obscurité,  
fréquence:

A) 0,1 Hz.....	52
B) 0,01 Hz.....	52
C) 0,005 Hz.....	52

Figure 20 Courbes de résistance-tension, à l'obscurité, de

piles solaires de CdS/Chl a/Ag à des fréquences de:

A) 100 Hz.....	54
B) 10 Hz.....	54
C) 0,01 Hz.....	54
D) 0,005 Hz.....	54

Figure 21 Courbes de résistance-tension d'une pile

solaire CdS/Chl a/Ag illuminée à des fréquences

de:

	Page
A) 100 Hz.....	56
B) 10 Hz.....	56
Figure 22 Courbes de résistance-tension d'une pile	
solaire CdS/Chl <u>a</u> /Ag illuminée et à l'obscurité,	
à des fréquences de:	
A) 0,01 Hz.....	57
B) 0,005 Hz.....	57
Figure 23 Courbes de capacité-tension d'une pile solaire	
CdS/Chl <u>a</u> /Ag à 0,005 Hz pour deux amplitudes diffé-	
rentes de la tension appliquée: 0,4 et 0,8 volts.....	59
Figure 24 Courbes de capacité-tension d'une pile	
solaire CdS/Chl <u>a</u> /Ag, à une fréquence de 0,1 Hz	
pour trois amplitudes différentes de la tension	
appliquée soient 0,6, 0,9 et 1,2 volts.....	60
Figure 25 Courbes de $I_{ph}$ en fonction de $I_{inc}$	
d'une pile solaire CdS/Chl <u>a</u> /Ag.....	67

## **LISTE DES TABLEAUX**

	Page
Tableau 1 Propriétés photovoltaïques de cellules solaires	
CdS/Chl <u>a</u> /Ag.....	63

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### A) Historique

Depuis l'apparition humaine sur la terre, le soleil est l'unique source d'énergie utilisée par l'homme pour satisfaire ses besoins. Tout autre forme d'énergie provient directement ou indirectement de la photosynthèse. On peut dire qu'une grande partie de la vie humaine est protégée par ce soleil qui a même protégé l'histoire de cette humanité en repérant le temps. Actuellement, nous vivons une période importante dans le domaine de l'énergie où tous les regards se dirigent vers l'énergie solaire qui a été mis dans l'oubli pendant la période industrielle. C'est seulement aujourd'hui que l'homme a pris conscience de l'augmentation des dangers de la pollution et de la limitation des ressources énergétiques. Il est donc nécessaire de développer des dispositifs utilisant la conversion de l'énergie solaire pour les conduire vers un développement économique répondant aux demandes énergétiques mondiales.

## B) Cellules photovoltaïques

La transformation du rayonnement solaire en chaleur ou, en présence d'eau et de gaz carbonique, en matière organique selon le processus de photosynthèse sont des faits connus. Cependant, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un fait relativement nouveau<sup>1</sup>. Elle est produite à l'aide de cellule photovoltaïques<sup>2,3</sup>, comme "centres réactionnels" dont la base sont les matériaux semiconducteurs. Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont les cellules à barrière Schottky (métal-semiconducteur) et les cellules à jonction p-n. Le but principal de la recherche actuelle est de développer des dispositifs de moins en moins coûteux et d'en améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La recherche sur les cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs inorganiques a fait un grand pas dans l'amélioration de l'efficacité de conversion (10 à 15%)<sup>4</sup>; mais celles-ci ne peuvent pas entrer en compétition avec les autres modes de production d'électricité à cause de leur coût de fabrication trop élevé<sup>5</sup>. Une approche intéressante à la solution de ce problème consiste à fabriquer des cellules photovoltaïques à base de semiconducteurs organiques et ceci après avoir remplacé les matériaux monocristallins par des matériaux polycristallins ou amorphes. En effet, il semble qu'il soit simple de les synthétiser, de les purifier et de fabriquer des films minces à partir de ces pigments. Par conséquent, leur coût est moins élevé. Cependant, leur efficacité de conversion est trop faible. La plus haute efficacité de conversion (1%)

a été rapportée par Ghosh et al<sup>6</sup> et ce, dans le cas des cellules solaires à base de mérocyanine.

C) Rendement des cellules solaires à base de pigments organiques

Le mécanisme de production de charge dans les semiconducteurs organiques est différent de celui des semiconducteurs inorganiques dont la création de paires électrons-trous se fait immédiatement après l'absorption d'un photon lumineux. Par contre, la photogénération de porteurs de charge dans les semiconducteurs organiques se fait en général par le mécanisme excitonique qui peut être résumé par le schéma de la fig. 1<sup>6,7,8</sup>. D'une façon générale, lorsque le pigment reçoit de la lumière, toute molécule absorbant un photon lumineux déterminé sera excitée; cette excitation peut être transmise à un proche voisin d'où la création d'un exciton<sup>9</sup>. Ce dernier peut diffuser à plus ou moins grande distance. Nous croyons que la diffusion de l'exciton n'est qu'un transfert de l'énergie d'excitation d'une molécule excitée à une autre molécule à l'état fondamental. Ce transfert d'énergie peut continuer jusqu'à la rencontre d'un centre réactionnel où il y a dissociation de l'exciton en paire électron-trou. On mentionne ici que les centres réactionnels sont des molécules du même pigment organique ayant la même constitution chimique que les autres molécules du pigment, mais se différenciant par un état excité à un niveau énergétique plus bas. Les étapes de création de l'exciton et la diffusion de celui-ci (transfert

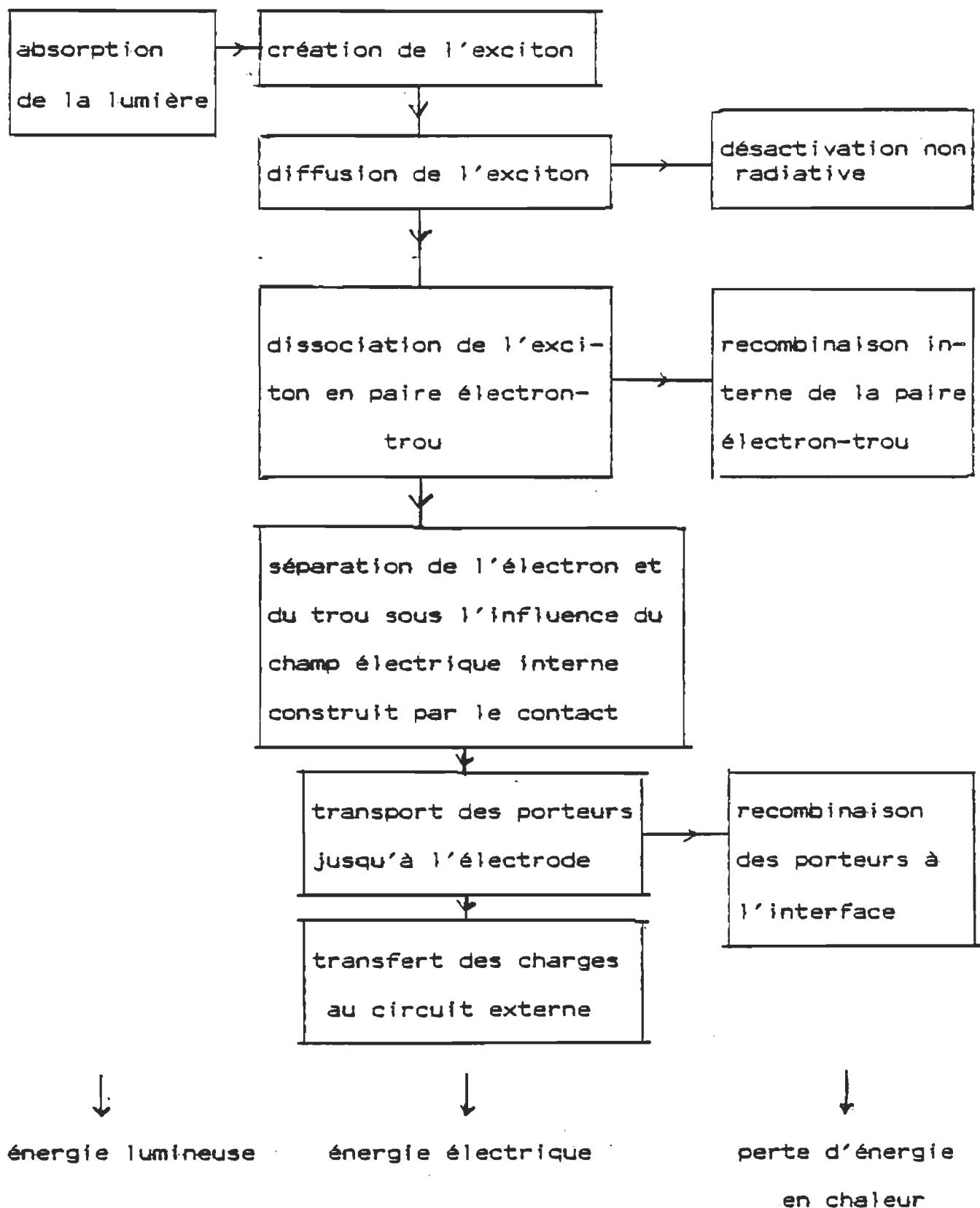


Figure 1: Schéma du mécanisme excitonique dans les cellules solaires organiques

d'énergie) ainsi que la dissociation de l'exciton (centre réactionnel) seraient identiques au transfert de l'énergie d'excitation dans les plantes: d'après Stryer<sup>10</sup>, Hans Gaffron a été le premier à présenter l'hypothèse suivante: lorsque la lumière est absorbée par certaines molécules de chlorophylle dans la plante, ces molécules transfèrent leur énergie d'excitation vers d'autres molécules de chlorophylle et ainsi de suite jusqu'à l'arrivée aux centres réactionnels ce qui peut être schématisé par la fig. 2.

Ce sont les centres réactionnels qui convertissent cette énergie en d'autres formes d'énergie. En ce qui concerne les plantes, l'énergie d'excitation est convertie en énergie chimique où une réaction d'oxydo-réduction se produit entre le centre réactionnel et des molécules protéiques de la plante<sup>10</sup>. Pour le pigment organique placé entre deux électrodes, l'énergie d'excitation est convertie en énergie électrique, tel que montré par le schéma de la fig. 1 à condition que la dissociation d'exciton en porteurs libres s'effectue près de l'interface où règne le champ électrique interne construit par un contact (électrode/pigment organique). Cependant, si le centre réactionnel se trouve loin du contact rectifiant, les porteurs libres obtenus sont en grande partie perdus par recombinaison. Soulignons que dans le cas d'un pigment organique placé entre deux électrodes, nous pensons que l'on ne peut pas simuler les réactions primaires que l'on retrouve dans les plantes car toutes les molécules sont identiques. De plus il est important de mentionner que l'atome de magnésium dans la molécule de chlorophylle joue un rôle important<sup>11</sup> dans l'acte de conversion énergétique, voir fig. 37,10.

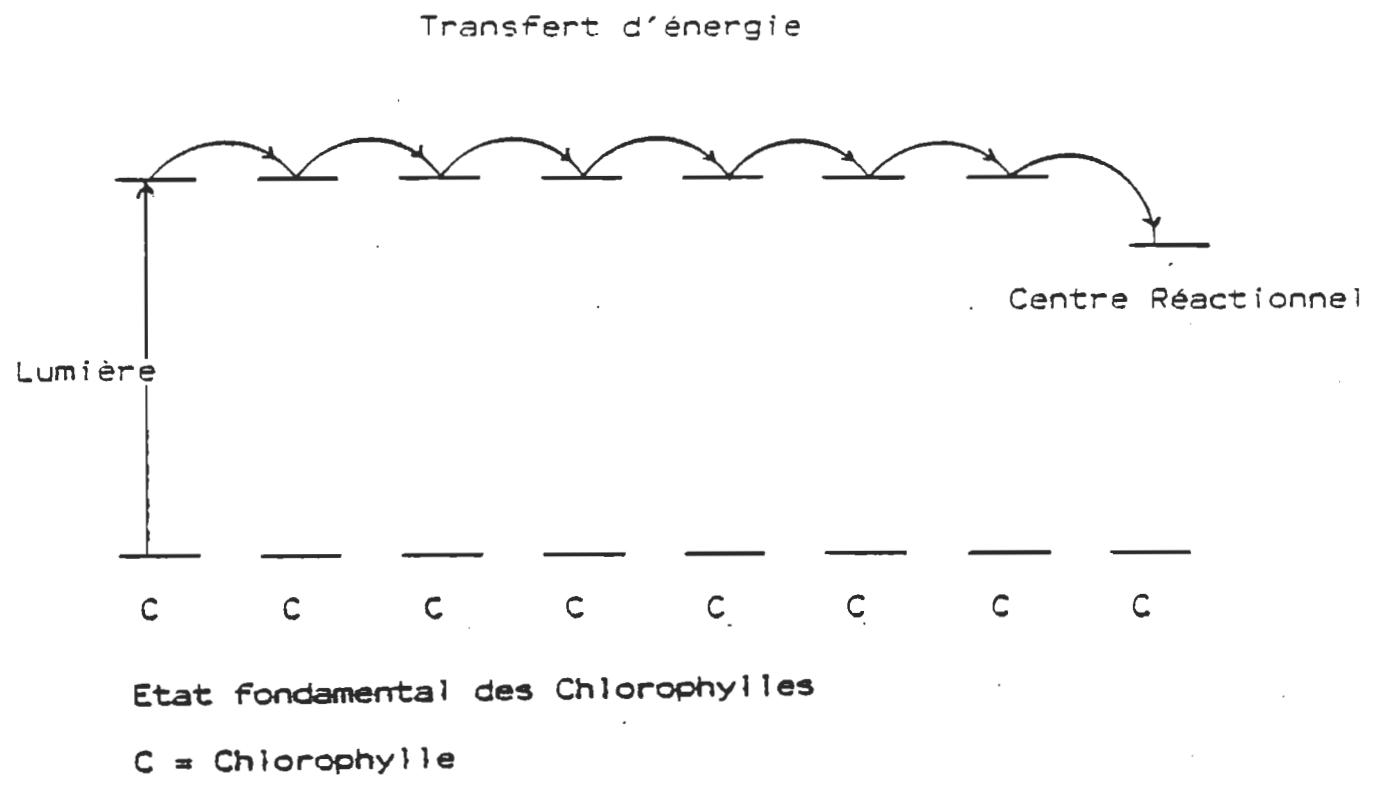


Figure 2: Diagramme des niveaux énergétiques de l'état excité des Chlorophylles de l'antenne et du centre réactionnel

## Chlorophylle a

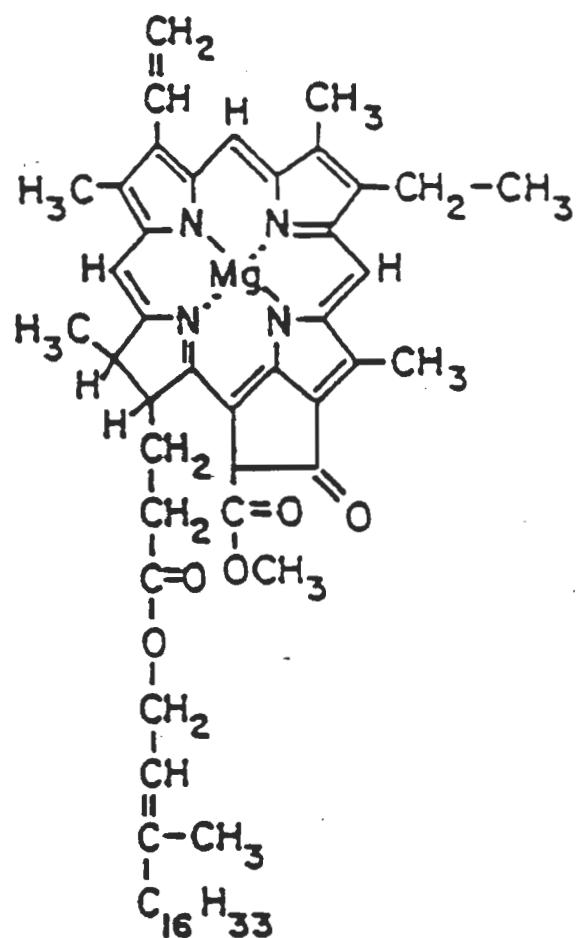


Figure 3: Structure moléculaire de la Chlorophylle a

Pour avoir une bonne efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, il faut en premier lieu parvenir à un bon rendement de photogénération de porteurs de charge. A partir des remarques faites ci-dessus, un bon rendement de photogénération de porteurs de charge et de leur collection est déterminé par les critères suivants:

#### Absorption de la lumière

Pour avoir une importante photogénération de porteurs de charge, il faut que la lumière incidente soit absorbée efficacement. Les fortes absorptions des pigments organiques font de ces derniers les candidats intéressants, mais les spectres de ceux-ci sont à bandes étroites, et il faudrait par la suite élargir celles-ci à l'aide de mélanges de pigments comme proposé par Diarra et al<sup>12</sup>.

#### Arrangement des molécules

Un système de pigment organique dont l'ensemble des molécules est bien ordonné pourrait permettre une migration facile de l'excitation sans qu'il y ait perte d'énergie d'excitation.

#### Production de charges

A la suite d'une absorption optique importante par un système de pigment organique bien ordonné, les excitons peuvent migrer facilement le long d'une distance bien déterminée (longueur de diffusion

de l'exciton<sup>2</sup>) après quoi ils se dissocient en paires électron-trou. Sous l'effet du champ électrique interne, au contact rectifiant électrode/pigment organique, les paires électron-trou qui proviennent de la dissociation d'excitons se séparent. Par la suite, ces charges mobiles peuvent contribuer au courant externe.

#### Qualité de l'interface

Une bonne contribution des charges mobiles au courant externe reste dépendante de la qualité du contact entre les électrodes collectrices et le pigment organique: l'un des contact doit être rectifiant, tandis que l'autre doit être ohmique. Beaucoup d'efforts ont été déployés, dans notre centre de recherche en photobiophysique pour mieux comprendre les causes des faibles efficacités données par les jonctions Schottky de cellules (Al/Chl a/Ag)<sup>13</sup>.

Le but de notre recherche est d'identifier une qualité satisfaisante de l'interface qui forme un contact rectifiant. Dans cette optique, nous remplaçons l'électrode d'aluminium par une électrode de CdS, semiconducteur de type n. Nous pourrons ainsi comparer les systèmes hétérojonction suivants: CdS/Chl a/Ag et Al/Chl a/Ag en employant la chlorophylle a sous deux états d'agrégation, soit cristalline et multicouche.

Le choix du CdS provient de la présomption du rôle joué par l'oxyde d'aluminium dans la faible efficacité des piles solaires Al/Chl a/Ag d'une part et de la fonction de travail du CdS qui permet de prévoir un contact rectifiant avec la Chl a. On suppose que le contact Chl a/Ag est bien ohmique, sans plus de vérifications. D'autres arguments en fonction de ce choix seront présentés plus loin (p. 28).

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPÉIMENTALE

#### A) Fabrication des cellules

La fabrication des cellules solaires à hétérojonction CdS/Chl a/Ag, fig. 4, a été faite en déposant le sulfure de cadmium (CdS) électrochimiquement sur des lamelles de verre commerciales ayant une surface conductrice Nésatron (oxyde d'indium dopé d'étain, ITO), dont la transparence dans le visible est de l'ordre de 90%. La déposition de CdS a été faite sur une surface de  $(25 \times 25)\text{mm}^2$  de la surface totale  $(50 \times 25)\text{mm}^2$ ; l'autre partie restante de la surface conductrice a été dissoute dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré pendant une durée variant de 15 à 30 mn, tout en protégeant la surface de dépôt de CdS par du vernis à ongle. La partie dissoute sert à éliminer toute possibilité de court circuit provenant du contact entre la couche conductrice de la lamelle et l'électrode d'Ag qui sera évaporée par la suite au-dessus. Immédiatement après le traitement avec l'HCl, les lamelles subissent un rinçage à l'eau. Le vernis à ongle peut être retiré en nettoyant les lamelles avec de l'acétone pendant 60 mn. Suite à ce traitement les lamelles sont trempées dans de l'acide sulfochromique pendant 30 mn,

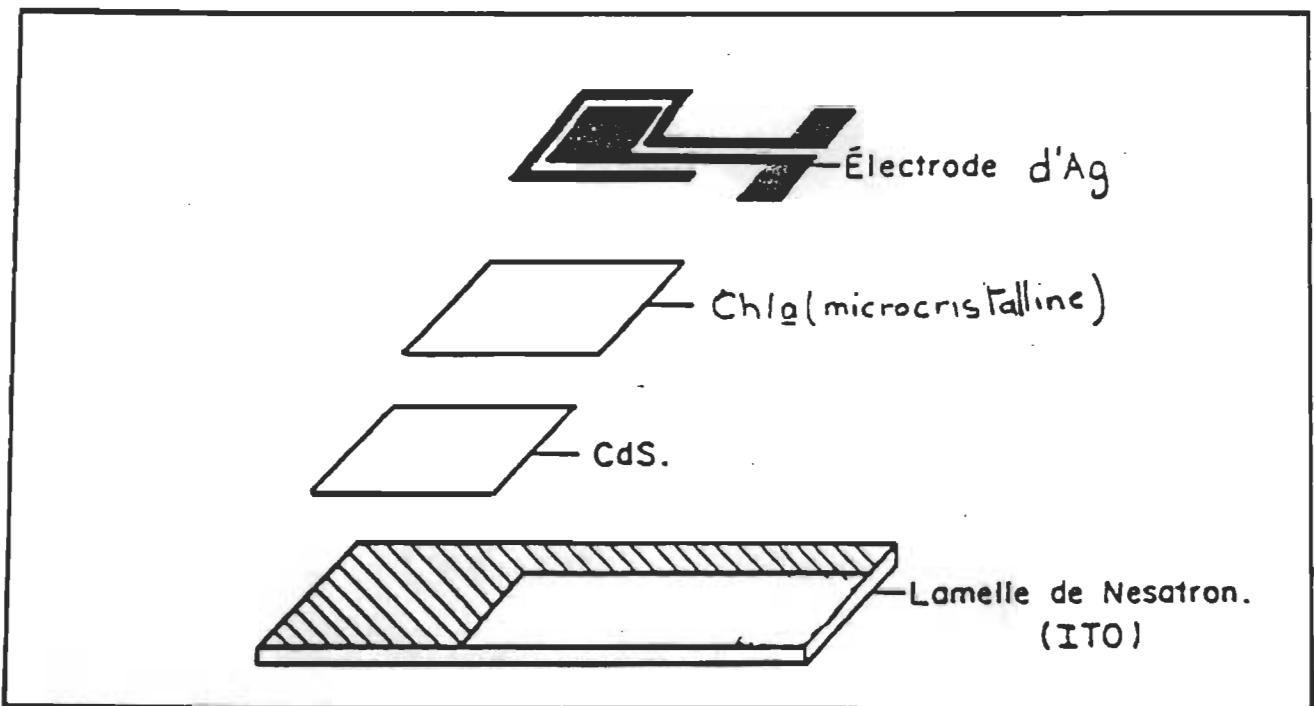


Figure 4: Cellule photovoltaïque à hétérojonction  
(ITO/CdS/Ch<sub>1</sub>g(microcristalline)/Ag)

rincées à l'eau courante, à l'acétone, à l'eau distillée et finalement séchées à l'aide d'un jet d'azote.

La déposition du film CdS de type n sur les lamelles d'ITO a été décrite en détail par Baranski et Fawcett<sup>14</sup>. Le principe de cette technique<sup>15</sup> est une électrodéposition, fig. 5A, dont l'électrolyte est une solution de diméthyle sulfoxyde (DMSO) contenant, 10 g/l de CdCl<sub>2</sub> et 6 g/l de S, comme soluté. L'électrodéposition s'effectue entre l'ITO de la lamelle agissant comme cathode et une électrode de platine (feuille de Pt 50 mm<sup>2</sup>) comme anode. Les électrodes sont séparées d'une distance de 30 mm. L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de 3 mA cm<sup>-2</sup> et à une température de 110°C. Un agitateur magnétique permet de préserver l'homogénéité de la solution pendant la déposition. En fin d'électrodéposition l'électrode ITO/CdS est rincée avec du DMSO chaud et ensuite avec de l'acétone. L'épaisseur du CdS peut être contrôlée par la variation de la durée de l'électrodéposition. Pour obtenir une transparence adéquate (>70%) avec un bon dépôt du film CdS, l'épaisseur optimale se situe à 500 Å ce qui correspond à 2 mn d'électrodéposition. Nous n'avons effectué aucun contrôle de cette épaisseur, ni de la qualité de la surface, nous basant sur les résultats publiés<sup>15</sup>.

La chlorophylle a (Chl a) a été électrodéposée sur les lamelles d'ITO/CdS après avoir mesuré préalablement le spectre d'absorption du CdS à l'aide d'un spectromètre UV-Visible (Perkin-Elmer, modèle 553 Fast

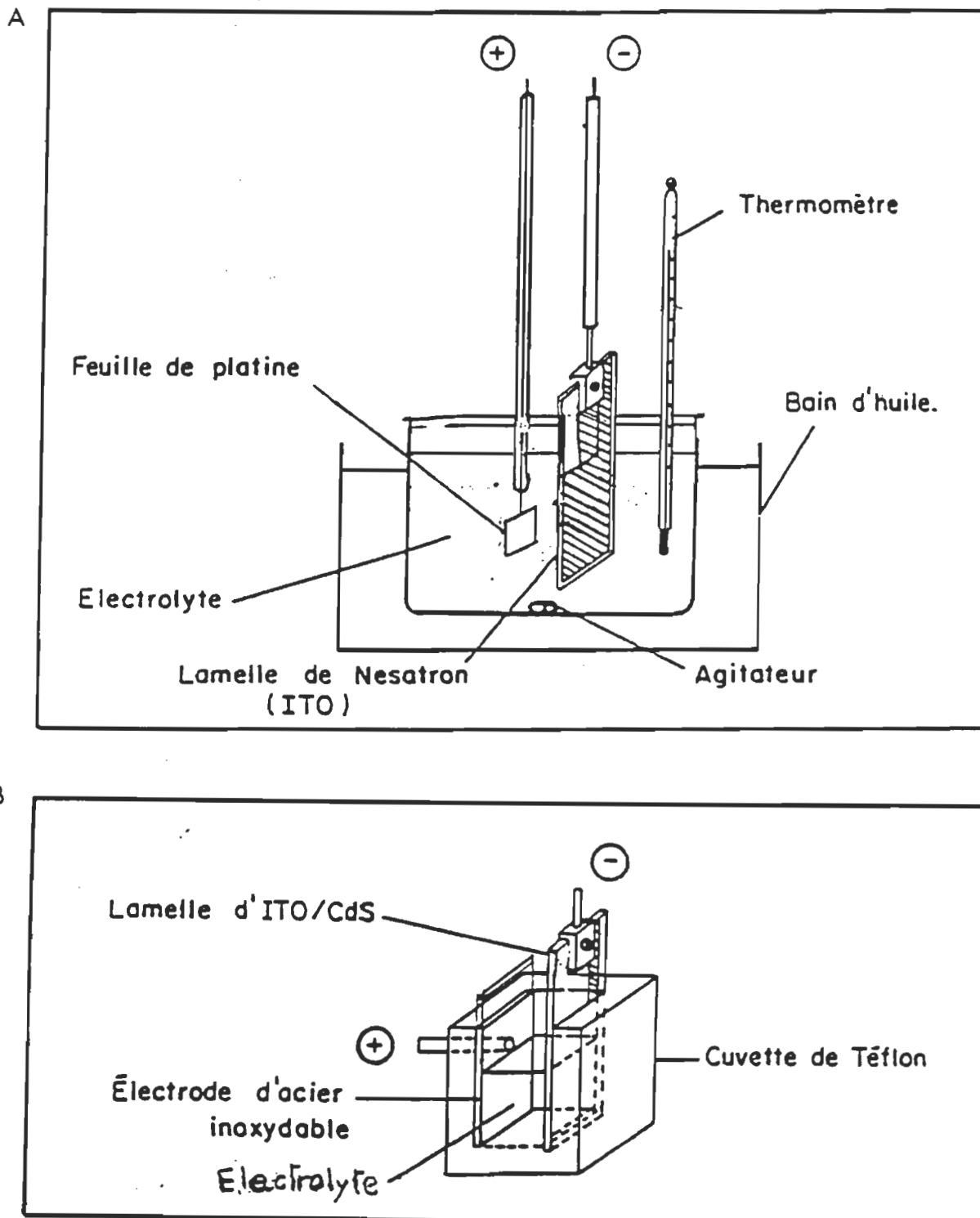


Figure 5: Electrolyseurs à électrodéposition  
A) Pour la déposition du CdS  
B) Pour la déposition de la Chl<sub>a</sub>

Scan). La méthode de préparation et d'électrodéposition a été décrite par Tang et Albrecht<sup>16</sup>. Le principe de cette technique est le suivant: une suspension de 1 mg de Chl a microcristalline est dispersée dans un volume de 5 ml d'iso-octane. Pour avoir cette suspension, il faut "soniquer" la solution pendant 15 minutes puis on vérifie, s'il y a lieu, la suspension de la Chl a (formée de cristaux suspendus dans l'iso-octane) en mesurant le spectre d'absorption de la solution. La suspension, pour être suffisamment microcristalline doit présenter un rapport des absorbances à 740 nm par rapport à 680 nm de plus de 5. La solution sera ensuite introduite dans une cellule de Teflon (comme électrolyseur), fig. 5B. La cellule en Teflon comprend une lamelle d'ITO/CdS comme cathode, pour y déposer la Chl a polycristalline, l'anode est une électrode en acier inoxydable bien propre. La distance séparant les deux électrodes est de 3 mm. La tension appliquée est de 1 à 1,4 kV pendant une durée de 5 à 10 minutes suivant la quantité de la Chl a en solution. A la fin de l'électrolyse on mesure le spectre d'absorption de la Chl a électrodéposée.

Les cellules solaires seront complétées par une évaporation sous vide d'une électrode collectrice en argent (Ag) de 50 mm<sup>2</sup> de surface au-dessus de la Chl a. Les contacts de prises de mesure ont été maintenus à partir de l'Ag évaporé et de l'ITO en y collant au-dessus des petits morceaux de cuivre (50 mm<sup>2</sup>) avec de la colle (Lepage). Avec une peinture conductrice à l'argent (Silver print, GC Electronics) on lie chacun des trois morceaux de cuivre avec l'électrode collectrice,

l'électrode de garde et l'ITO. Des fils conducteurs seront soudés sur les morceaux de cuivre.

B) Mesures

Toutes les mesures photovoltaïques ont été prises en plaçant la pile dans une cage de Faraday, fig. 6, afin que la pile soit isolée de tout bruit électrique extérieur. Une lumière monochromatique traverse la cage de Faraday et elle est réfléchie à l'aide d'un miroir sur la zone active de la pile solaire. Cette lumière provient d'une source lumineuse de lumière blanche (Oriel, Quartz Halogen, 100 Watts). A travers un monochromateur (Jobin Yvon, H20 Visible) on peut sélectionner, à partir de la lumière de la source, la longueur d'onde pénétrant dans la cage de Faraday. Le courant et la tension produits par la cellule solaire ont été mesurés avec un électromètre (Keithley, modèle 616 Digital Electrometer). La puissance lumineuse incidente est mesurée à chaque longueur d'onde à l'aide d'un radiomètre (United Detector Technology, model 80X). Elle est corrigée en tenant compte de la variation de la réponse du détecteur qui est elle-même fonction de la longueur d'onde. De plus, pour obtenir la puissance réelle incidente sur l'interface (CdS/Chl a/ ou Ag/Chl a) nous avons pris les mesures de transparence du film ITO/CdS ainsi que la transparence du film Ag.

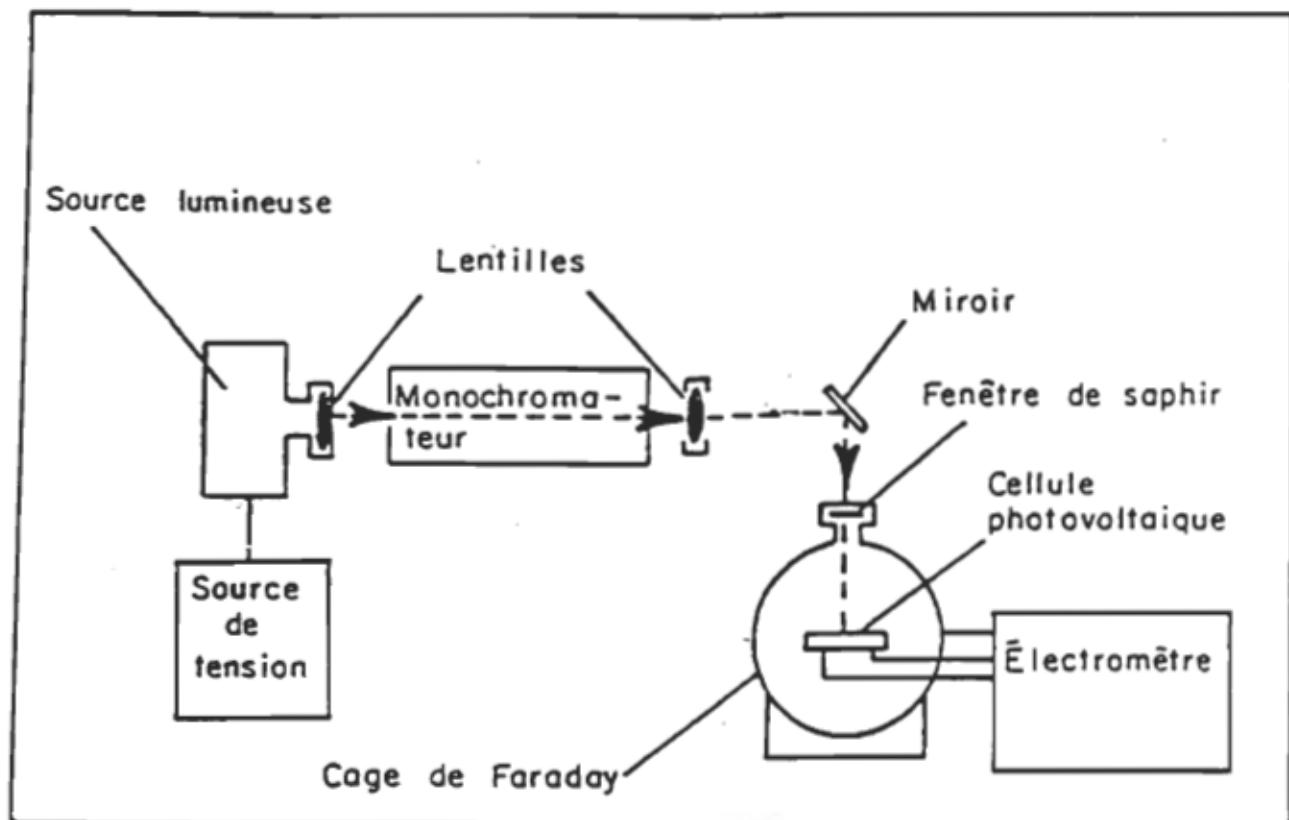


Figure 6: Montage pour les mesures photovoltaïques

### 1) Spectres d'absorption et d'action

Les spectres d'absorption avaient été pris au moment de la fabrication des cellules solaires en balayant une zone de longueurs d'onde comprise entre 350 et 900 nm. Le spectre d'absorption du CdS avait été obtenu à la fin de l'électrodéposition de celui-ci. Nous avons aussi pris les spectres d'absorption de la Chl a en solution d'iso-octane et après son électrodéposition sur le CdS.

Suite à la fabrication des cellules solaires à hétérojonction ITO/CdS/Chl a (polycristalline)/Ag, nous avons pris les spectres d'action. Ces mesures ont été faites en balayant une zone de longueurs d'onde comprise entre 400 et 800 nm. Le spectre d'action est défini comme étant la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre d'action a été mesuré pour les interfaces CdS/Chl a et Ag/Chl a. La lumière incidente n'ayant pas une intensité constante en fonction de la longueur d'onde, nous avons eu recours à un facteur de correction pour ramener le nombre de photons à une valeur constante ( $22 \times 10^{13}$ ) indépendante de la longueur d'onde. Le photocourant mesuré est alors corrigé à l'aide de ce facteur de correction, en supposant que le photocourant varie avec une certaine puissance de l'intensité incidente, puissance que l'on a déterminée pour quelques longueurs d'onde du spectre, par des mesures directes.

## 2) Mesures d'efficacité

Le schéma du principe, fig. 7, est un circuit fermé d'un ensemble en série comprenant la cellule solaire, une boîte de résistance variable dans la cage de Faraday et l'électromètre à l'extérieur de cette cage. L'expérience consiste à mesurer, à l'aide de l'électromètre, le courant fourni par la cellule à la résistance variable, variant de 0 à 1 000 MΩ. Le produit courant-tension est la puissance électrique fournie par la pile. Pour une résistance nulle le courant circulant dans le circuit est le courant maximal (courant en court circuit,  $J_{cc}$ ). La tension maximale est mesurée directement par l'électromètre (tension en circuit ouvert,  $V_{co}$ ). On a mesuré le courant à différentes intensités lumineuses ainsi qu'à l'obscurité. Il est à noter que la mesure du courant à l'obscurité a été prise dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la pile Al/Chl a/Ag. On ne s'est pas attardé à expliquer ledit courant dans notre étude. Pour obtenir le photocourant réel,  $I_{ph}$ , on soustrait le courant mesuré à l'obscurité pour la résistance correspondante. La tension photogénérée réelle,  $V_{ph}$ , est le produit photocourant  $I_{ph}$  par la résistance. Le produit tension  $V_{ph}$  par le photocourant  $I_{ph}$  est la puissance électrique réelle,  $P_{el}$ , convertie à partir de la puissance lumineuse. Ainsi, on détermine la puissance électrique maximale convertie à partir d'une intensité lumineuse donnée à une longueur d'onde bien déterminée. Nos cellules solaires sont irradiées à trois longueurs

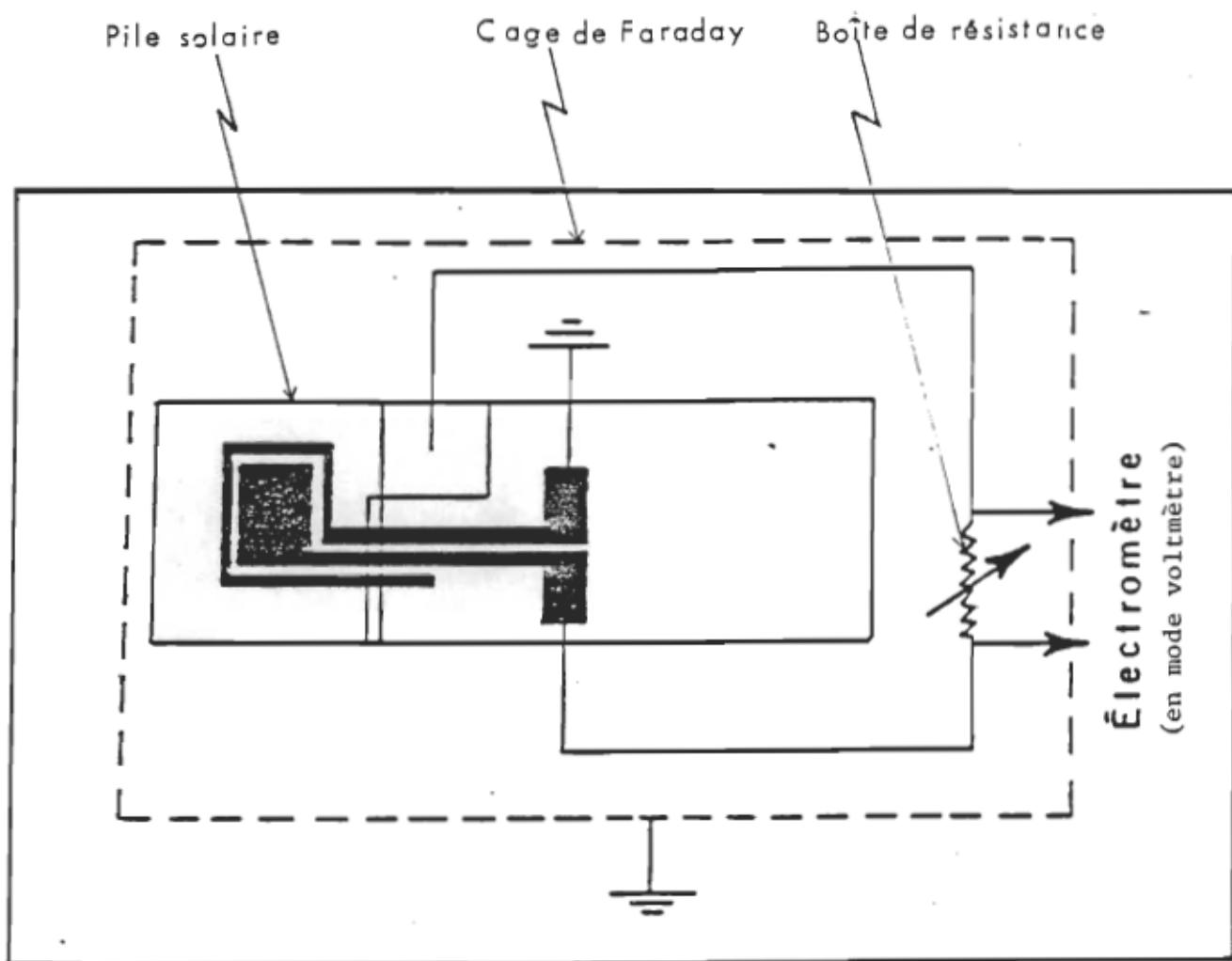


Figure 7: Schéma du principe pour les mesures des efficacités

d'onde, 470, 680 et 740 nm. Ces trois longueurs d'onde étaient choisies afin de couvrir les maximums d'absorption pour la Chl a car: le spectre d'absorption de la Chl a montre des maximums à 470 et 740 nm pour la Chl a polycristalline et la Chl a anhydre montre un maximum d'absorption à 680 nm (Chl a amorphe) au lieu de 740 nm. Il semblerait qu'à cause du manque d'humidité en hiver, la Chl a, après son électrodéposition sur CdS, change son maximum de 740 à 680 nm. Ce qui nous amène à prendre des mesures supplémentaires à cette même longueur d'onde.

Le rapport de la puissance électrique  $P_{el}$  à la puissance lumineuse à l'interface CdS/Chl a,  $P_{lu}$ , nous donne l'efficacité de conversion de la puissance lumineuse en puissance électrique développée par la cellule solaire.

Soulignons que cette efficacité est d'une relative au maximum d'absorption et non au spectre solaire, et d'autre part ne tient pas compte de la transparence des électrodes qui doit multiplier le résultat non normalisé à une transparence de 100%.

### 3) Variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse

L'expérience consiste à mesurer la variation du photocourant,  $I_{ph}$ , en fonction de l'intensité lumineuse,  $I_{inc}$ , aux mêmes

longueurs d'onde qu'indiquées plus haut dans les mesures de l'efficacité. En admettant que cette variation obéit à la forme suivante<sup>17,18</sup>:

$$I_{ph} = a [I_{inc}]^\delta \quad (1)$$

où  $a$  est une constante de proportionnalité et  $\delta$  un exposant. En général, l'exposant  $\delta$ , varie de 0,5 à 1, mais on peut avoir une photoconductivité supralinéaire, avec un  $\delta$  supérieur à 1 et une photoconductivité sous-linéaire avec un  $\delta$  inférieur à 0,5. Lorsque  $\delta$  est compris entre 0,5 et 1, cette valeur correspondrait à l'existence de pièges et ou de centres de recombinaison<sup>17,18</sup>.

#### 4) Mesures de la capacité dynamique de la jonction CdS/Chl a

Les mesures de la capacité dynamique de la jonction CdS/Chl a sont obtenues en utilisant le montage de la fig. 8A. C'est un montage identique au montage décrit par Twarowski et Albrecht<sup>19</sup>. Une tension triangulaire est appliquée, et on mesure la courbe courant-tension. Un programme de calcul utilisant comme schéma équivalent, de la cellule solaire, une capacité et une résistance en parallèle, fig. 8B, est utilisé pour tracer les courbes capacité-tension ainsi que l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension et la courbe résistance-tension. A partir de ces

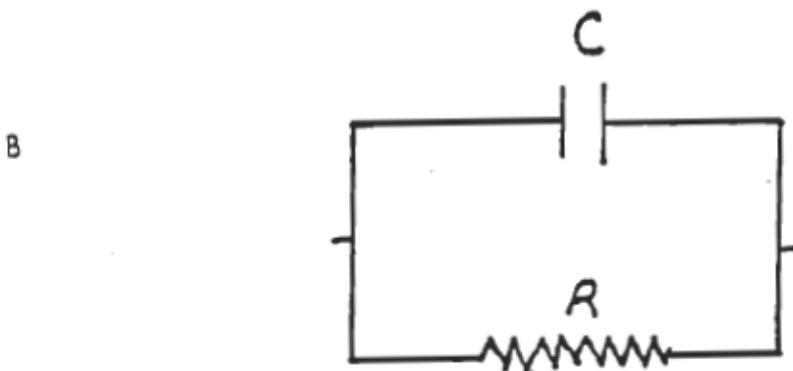
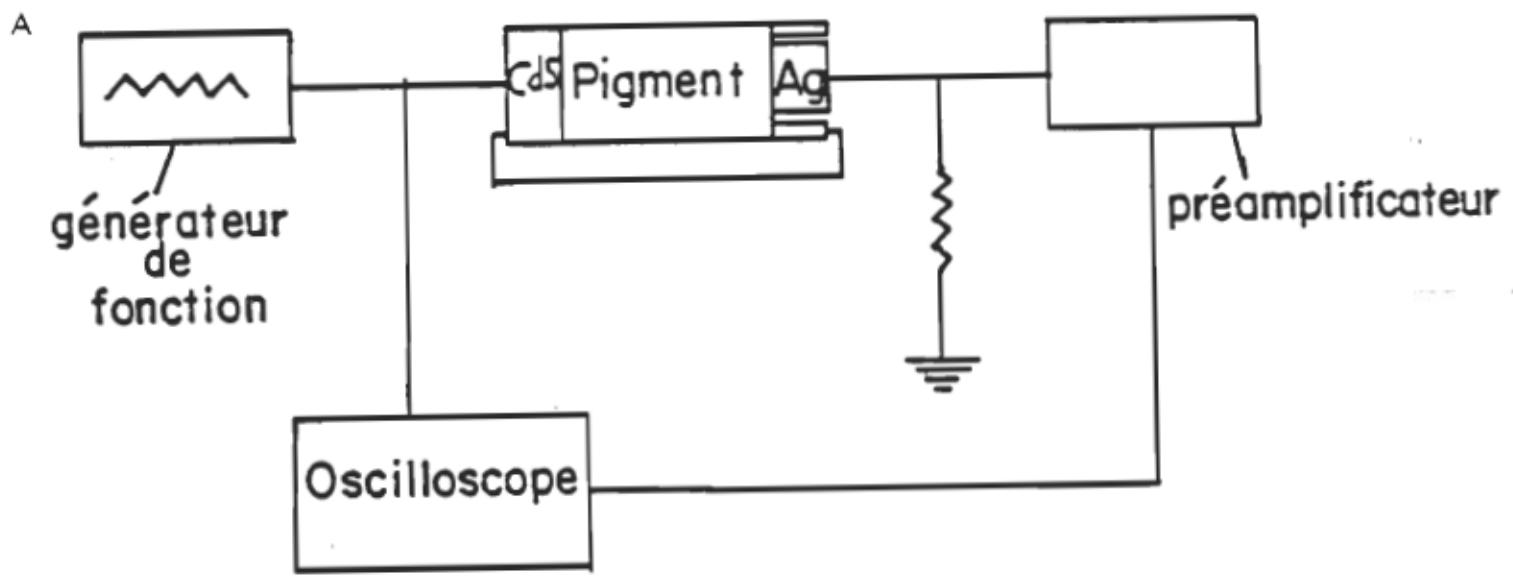


Figure 8: A) Montage pour les mesures de capacité de la jonction CdS/Chl  $\text{a}/\text{Ag}$ .  
 B) Schéma équivalent de la jonction CdS/Chl  $\text{a}/\text{Ag}$  utilisé par le programme de calcul.

résultats, on peut déduire la capacité de la zone de charge d'espace à une tension nulle, l'épaisseur de la zone de charge d'espace à une tension nulle et la concentration des porteurs de charge, en supposant que la pile se comporte comme une barrière de type Schottky. Les mesures de capacité ont été effectuées à différentes amplitudes et aux fréquences: 100, 10, 1, 0,1, 0,01 et 0,005 Hz de la tension appliquée.

## CHAPITRE III

### CELLULES A HÉTÉROJONCTION

#### A) Conductivité de type p dans la Chl a

Les molécules dans les solides organiques sont liées par une faible interaction, interaction de van der Waals. Ce qui fait que la séparation entre les molécules est beaucoup plus grande par comparaison aux solides inorganiques<sup>20,21,22</sup>. Elle pourrait être observée à partir du spectre d'absorption de la Chl a en tant que solide organique. On n'observe aucun changement significatif (en terme de largeur de bande) par rapport à la Chl a en solution, fig. 9. Or, les molécules en solution sont très loin l'une de l'autre, le spectre d'absorption de la Chl a en solution est donc presque identique à celui d'une molécule libre. Par conséquent, le chevauchement entre les niveaux d'excitations qui peut créer une bande d'énergie est quasi nul. Ainsi un diagramme de bande d'énergie identique à celui des solides inorganiques ne pourrait être utilisé que comme un diagramme théorique. De plus, l'électron ne peut se promener, après sa séparation de la molécule, dans le solide<sup>21</sup> puisqu'il n'y a pas de bande. Donc, le phénomène de transport dominant, dans la Chl a et la plupart des pigments organiques, devrait être un transfert d'énergie, phénomène excitonique tel qu'indiqué

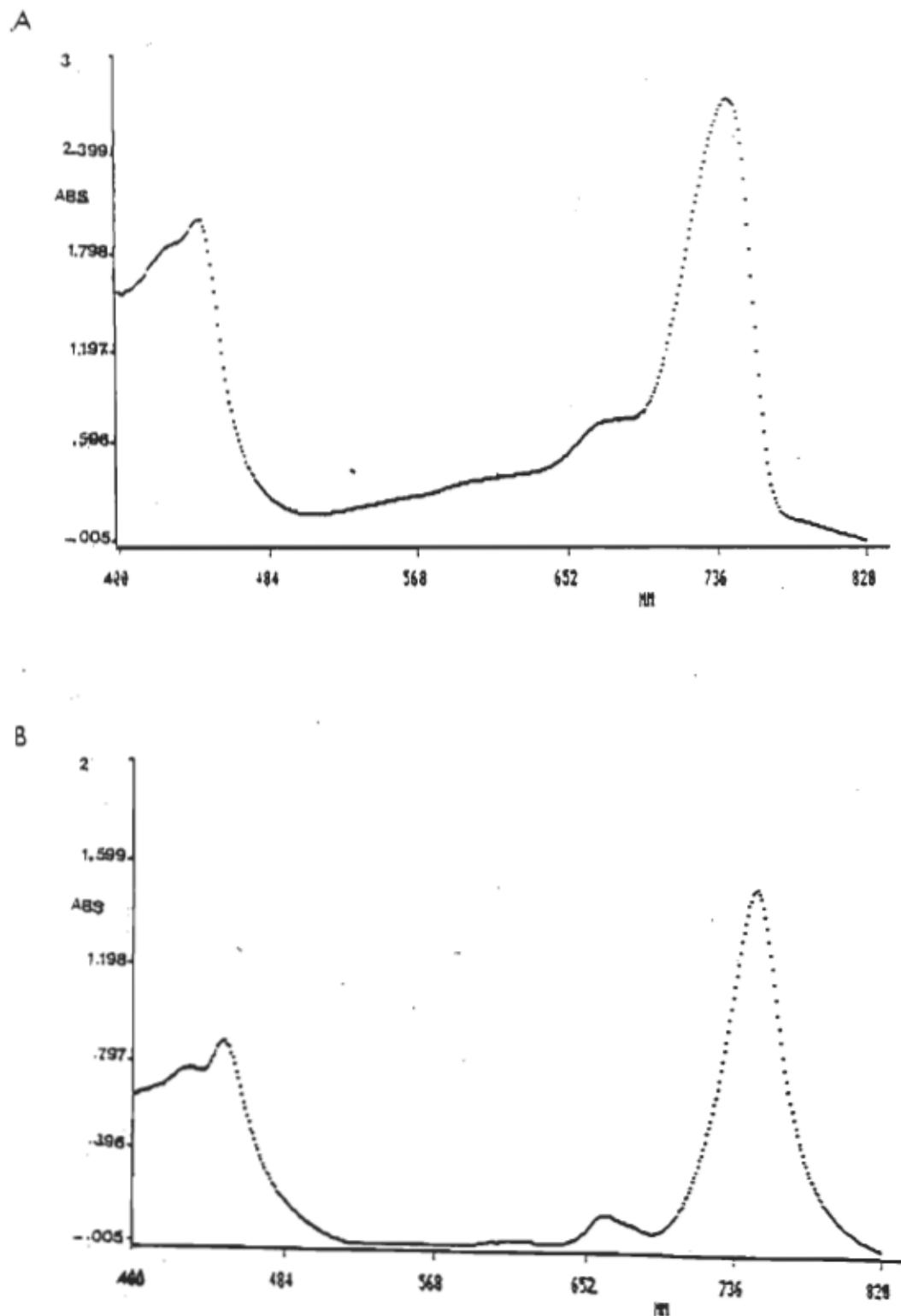


Figure 9: Spectres d'absorption de la Chl  $\alpha$  microcristalline:  
A) Electrodéposée sur CdS  
B) En solution dans l'iso-octane

(Chapitre I, section C). Ces excitons vont donc diffuser jusqu'aux centres réactionnels où ils se dissocieront en paires électrons-trous. La séparation s'effectuera sous l'influence du champ interne créé à l'interface CdS/Chl a, fig. 1. Cependant, le modèle ne montre pas le type de conduction de la Chl a au moment de la séparation de charge. A partir des études expérimentales, on a constaté que la conduction est de type p<sup>23,24,25</sup>. En effet, quand la Chl a ainsi que la plupart des semiconducteurs organiques sont soumis au contact d'une électrode métallique, ayant une faible fonction de travail, ou un semiconducteur de type n on obtient une rectification au niveau de ce contact. Par contre, l'effet photovoltaïque est négligeable au contact de ces pigments avec des électrodes ayant des fonctions de travail importantes telles que Au, Ag, ITO. De même le nombre de trous collectés est plus grand que celui des électrons, la durée de vie des trous est plus grande que celle des électrons. Ceci a été montré, dans notre laboratoire, à l'aide de la technique de la photoconductivité pulsée (Diawara et Kassi). Ces études expérimentales peuvent être une preuve de la conduction de type p de la Chl a.

#### B) Utilisation du CdS

Les jonctions Schottky de type Al/Chl a/Ag ont une faible efficacité de conversion. Elle est de l'ordre de 0,02% pour la Chl a anhydre à 680 nm et de 0,08% et même 0,21% pour la Chl a microcristalline à

740 nm<sup>13</sup>. En changeant la Chl a pour le tétracène, semiconducteur de type p, l'efficacité de conversion reste du même ordre<sup>17,24</sup>. L'une des causes expliquant cette faible efficacité peut être attribuée à l'épaisseur incontrôlable de la couche isolante de l'oxyde d'aluminium, crée à l'interface Al/Chl a. En effet, la croissance de l'épaisseur d'une couche très mince de cet isolant peut augmenter la tension photogénérée tout en maintenant le photocourant presque constant dans certaines conditions. Mais il est nécessaire que la couche isolante reste très mince pour que les porteurs soient capables de traverser la jonction par effet tunnel<sup>27</sup>. Lorsque cette couche devient épaisse, le photocourant va donc diminuer<sup>28,29,30</sup> et ceci pourra diminuer l'efficacité de conversion. Dans le cas de systèmes Al/Chl a/Ag, il est difficile de contrôler l'épaisseur de la couche isolante de l'oxyde d'aluminium. Pour éviter ce problème, nous avons remplacé l'électrode d'aluminium par une électrode de CdS.

Nous avons choisi le CdS parmi les semiconducteurs de type n suivants: Si, GaAs et CdTe. Car le silicium donne la meilleure efficacité, mais son coût est plus élevé; le GaAs exige une technique très compliquée et son coût de fabrication est trop élevé avec une efficacité du même ordre; les cellules en CdTe possèdent une structure plus complexe que celles en CdS et ne montrent aucun avantage sur le CdS<sup>30,31,32</sup>. De plus, avec le CdS, on peut couvrir une plus grande surface sur le substrat<sup>31,33</sup>. A partir de ces critères, le choix du CdS s'avère très avantageux<sup>34</sup>.

La fabrication de films de CdS semiconducteur a déjà été étudiée: la vaporisation du CdS et l'électrodéposition de celui-ci sont les deux meilleures techniques de déposition. Cependant, Baranski et Fawcett<sup>14</sup> mentionnent que le processus d'électrodéposition est plus avantageux que le processus de vaporisation, car il est très simple dans sa technique, plus rapide dans son obtention. De plus, les films de CdS électrodéposé ont une meilleure qualité basée sur leur continuité, leur adhésion sur le substrat, et on peut obtenir facilement des films très minces, afin d'avoir une grande transparence dans le visible. Ces caractéristiques à titre de semiconducteur ont été déterminées par Baranski et Fawcett, soient: semiconducteur de type n dégénéré, haut degré de cristallisation. Nous n'avons procédé à aucune vérification sur les films que nous avons réalisés.

### C) Conclusion

Nous avons donc réalisé des cellules photovoltaïques à hétérojonction à partir de l'électrodéposition du CdS et de la Chl a microcristalline, fig. 4, sur un verre conducteur (ITO). Par cette méthode, nous avons pu couvrir une surface de  $(2 \times 2.5)\text{cm}^2$  en CdS avec une transparence de l'ordre de 80% dans le visible. L'électrode CdS devrait former un contact bloquant avec la Chl a. Comme on a évité la couche isolante, on s'attend à la possibilité d'une augmentation du photocourant par comparaison aux cellules Al/Chl a/Ag. Cette conclusion reste valable même

si l'aluminium et le CdS sont différents car leur fonction de travail est proche l'une de l'autre. En effet, la fonction de travail du CdS est de l'ordre de 3,9 eV<sup>15</sup> et la fonction de travail de l'aluminium est de 4,1 eV<sup>19</sup>.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### A) Spectres d'absorption et d'action

La figure 10 nous montre le spectre d'absorption de la Chl a électrodepositée sur le CdS et deux spectres d'action d'une cellule solaire CdS/Chl a/Ag dont l'un correspond à un éclairage de la cellule sur la face de l'électrode CdS et l'autre à un éclairage sur la face de l'électrode d'Ag.

L'observation générale de la fig. 10 nous montre que le spectre d'action, éclairage sur la face de l'électrode CdS, et le spectre d'absorption de la Chl a ont la même forme. Alors que le spectre d'action correspondant à la face de l'électrode d'Ag montre une courbe quelque peu inversée au spectre d'absorption de la Chl a. Ceci peut s'expliquer comme suit: pour une épaisseur de Chl a supérieure à 1 000 Å, quand la lumière monochromatique pénètre par la face CdS, après création d'excitons dans la zone de charge d'espace, la séparation en paire électron-trou est supposée efficace. Par conséquent, la quantité de photocourant produit croît avec le nombre de photons absorbés<sup>13,35,36</sup>. En effet, à une longueur d'onde de l'ordre de 470 nm la production du

P705/CHI 17/09/86 DATE 17/09/86  
SPECTRE CORRIGÉ POUR 2.2 E13 PHOTONS

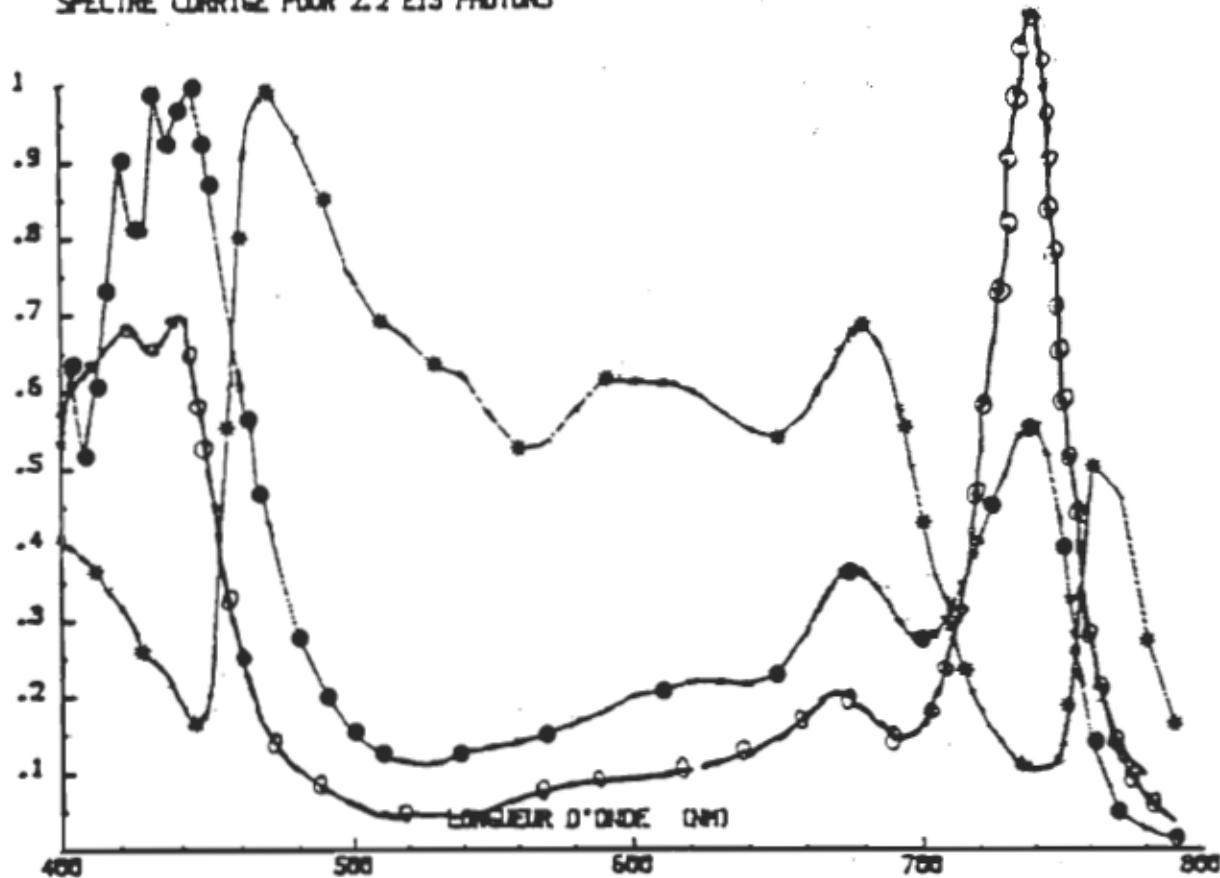


Figure 10: Spectres d'action d'une pile solaire CdS/Chl a/Ag.  
 (●) illumination côté CdS(unité=193 nA)  
 (\*) illumination côté Ag(unité=37 nA)  
 Et superposition du spectre d'absorption (○) du film Chl a microcristallin(eunité arbitraire).

courant est maximale bien que l'absorbance de la Chl a à cette longueur d'onde soit moins grande que celle observée à 740 nm. Ceci est dû à une absorbance importante du CdS à cette longueur d'onde, fig. 11. A cette longueur d'onde, la création des paires électron-trou aura lieu dans l'électrode de CdS<sup>37</sup>. Donc un photocourant s'ajoutera au photocourant produit par la séparation des excitons en paires électron-trou dans la Chl a. A d'autres longueurs d'onde supérieures à 500 nm où le CdS n'absorbe pas, le photocourant est généré seulement lorsque la Chl a吸光 la lumière. Lorsque la lumière pénètre par la face de l'électrode d'Ag, la majorité de la lumière sera absorbée près de l'interface Chl a/Ag à des longueurs d'onde où l'absorbance de la Chl a est importante. Et la création des excitons aura lieu seulement à cet endroit. Au moment de leur diffusion, les excitons vont être perdus soit par désactivation non radiative soit par recombinaison interne après leur dissociation loin du champ électrique interne, voir fig. 1. La désactivation et la recombinaison interne sont dues ici à la grande épaisseur de l'échantillon de la Chl a. La quantité d'excitons diffusés jusqu'à la zone de charge d'espace devrait être faible. On peut donc dire pour un film épais de Chl a entre CdS et Ag, que: plus l'absorbance de la Chl a est forte plus le photocourant produit est faible lorsque la lumière pénètre par la face de l'électrode d'Ag<sup>13</sup>. Par contre, quand l'épaisseur du film est mince, le spectre d'action correspondant à l'éclairage de la face Ag est aussi de la même forme que le spectre d'absorption de la Chl a.

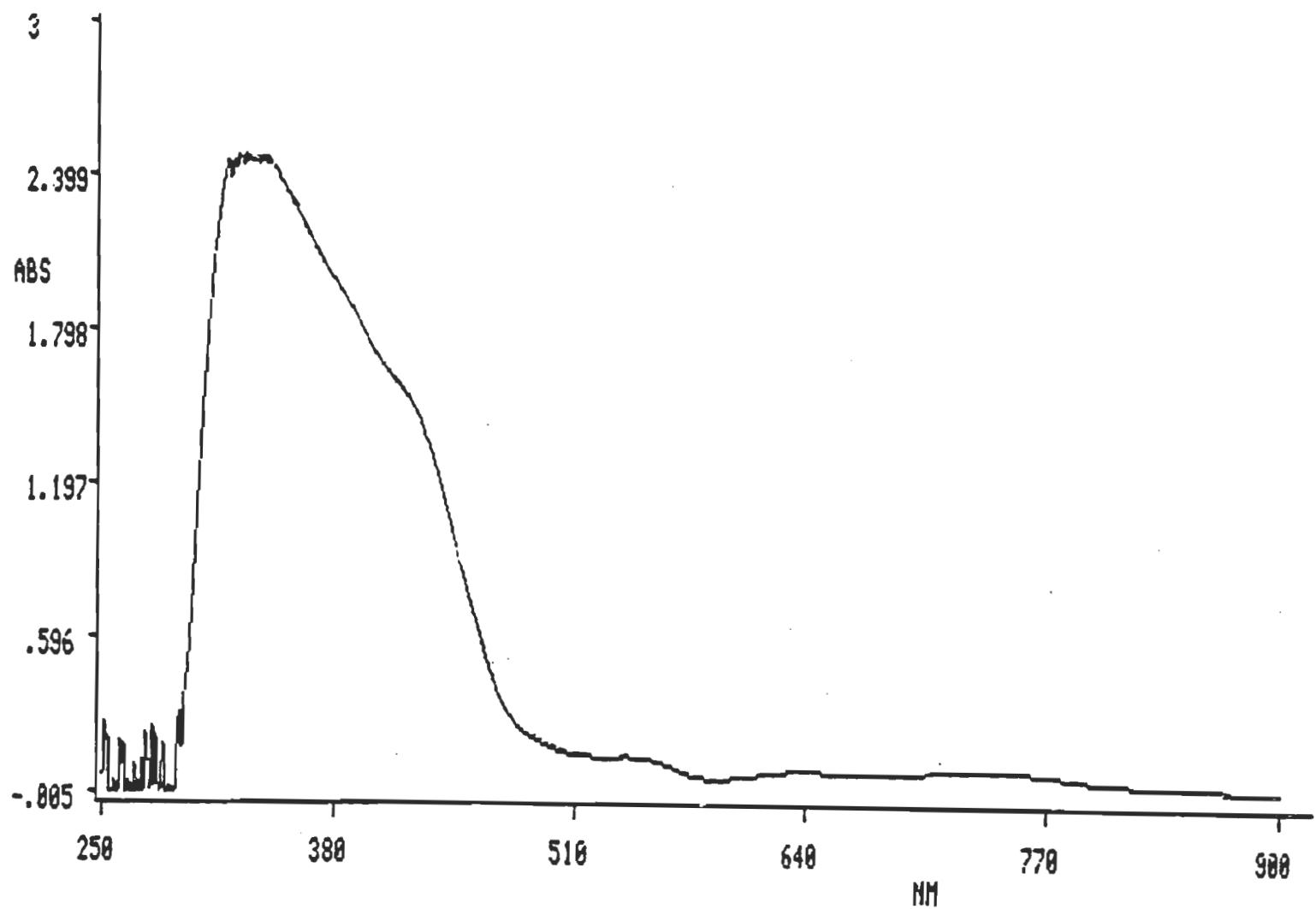


Figure 11: Spectre d'absorption d'un film mince de CdS.

Les spectres d'action comparés au spectre d'absorption de la Chl a montrent donc que la zone active se situe proche de l'interface CdS/Chl a.

### B) Capacité de la jonction CdS/Chl a

Les mesures de capacité en fonction de la tension appliquée dans les jonctions p-n et les jonctions Schottky ont une grande importance dans la caractérisation de leurs propriétés électriques. A partir de ces mesures, on désire déterminer la concentration des porteurs de charge dans le semiconducteur ainsi que l'épaisseur de la zone de charge d'espace pour une tension appliquée nulle et une valeur approximative de la tension de diffusion  $V_d$  ou du potentiel de barrière. Ces mesures ont été effectuées à l'obscurité et sous illumination. On a appliqué à la cellule une tension alternative triangulaire et, ce à des amplitudes variant de 0,1 à 1,5 V et à six fréquences différentes, soient 100, 10, 1, 0,1, 0,01 et 0,005 Hz. L'avantage de cette technique est la rapidité de la production des caractéristiques lorsqu'on a une jonction simple.

La figure 13 montre les résultats des mesures de capacité à l'obscurité pour les six fréquences indiquées plus haut. La capacité obtenue est exprimée par<sup>19,38</sup>:

$$C = \frac{j^+ - j^-}{8V_o f} \quad (2)$$

où  $V_0$  est l'amplitude de la tension triangulaire appliquée,  $f$ , sa fréquence et  $j^+$  et  $j^-$  sont respectivement les courants mesurés pendant que la pente de la tension triangulaire appliquée est positive et négative. Il est nécessaire de noter que la capacité dynamique d'une jonction p-n par unité de surface, pour une tension appliquée à l'électrode de CdS est donnée par<sup>39</sup>:

$$C_d = \left[ \frac{q N_A N_D \epsilon_p \epsilon_n}{2 (\epsilon_p N_A + \epsilon_n N_D)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(V_d + V)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

où  $q$  est la charge électronique,  $\epsilon_n$  et  $\epsilon_p$  sont respectivement les permittivités diélectriques des semiconducteurs de type n et de type p,  $N_A$  et  $N_D$  sont les concentrations respectives des atomes accepteurs et donneurs,  $V_d$  et  $V$  sont respectivement la tension de diffusion et la tension appliquée. Le semiconducteur CdS étant un semiconducteur dégénéré<sup>40,41</sup>, par conséquent, il est fortement dopé et donc  $N_D \gg N_A$ . Ainsi, la capacité dynamique par unité de surface de la jonction CdS/Chl a est donnée par l'approximation suivante<sup>39</sup>:

$$C_d = \left[ \frac{q N_A \epsilon_p}{2 (V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

A partir de l'équation 4, la courbe de l'inverse du carré de la capacité dynamique en fonction de la tension appliquée est une droite de pente  $2/qN_A\epsilon_p$ .

Aux plus hautes fréquences que nous avons utilisées: 100 Hz et 10 Hz, la capacité équivalente est constante, indépendante de la

tension et ne suit pas l'éq. (4); cette capacité pourrait correspondre à la capacité de tout le film de Chl a entre les deux électrodes CdS et Ag; le même phénomène est observé pour d'autres électrodes employées avec Chl a.

Maintenant, si la capacité mesurée C de l'équation 2 est dominée par la capacité dynamique  $C_d$ , alors la différence des courants ( $j^+ - j^-$ ) varie avec la tension appliquée d'où la variation de la capacité mesurée en fonction de la tension appliquée. A la limite, lorsque la capacité mesurée C sera la capacité dynamique  $C_d$ , la courbe de l'inverse du carré de cette capacité en fonction de la tension appliquée montre une ligne droite. Si par contre la différence des courants ( $j^+ - j^-$ ) est indépendante de la tension appliquée, la capacité mesurée C ne sera qu'une capacité géométrique  $C_g$  entre les deux électrodes CdS et Ag ayant comme diélectrique entre elles la Chl a. L'apparition de l'une ou l'autre des deux types de capacités dépendra de la fréquence de la tension appliquée<sup>28,42,43</sup>, car les mesures obtenues à l'obscurité de ( $j^+ - j^-$ ) et de la capacité C à 100 Hz, figs 12A et 13A, montrent que la capacité mesurée C est indépendante de la tension appliquée. Ainsi cette capacité est la capacité géométrique à cette fréquence. La capacité C reste indépendante de la tension appliquée jusqu'à une fréquence de 0,1 Hz. A cette fréquence, la dépendance de la capacité C en tension appliquée est observée à partir de la différence des courants ( $j^+ - j^-$ ) en fonction de la tension, fig. 12D, la courbe capacité-tension, fig. 13D, la courbe de l'inverse du carré de la

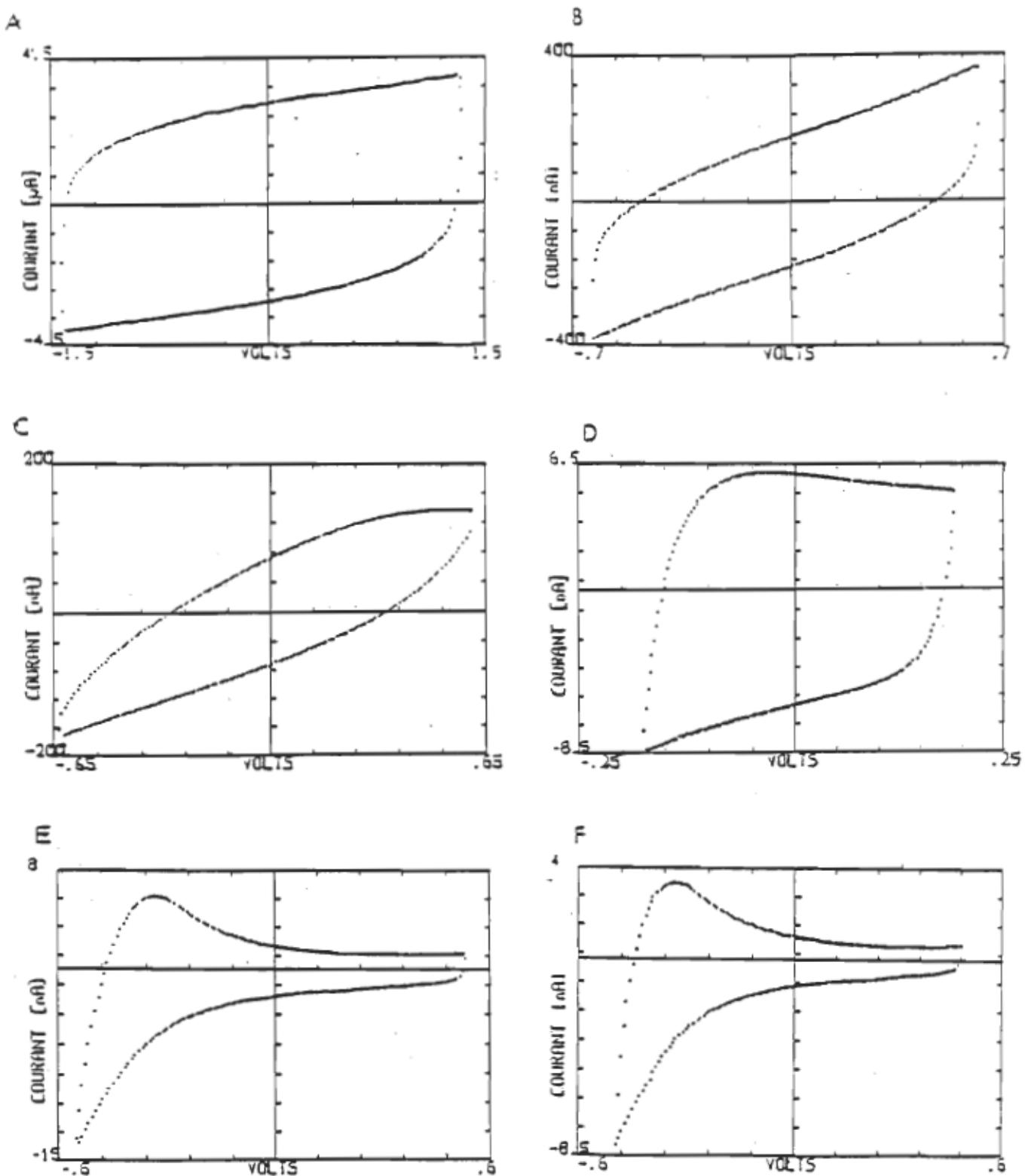


Figure 12: Courbes courant - tension, à l'obscurité, d'une pile solaire CdS/Chl a/Ag à des fréquences de:  
 A: 100 Hz , B: 10 Hz , C: 1 Hz , D: 0,1 Hz ,  
 E: 0,01 Hz , F: 0,005 Hz.

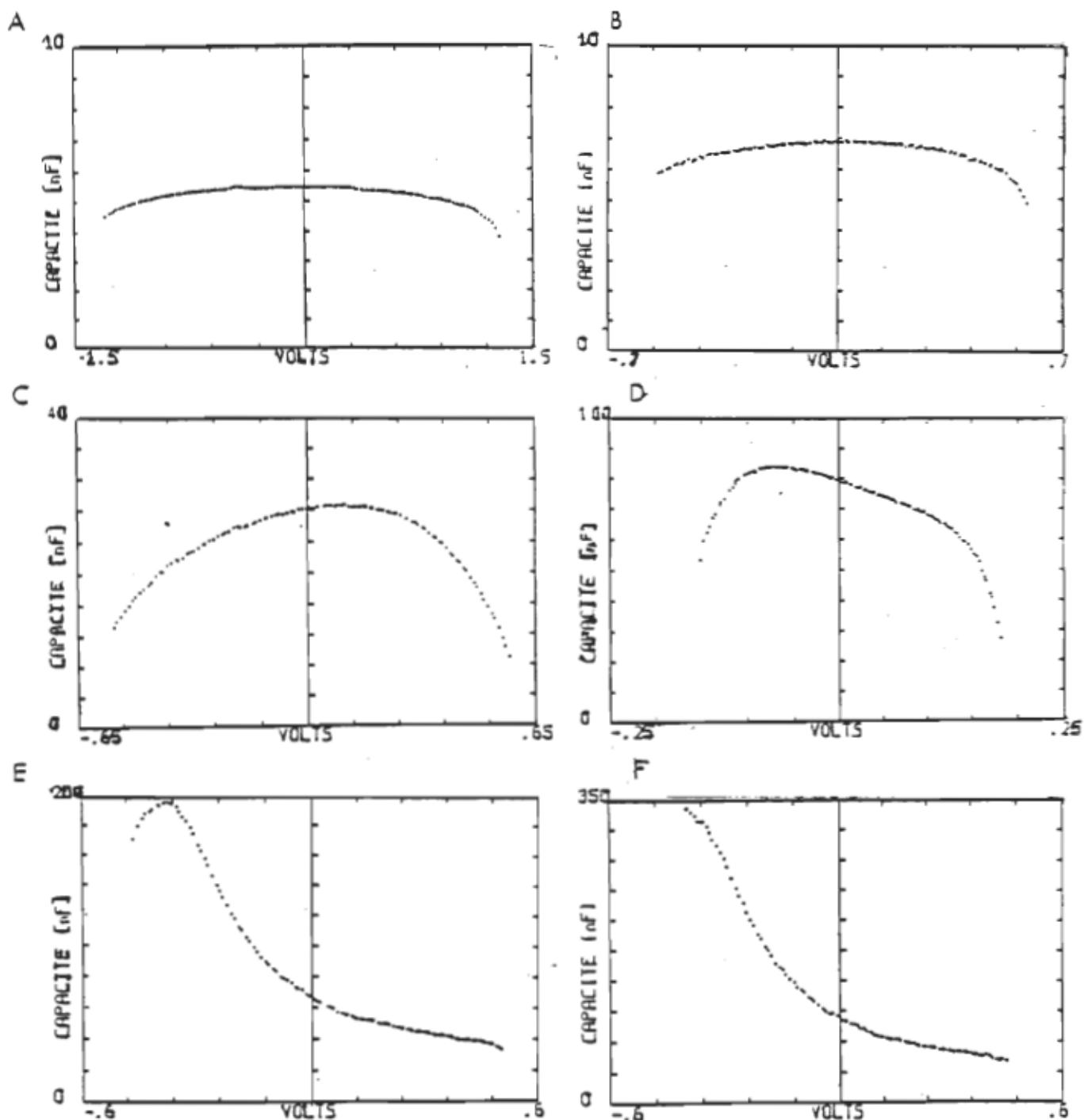


Figure 13: Courbes de capacité - tension, à l'obscurité,  
d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag à des fré-  
quences de:  
A: 100 Hz , B: 10 Hz , C: 1 Hz , D: 0,1 Hz ,  
E: 0,01 Hz , F: 0,005 Hz.

capacité-tension, fig. 14A. Quant aux fréquences 0,01 et 0,005 Hz, les figs 12E et 12F montrent la différence des courants ( $j^+ - j^-$ ) en fonction de la tension tandis que les figs 13E et 13F présentent les courbes de capacité C en fonction de la tension appliquée. De plus, les courbes de l'inverse du carré de la capacité  $1/C^2$  - tension appliquée, figs 14B et 14C, montrent bien l'apparition de la capacité de diffusion. En effet, ces dernières courbes s'approchent beaucoup à des lignes droites. Donc, on remarque que lorsque la fréquence est grande la capacité C est indépendante de la tension appliquée. Mais, si la fréquence est faible la courbe de  $1/C^2$  en fonction de la tension appliquée s'approche d'une ligne droite.

Pour bien comprendre l'explication, un calcul a été fait dans l'Annexe I, tout en prenant comme circuit équivalent de la pile solaire celui de la fig. 15\*. Ce circuit peut être lié par ce calcul au circuit utilisé lors de l'expérience, fig. 9b. Le calcul donné dans l'Annexe I montre que la capacité C et la résistance R mesurées sont données en fonction des composantes électriques du circuit équivalent par:

$$C = C_n + \frac{(R_d)^2}{(R_d + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2} C_d \quad (5a)$$

$$R^{-1} = \frac{R_d + R_n + R_n (R_d C_d \omega)^2}{(R_d + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2} \quad (5b)$$

où  $C_n$  est la capacité géométrique entre les deux électrodes CdS et Ag,  $R_n$  est la résistance de la région de neutralité électrique,  $C_d$  et  $R_d$  sont respectivement la capacité et la résistance dynamique,  $\omega$  est la fréquence de la tension appliquée.

---

\* Il est à noter que ce circuit ne représente pas un système physique mais il est utile pour simplifier les calculs.

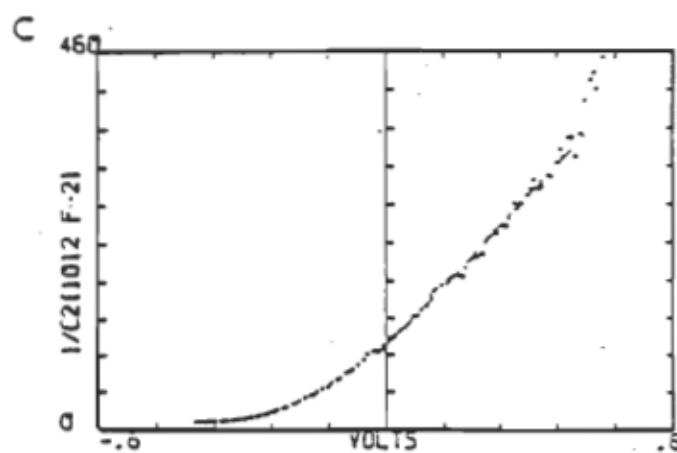
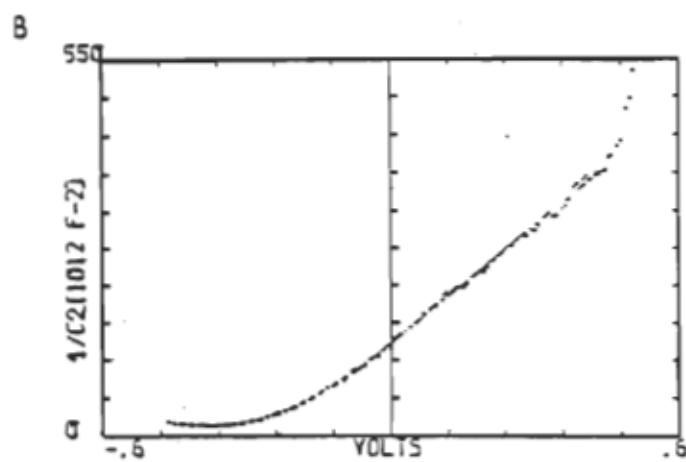
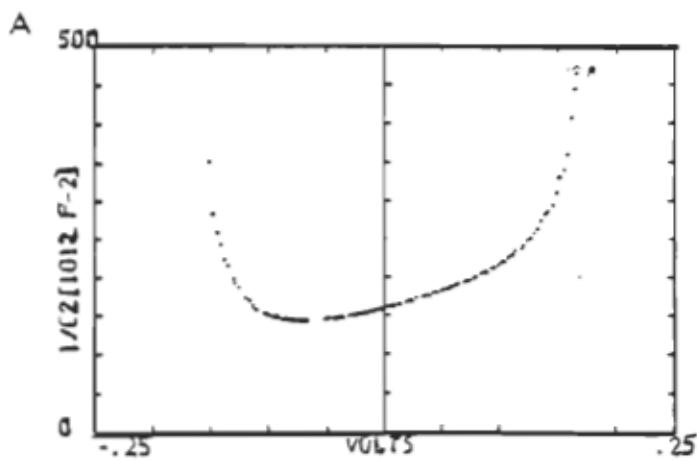
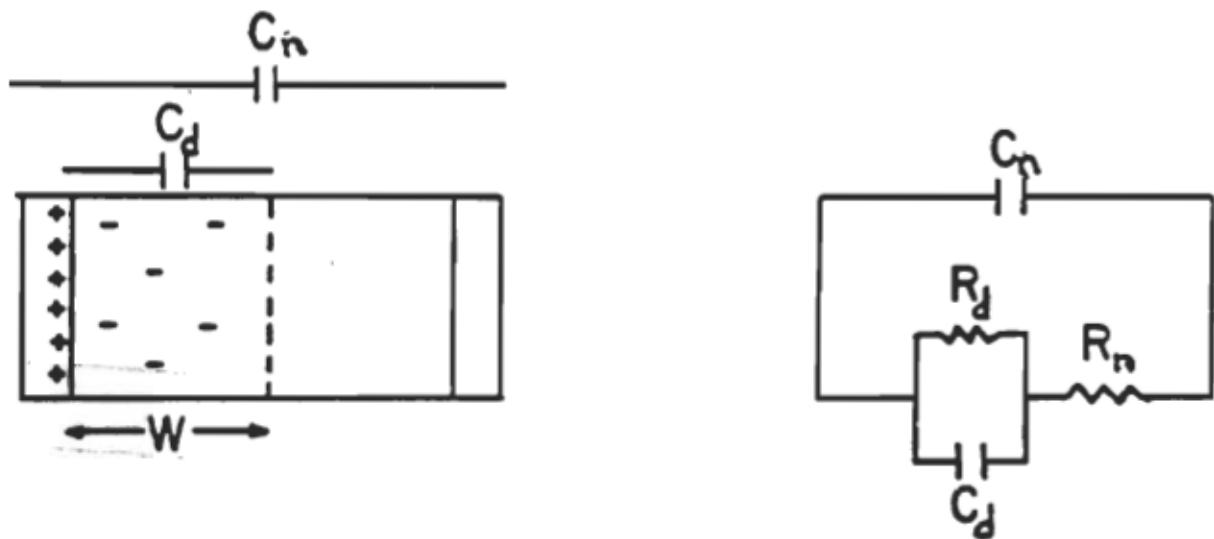


Figure 14: Courbes de  $1/C_2$  - tension, à l'obscurité, d'une pile solaire CdS/Chl  $\text{Ag}$  à des fréquences de:  
A: 0,1 Hz , B: 0,01 Hz , C: 0,005 Hz.



$C_d$  = condensateur de la jonction

$C_n$  = condensateur géométrique

$R_d$  = résistance de la zone de désertion

$R_n$  = résistance en série de la pile

W = largeur de la zone de désertion

Figure 15: Modèle du circuit équivalent d'une pile solaire CdS/Ch<sub>1</sub>a/Ag.

Si  $\omega$  est grande alors:

$$C = C_n \quad (6a)$$

et

$$R = R_n \quad (6b)$$

Si  $\omega$  est petite alors<sup>44</sup>:

$$C = C_n + C_d \quad (7a)$$

et

$$R = R_d + R_n \quad (7b)$$

A partir de la courbe de  $C$  en fonction de  $V$  à 100 Hz, si la capacité mesurée est la capacité géométrique, nous pouvons avoir une valeur de l'épaisseur  $d$  de l'échantillon Ch1 a à l'aide de la formule suivante<sup>45</sup>:

$$C = \frac{\epsilon_p}{d} \quad (8)$$

Le résultat de ce calcul, pour une pile ayant une capacité de l'ordre de 5 nF et en prenant comme constante diélectrique de la Ch1 a

microcristalline<sup>42,46</sup>  $\epsilon_r = 2,5$ , donne une épaisseur de l'ordre de 2 000 Å. Cette valeur est à comparer avec celles mesurées par interférométrie<sup>24,36</sup> qui sont comprises entre 1 000 et 5 000 Å. Nous n'avons toutefois pas effectué ces dernières mesures sur nos propres piles.

Aux plus basses fréquences, il peut être possible d'observer une portion de droite sur la caractéristique  $1/C^2-V$ , de sorte que l'éq. (4) pourrait être appliquée.

Le calcul des paramètres de la zone de charge d'espace a été fait à 0,01 Hz, fig. 16, et 0,005 Hz, fig. 17, où la variation de l'inverse du carré de ces capacités en fonction de la tension appliquée est en partie linéaire. La même pile nous donne à 0,01 Hz une pente,  $\frac{d(1/C^2)}{dV}$ , de  $570 \times 10^{12} F^{-2} V^{-1}$ , une capacité à une valeur nulle de la tension appliquée de l'ordre de 80 nF et une valeur de tension prise en prolongeant la droite jusqu'à l'axe des tensions où  $1/C^2 = 0$ , de l'ordre de 240 mV. Pour cette même pile et à une fréquence de 0,005 Hz la pente de la droite est de  $610 \times 10^{12} F^{-2} V^{-1}$ , la valeur de la capacité, à une valeur nulle de la tension appliquée, est de l'ordre de 100 nF et la valeur de la tension, à  $1/C^2 = 0$ , est de l'ordre de 170 mV. A partir de la discussion faite plus haut concernant les mesures de capacité à ces deux fréquences, nous pouvons dire que la capacité dynamique à une valeur nulle de la tension appliquée est de 80 nF jusqu'à 100 nF, la valeur de la tension de diffusion<sup>47,48</sup> est approximativement de 240 à 170 mV avec une pente de 570 à  $610 \times 10^{12}$ . A partir de la pente  $d^1/C^2/dV$ , nous pouvons calculer la concentration des porteurs de charge selon les hypothèses présentées: elle est de

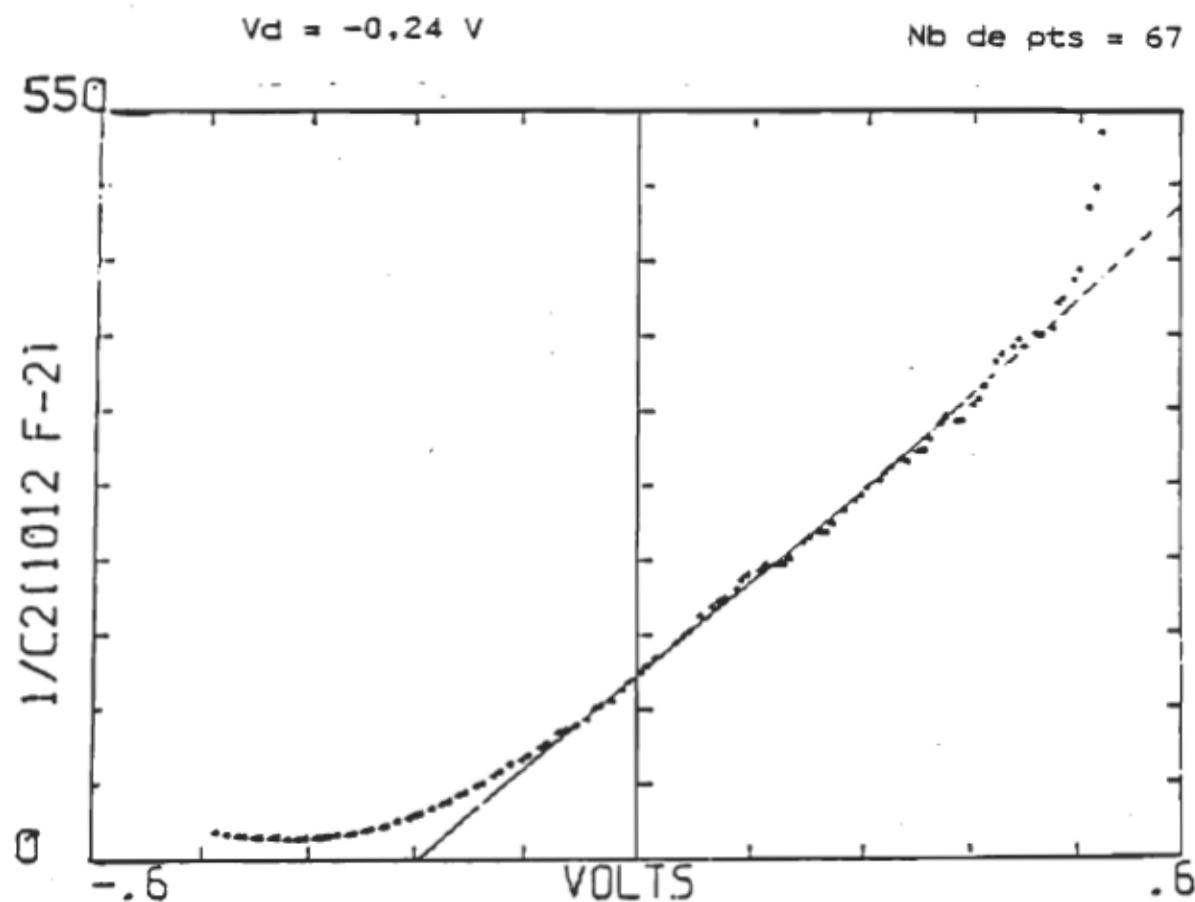


Figure 16: Courbe de  $1/C_2$  - tension appliquée à une pile solaire CdS/Ch<sub>3</sub>Al/Ag à 0,01 Hz.

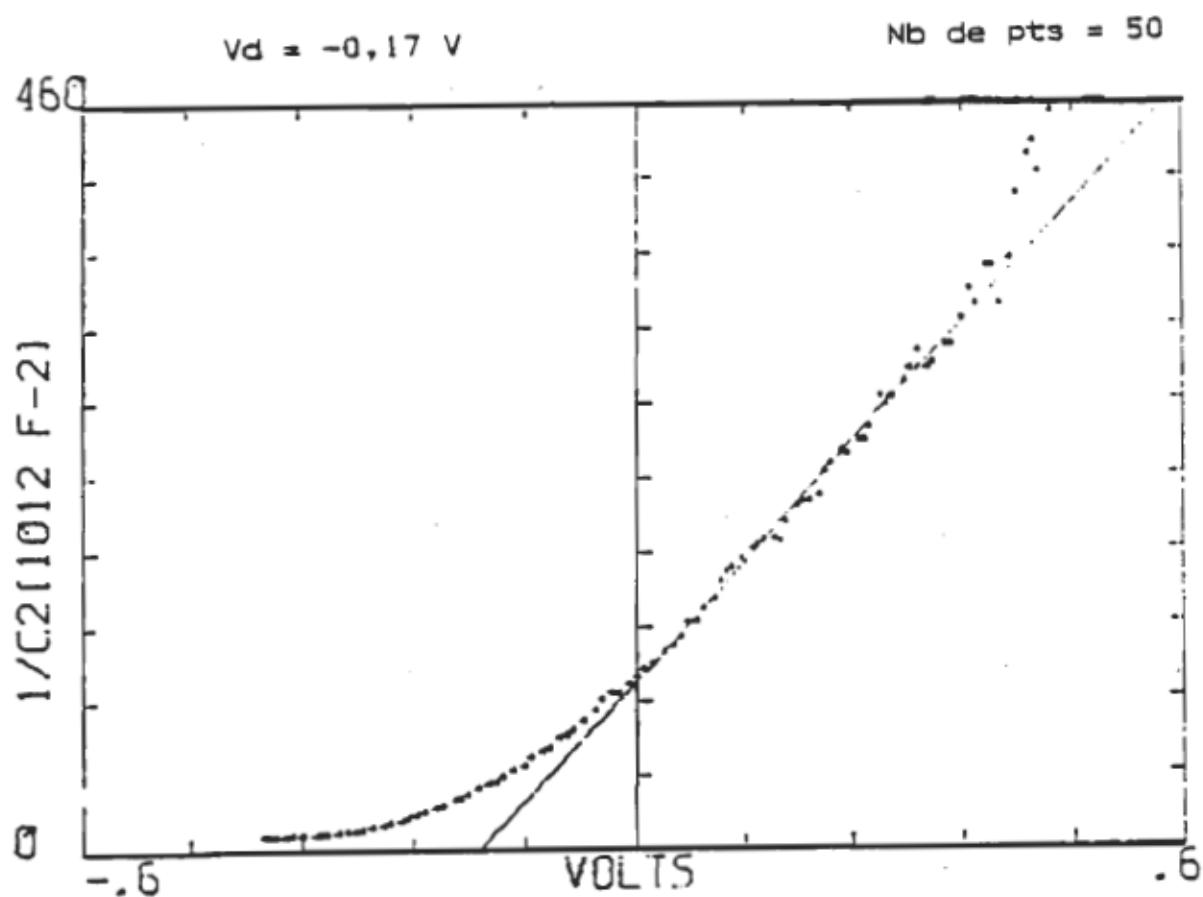


Figure 17: Courbe de  $1/C^2$  - tension appliquée à une pile solaire CdS/Chl a/Ag en obscurité à 0,005 Hz

$4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . De plus, l'épaisseur de la zone de charge d'espace,  $W$ , à une valeur nulle de la tension appliquée à été calculée à partir de la formule<sup>39,45</sup>  $C = \epsilon_p/W$ , elle est de  $130$  à  $110 \text{ \AA}$ . Soulignons que ces valeurs sont déduites par des expressions relatives aux jonctions abruptes et que nos caractéristiques  $1/C^2-V$  ne sont pas idéales: la partie rectiligne des caractéristiques ne couvre que la moitié de la gamme de tension balayée à chaque cycle de la tension triangulaire. On note ici que le nombre de points formant la droite est de 67 sur un total de cent pour une fréquence de  $0,01 \text{ Hz}$  et de 50 points sur cent pour une fréquence de  $0,005 \text{ Hz}$ . Jusqu'ici les résultats obtenus montrent que la Chl a microcristalline se comporte comme un semiconducteur. En effet, les mesures des spectres d'action comparés plus haut avec le spectre d'absorption montrent l'existence d'un contact rectifiant à l'interface CdS/Chl a. De plus, les paramètres obtenus à partir des mesures de capacité à faibles fréquences montrent la propriété de semiconduction de la Chl a. Ces paramètres sont la tension de diffusion, l'épaisseur de la zone de charge d'espace et surtout la concentration de charge qui est de l'ordre de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Cette valeur de la concentration montre bien que la Chl a est un semiconducteur et non un isolant. En effet, un isolant montre une valeur de concentration<sup>19,49</sup> de l'ordre de  $10^{13} \text{ m}^{-3}$ . Ghosh et Feng<sup>49</sup> ont conclu que les pigments organiques se comportent comme des isolants à partir des mesures de capacité. Cependant leurs mesures ont été faites à une grande fréquence de l'ordre de  $10^4 \text{ Hz}$  qui ne montre qu'une capacité géométrique comme à  $100 \text{ Hz}$  dans notre cas. Mais il est nécessaire d'aller à de plus basses fréquences pour observer la variation de la

fonction de la tension appliquée. Car le choix de la limite supérieure de la fréquence qui montre une capacité géométrique ou la limite inférieure de celle-ci qui montre une capacité dynamique, est relatif d'un matériel à un autre<sup>50,51</sup>. En effet, ce choix dépend de la mobilité des porteurs libres et la concentration des charges<sup>52</sup>. Ceci pourra être remarqué à partir du produit  $R_n C_d \omega$  qui se trouve dans les équations 5A et 5B. Les approximations faites sur les équations 5A et 5B, en variant  $\omega$ , sont basées sur la valeur de  $R_n C_d$ . Puisque la résistance  $R_n$  par unité de surface est égale à  $d/qN_A \mu_p$ , où  $\mu_p$  est la mobilité des porteurs libres dans la Ch1 a et  $d$  est l'épaisseur de la région de neutralité électrique qui pourra être approximativement l'épaisseur de l'échantillon Ch1 a dans notre cas, car l'épaisseur de la zone de charge est négligeable devant celle de neutralité, et la capacité dynamique  $C_d$  est donnée par l'équation 4. La constante de temps  $R_n C_d$  est donnée par l'équation suivante<sup>28</sup>:

$$C_d R_n = \frac{d}{\mu_p} \left[ \frac{\epsilon_p}{2 q N_A (V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Si le facteur  $\mu_p (N_A)^{\frac{1}{2}}$  est très grand alors le produit  $C_d R_n$  est très petit. Dans ce cas, la capacité géométrique ne peut apparaître qu'à des fréquences élevées. Par contre, la capacité dynamique peut être observée à des fréquences plus ou moins petites. Comme dans le cas d'une diode en silicium, la capacité dynamique apparaît clairement à 100 Hz. Au moment où à cette fréquence n'apparaît que la capacité géométrique pour les piles solaires à base de pigments organiques. Si  $\mu_p (N_A)^{\frac{1}{2}}$  est très petit, i.e. à une mobilité  $\mu_p$  très

faible du semiconducteur et où la concentration des charges est aussi très petite, alors  $C_d R_n$  est très grand. Dans ce cas, seule la capacité géométrique est mesurable jusqu'à des fréquences relativement basses et la capacité dynamique sera observée à des fréquences très faibles. C'est le cas des semiconducteurs organiques, car ils ont de très faibles mobilités. Pour bien clarifier la discussion, nous donnons deux exemples, le premier sur une diode de silicium<sup>28</sup> qui a une résistivité de  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  ayant comme concentration des charges  $3 \times 10^{23} m^{-3}$ , une mobilité de  $0,05 m^2 V^{-1} s^{-1}$  et la constante de temps  $C_d R_n = 1,7 \times 10^{-12} s$ , celle-ci est très faible de sorte que la capacité dynamique peut apparaître à 100 Hz. Le deuxième exemple concernant la mobilité de la Chl a qui est de l'ordre de<sup>51</sup>,  $2 \times 10^{-9} m^2 V^{-1} s^{-1}$ , la concentration des charges telle que calculée,  $4 \times 10^{23} m^{-3}$ ,  $R_n$  est de l'ordre de  $2,5 \times 10^6 \Omega$ , voir fig. 13A, la capacité  $C_d$  est déjà calculée, 80 nF, ainsi la constante de temps  $C_d R_n$  est de l'ordre de 0.2 seconde. Nous avons choisi ces deux exemples, car ils ont la même valeur de concentration de charge pour voir l'effet de la mobilité sur le comportement électrique des piles solaires. Car ils ont une grande importance sur le transport du courant électrique chez les jonctions. Nous remarquons donc, à cause de la très faible mobilité chez les pigments organiques que la constante de temps  $C_d R_n$  est beaucoup plus grande que celle d'une diode au silicium. Par conséquent, nous sommes obligés d'aller à de très basses fréquences pour mesurer la capacité dynamique des cellules solaires à base de pigments organiques. Jusqu'ici la discussion est faite sur la mesure de

capacité en fonction de la tension appliquée à l'obscurité. Lorsque la cellule solaire est illuminée, les mesures prises à des fréquences de 0,1, 0,01 et 0,005 Hz, figs 19A, 19B et 19C, montrent une augmentation de la capacité C par rapport aux mesures prises à l'obscurité. Mais à des fréquences supérieures à 0,1 Hz, la capacité mesurée reste constante comparée à celle prise à l'obscurité, figs 18A, 18B et 18C. D'une part, ces observations peuvent être considérées comme une deuxième preuve qu'il s'agit, à des fréquences supérieures à 0,1 Hz, des capacités géométriques. Car il est évident que la lumière n'a aucun effet sur ces types de capacité. D'autre part, à des petites fréquences la courbe capacité-tension montre une augmentation de la capacité sous effet de la lumière. L'explication de ce changement par rapport aux courbes prises à l'obscurité pourra être faite à partir de l'équation 5A. L'augmentation de la capacité C ne pourra pas être due au premier terme,  $C_n$ , de l'équation 5A, car les mesures de cette capacité  $C_n$  à de grandes fréquences ne montrent aucun changement sous effet de lumière, ce qui est évident. Donc, l'augmentation de cette capacité C sous effet de la lumière à des petites fréquences est due au deuxième terme de cette équation. Plus précisément, cette augmentation pourra être due à l'augmentation de  $C_d$  à condition que le premier facteur du deuxième terme de l'équation 5A n'influe pas sur l'approximation 7A.

Pour bien étudier l'effet de la lumière sur le premier facteur du deuxième terme de l'équation 5A, précisément sur les paramètres  $R_n$ ,  $R_d$  et  $C_d$ , il est nécessaire de mesurer la résistance R aux mêmes

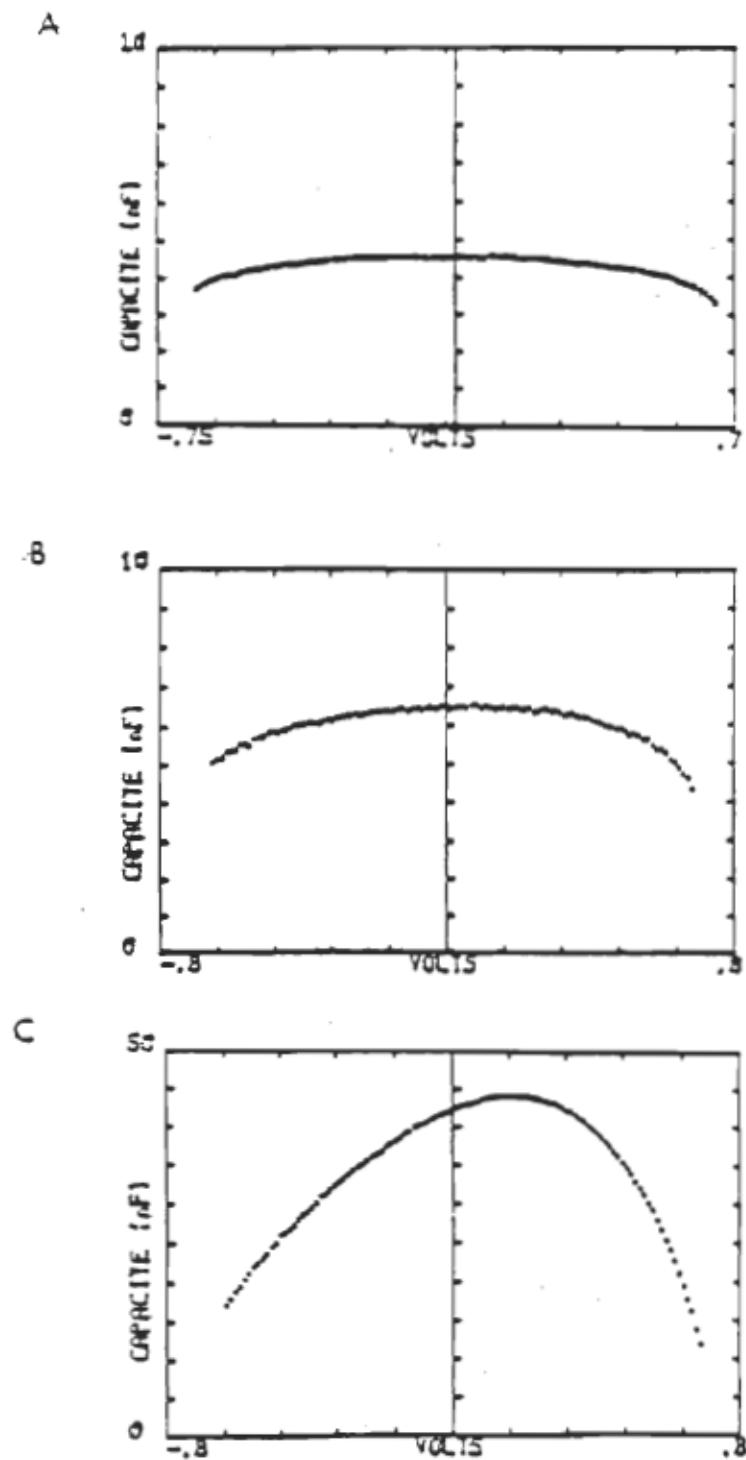


Figure 16: Courbes de capacité - tension d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag illuminée, Fréquence:  
A: 100 Hz , B: 10 Hz , C: 1 Hz.

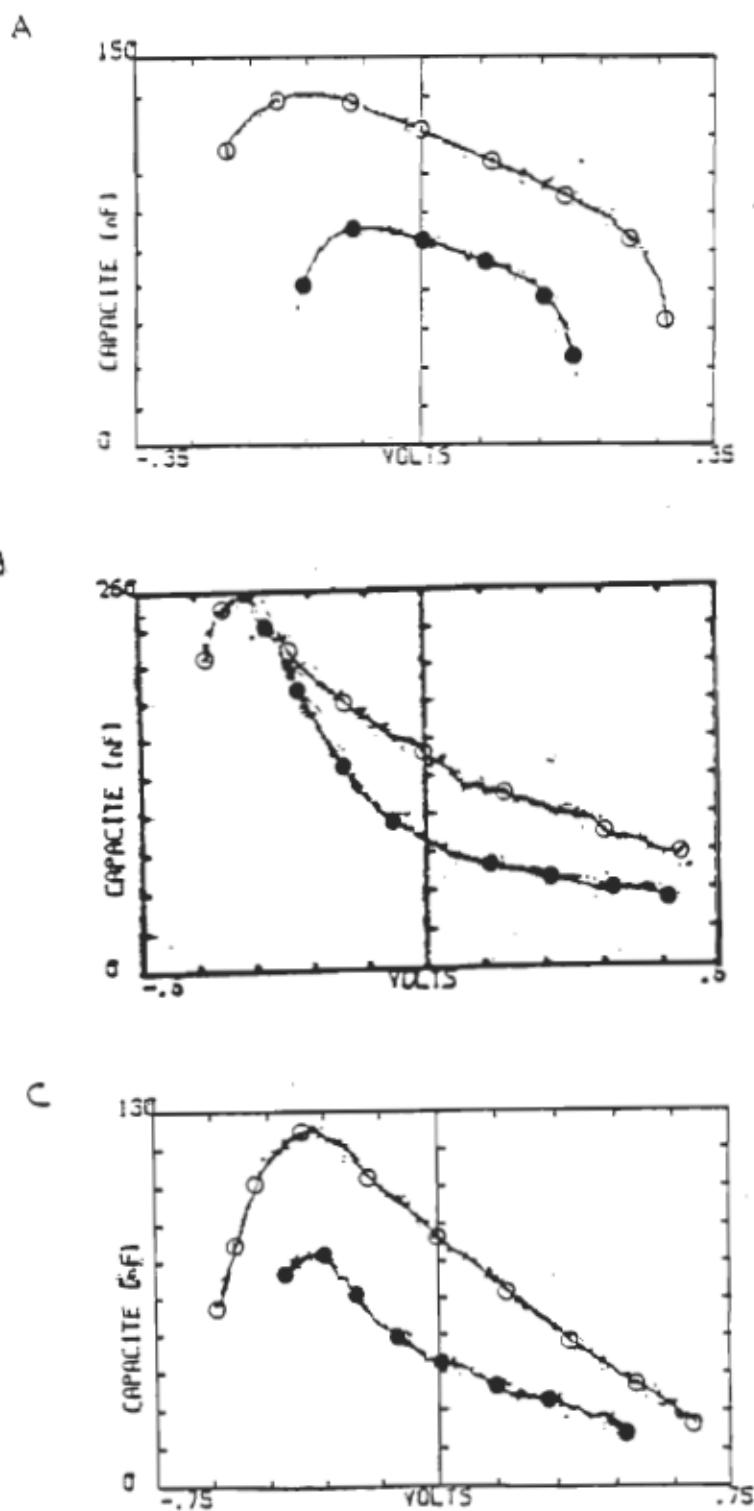


Figure 19: Courbes de capacité - tension d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag à des fréquences de:  
 A: 0,1 Hz , B: 0,01 Hz , C: 0,005 Hz.  
 (●) = obscurité  
 (○) = illuminée

fréquences de mesures faites pour les mesures de capacité. Les figures 20A et 20B, des courbes résistance-tension à 100 et 10 Hz sous obscurité, montrent que la résistance R est presque indépendante de la tension appliquée. Par contre, les courbes résistance-tension à 0,01 et 0,005 Hz sous obscurité, figs 20C et 20D, montrent une dépendance importante de la résistance R en tension appliquée. La résistance R à ces faibles fréquences est beaucoup plus grande (de l'ordre des gigaohm), qu'à celle mesurée à grandes fréquences (de l'ordre des dix mégaohm). De plus, cette variation en tension montre une croissance de la résistance R lorsque la tension appliquée croît en inverse jusqu'à une certaine valeur de cette tension. Elle décroît lorsque cette tension appliquée croît en direct. Ces résultats expérimentaux coïncident bien avec les approximations 6B et 7B faites à partir de l'équation 5B. En effet, à de grandes fréquences, la résistance mesurée R n'est que la résistance  $R_n$ , équation 6B, de la région de neutralité électrique. Car celle-ci ne peut avoir une variation remarquable lorsque l'épaisseur de la zone de charge d'espace est négligeable devant l'épaisseur de la région de neutralité électrique. Ceci est le cas de nos cellules, car on a vu que l'épaisseur de la zone de charges d'espace est de l'ordre de 100 Å alors que l'épaisseur du film de Chl a est de l'ordre de 2 000 Å. Ainsi la résistance R à une grande fréquence est la résistance  $R_n$ . A de faibles fréquences l'équation 7B montre que la résistance mesurée R est la somme de la résistance de neutralité  $R_n$  et la résistance dynamique  $R_d$  et ceci coïncide bien avec les courbes 20C et 20D puisque la résistance  $R_n$  est indépendante de la tension appliquée et que la résistance dynamique  $R_d$  est proportionnelle à l'épaisseur de la zone de charge d'espace, W. L'épaisseur W de cette zone est proportionnelle

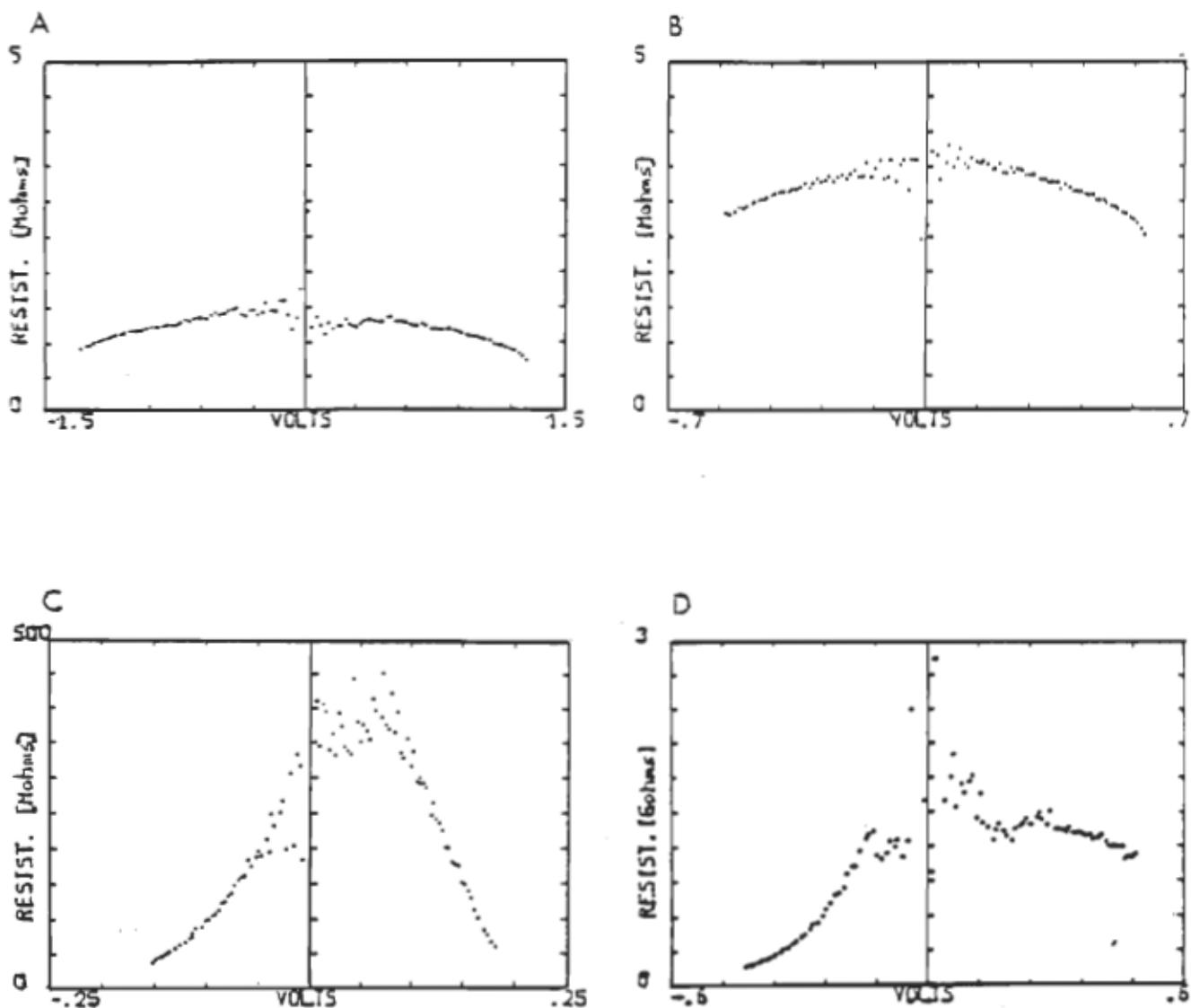


Figure 20: Courbes de résistance - tension, à l'obscurité,  
de pâtes solaires CdS/Cdt à/Ag à des fréquences  
de:  
A: 100 Hz , B: 10 Hz , C: 0,01 Hz , D: 0,005 Hz.

à<sup>39</sup>  $(V_d + V)^{\frac{1}{2}}$ . La résistance  $R_d$  est donc proportionnelle à  $(V_d + V)^{\frac{1}{2}}$ , ainsi la résistance  $R_d$  croît avec la croissance de la tension en inverse et décroît avec la croissance de la tension en directe, ce qui coïncide bien avec les figs 20C et 20D. Cependant à une certaine valeur de la tension inverse on a remarqué qu'il y a une décroissance de la résistance qu'on n'a pas pu expliquer. Comme on a vu que la résistance mesurée à 10 et 100 Hz, qui est donc  $R_n$ , est plus petite que la résistance mesurée à 0,01 et 0,005 Hz, ce qui est normal, car la zone de charges d'espace est dépourvue des porteurs libres, la résistance R mesurée à petite fréquence est donc la résistance  $R_d$ . Nous pouvons dire que la résistance mesurée à grande fréquence est la résistance de neutralité qui est indépendante de la tension appliquée et la résistance mesurée à petite fréquence est la résistance dynamique dépendante de la tension appliquée<sup>52</sup>.

Revenons maintenant à l'effet de la lumière sur les différents paramètres  $R_n$ ,  $R_d$  et  $C_d$ . Les figs 21A et 21B montrent que la résistance R à 10 et 100 Hz, donc la résistance  $R_n$ , est indépendante de la lumière. Mais à 0,01 et 0,005 Hz la résistance mesurée R, qui est donc la résistance dynamique  $R_d$ , décroît sous l'effet de la lumière, figs 22A et 22B. Ainsi la lumière agit seulement sur la capacité  $C_d$  et la résistance  $R_d$ . Le paramètre commun qui peut diminuer la résistance  $R_d$  en même temps qu'il augmente la capacité  $C_d$  est l'épaisseur de la zone de charge d'espace W. Comme on a vu que la résistance  $R_d$  est proportionnelle à W, donc  $R_d$  décroît avec la décroissance de W. De même, on a vu que la capacité  $C_d$  est inversement proportionnelle à W, donc cette capacité augmente avec la décroissance de W. Et puisque l'absorption de lumière par la pile solaire implique une augmentation de la

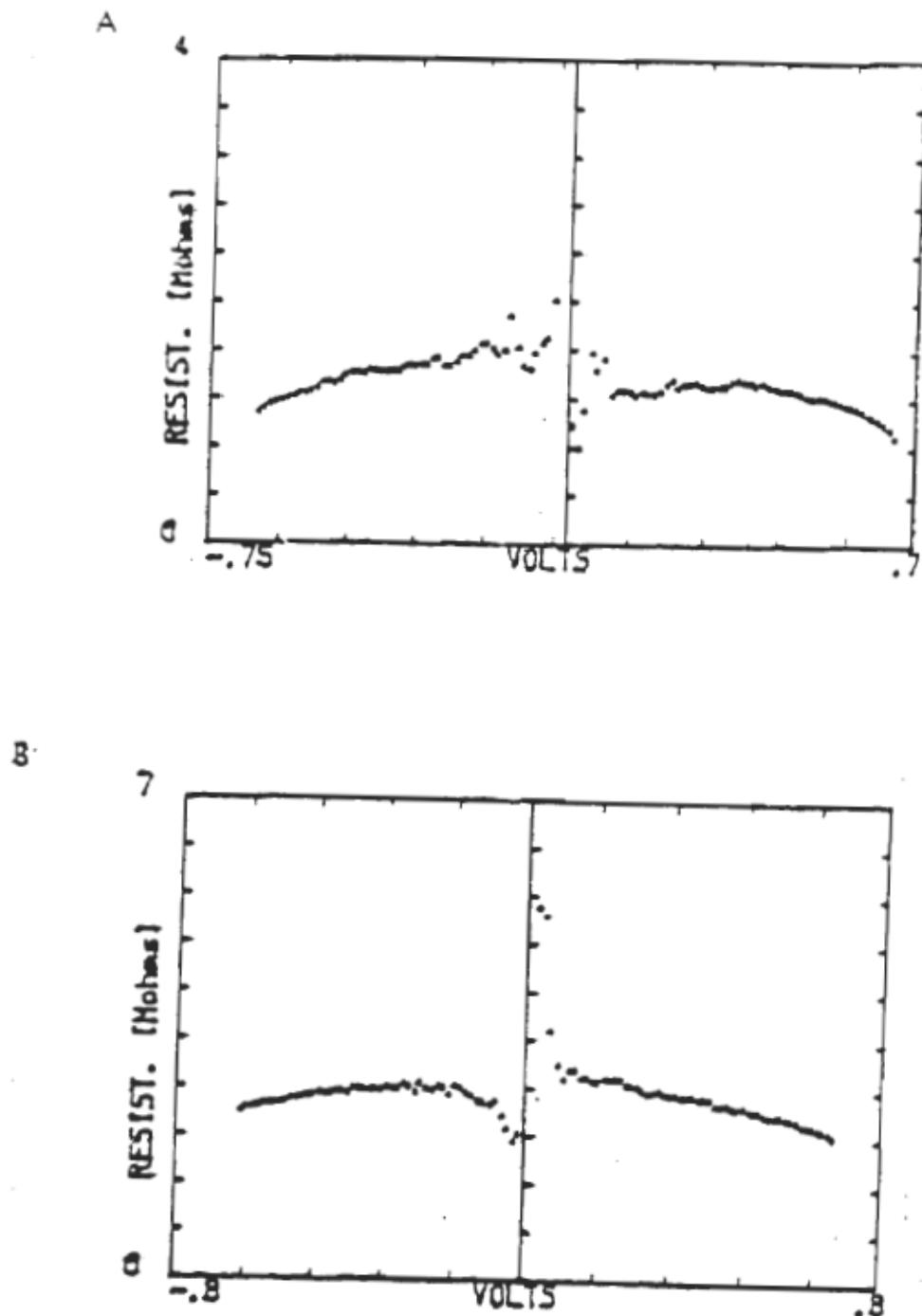


Figure 21: Courbes de résistance - tension d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag illuminée à des fréquences de:  
A: 100 Hz , B: 10 Hz.

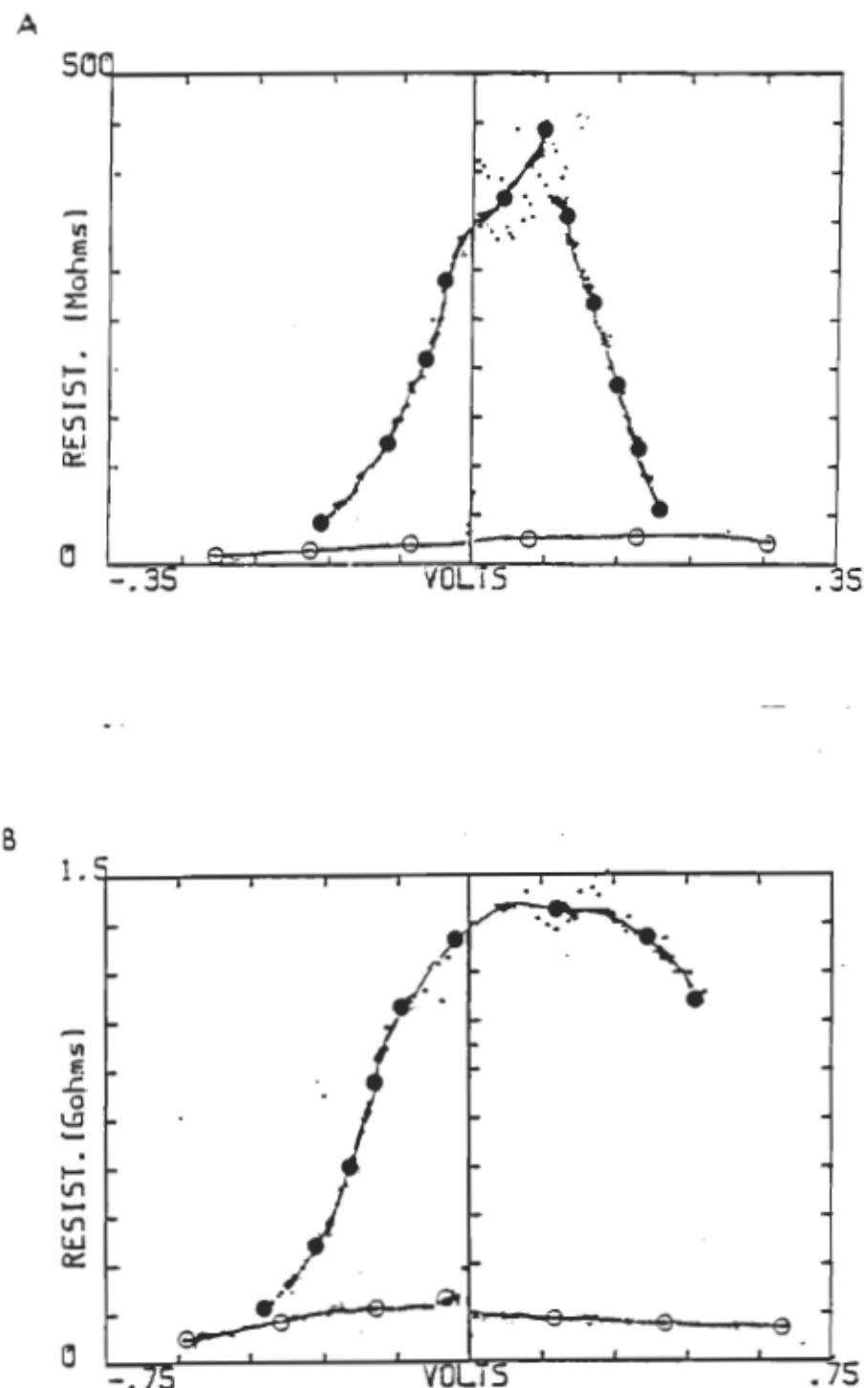


Figure 22: Courbes de résistance - tension d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag à des fréquences de:  
A: 0,01 Hz , B: 0,005 Hz.  
(●) = obscurité  
(○) = illuminée

capacité  $C_d$  et une diminution de la résistance  $R_d$  ceci montre que cet effet de la lumière implique une diminution de l'épaisseur  $W$ . Par conséquent, ceci suggère que la lumière joue le rôle d'une tension appliquée en mode direct aux bornes de la jonction. Puisque l'effet de la lumière modifie seulement l'épaisseur de la zone de charges d'espace  $W^{54}$ , l'approximation 7A reste toujours valable, car le produit  $R_d C_d$  reste constant et  $R_n$  demeure toujours négligeable devant  $R_d$ . Apparemment la lumière joue un rôle identique à celui d'une tension appliquée en direct. Cependant, Twarowski et Albrecht<sup>19</sup> suggèrent que la lumière incidente sur la cellule solaire agit sur la mobilisation des porteurs piégés. Mais, il est difficile de se baser sur cette suggestion, car elle n'est pas prouvée par un modèle expliquant un tel phénomène. Soulignons que dans le cas d'un semiconducteur inorganique comme le silicium, de tels effets ne sont pas observés pour des jonctions abruptes.

Pratiquement, ce modèle reste valable jusqu'à une amplitude de la tension appliquée de l'ordre de 600 mV pour le système CdS/Chl a/Ag. Lorsque l'amplitude de la tension appliquée dépasse les 600 mV, la courbe de la capacité en fonction de la tension appliquée, fig. 23, de la tension inverse jusqu'à la tension directe, n'est pas monotone. Mais elle montre un maximum. De plus, ce maximum de capacité n'est pas fixe en une position déterminée de l'axe des tensions, mais il varie suivant l'amplitude de la tension appliquée, fig. 24. En effet, pour des amplitudes de l'ordre de 800 mV, le maximum se déplace vers le quadrant de la tension appliquée en inverse jusqu'à ce qu'il se trouve dans celui-ci. Ces observations suggèrent deux interprétations possibles:

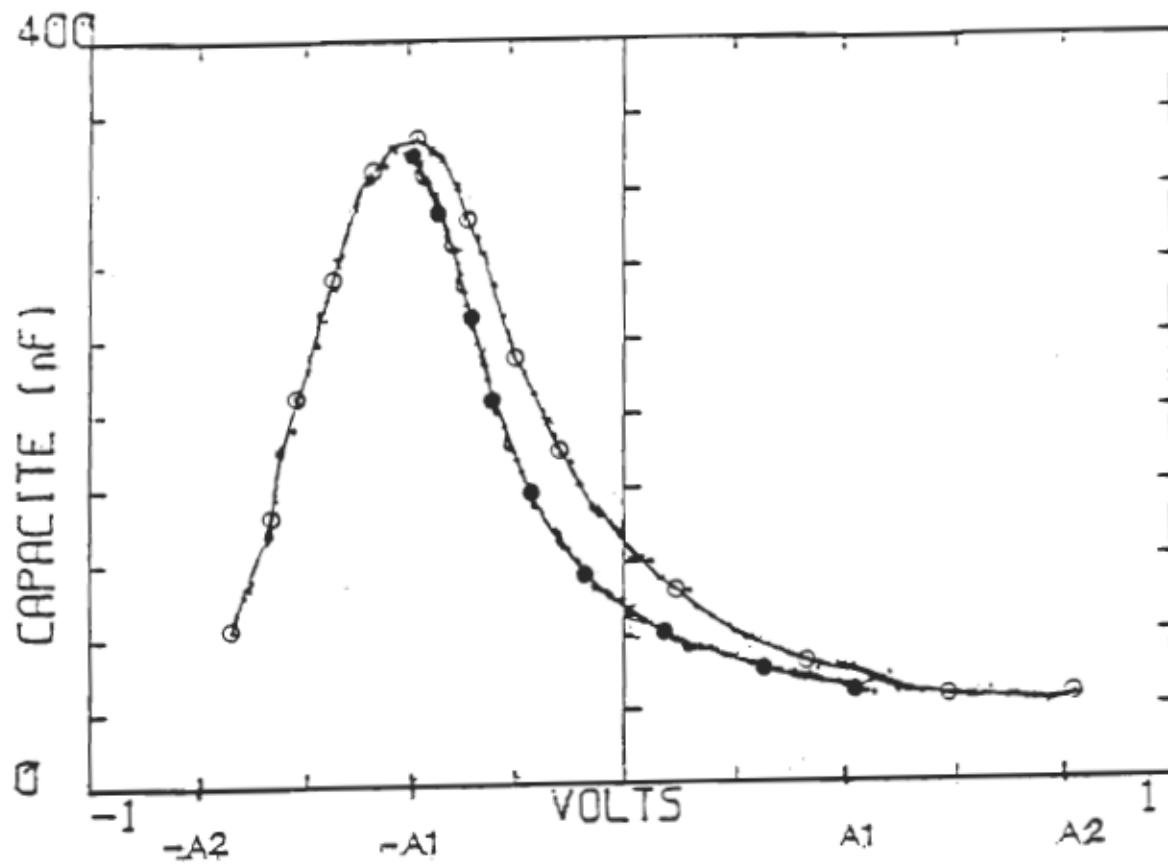


Figure 23: Courbes de capacité - tension d'une pile solaire CdS/Chl g/Ag à 0,005 Hz pour deux amplitudes différentes de la tension appliquée:  
 (o):  $A_1 = 0,4 \text{ V}$   
 (●):  $A_2 = 0,8 \text{ V}$

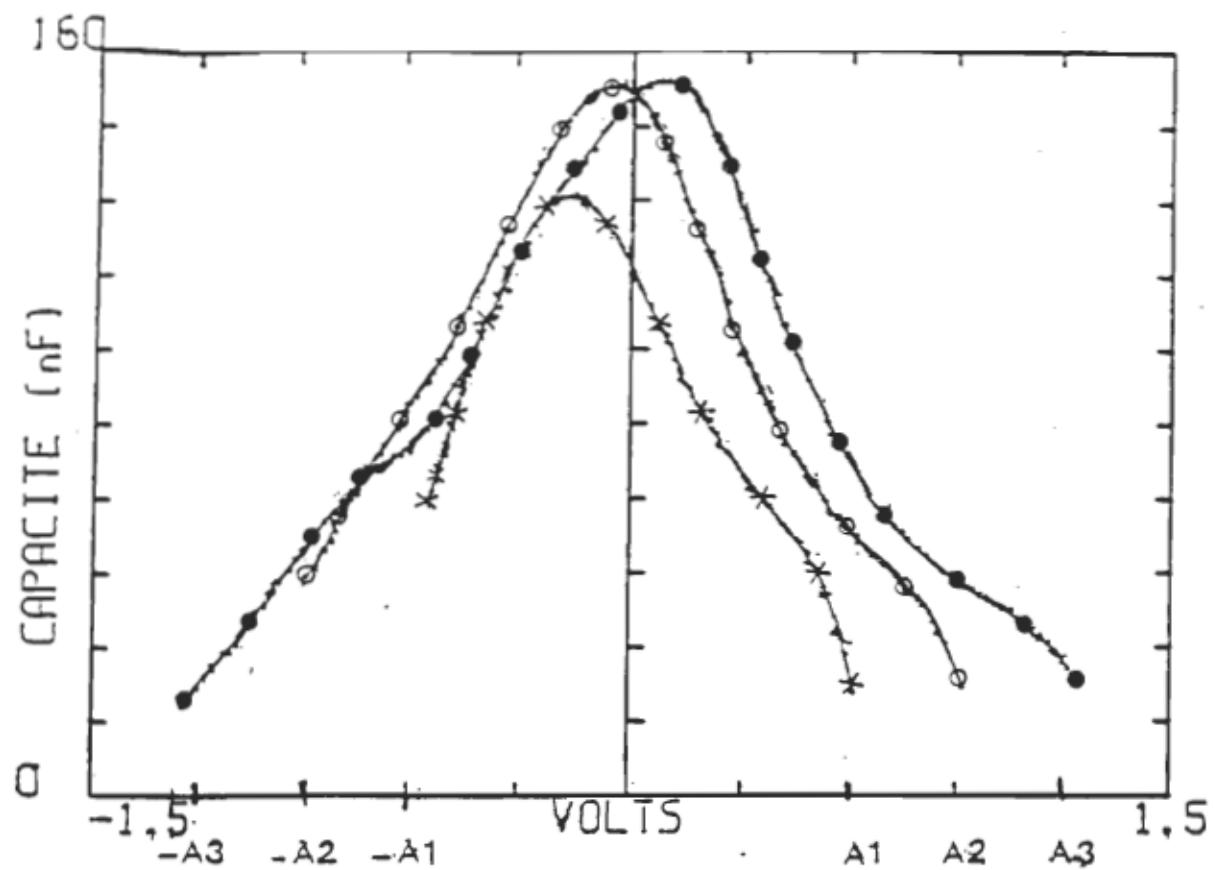


Figure 24: Courbes de capacité - tension d'une pile solaire CdS/Chl a/Ag à 0,1 Hz pour trois amplitudes différentes de la tension appliquée:  
 (x):  $A_1 = 0,6 \text{ V}$   
 (o):  $A_2 = 0,9 \text{ V}$   
 (●):  $A_3 = 1,2 \text{ V}$

- a) Le phénomène remarqué pourrait être dû à la disparition des charges d'espace négatives de la zone de charge d'espace et l'apparition des charges positives dans cette zone. En effet, quand une tension est appliquée en direct l'épaisseur de la zone de charge d'espace décroît avec la croissance de cette tension. Lorsque cette tension compense la tension interne  $V_d$  construite par le contact CdS/Chl a alors, il y a disparition totale de la zone de charges d'espace et le film Chl a ne contiendrait que des trous distribués d'une façon uniforme. C'est ainsi que la capacité atteint son maximum. En augmentant la tension en direct à une valeur supérieure à la tension  $V_d$ , les trous injectés causeraient une nouvelle zone de charges d'espace positive remplaçant la zone de charges d'espace négative disparue. Par conséquent, il y aurait une décroissance de la capacité à partir de ce maximum tout comme si la tension appliquée en direct est devenue une tension appliquée en inverse. Cette interprétation a été suggérée par Corker et Lundström<sup>42</sup>.
- b) La deuxième interprétation suggère<sup>55</sup> que le phénomène pourra être dû à un changement du contact ohmique, construit par l'électrode d'Ag et la Chl a, en un contact bloquant. En effet, lorsque la zone de charge d'espace à l'interface CdS/Chl a disparaît à une tension appliquée en direct qui compense la tension  $V_d$ , l'interface Chl a/Ag, qui est un contact ohmique, commence à montrer une rectification. Par conséquent, il devient contact rectifiant et la tension appliquée en direct sera donc une tension inverse. Il en résulte une décroissance de la capacité mesurée.

Ces deux suggestions peuvent être acceptables, seulement ils n'expliquent pas le déplacement du maximum de capacité de la tension directe jusqu'à la tension inverse.

### C) Efficacité de conversion

Le Tableau 1 montre les résultats des mesures photovoltaïques pour deux piles, dont la première montre un maximum d'absorption à 740 nm, tandis que l'autre pile montre un maximum d'absorption à 674 nm. L'explication de ce comportement a déjà été mentionnée au Chapitre II. Ces mesures photovoltaïques ont été prises à trois longueurs d'onde différentes soient 470, 674 et 740 nm qui sont les trois maximas d'absorption de la Chl a. Le maximum d'efficacité de conversion pour ces deux piles est de 0,08 et 0,14%, respectivement, la tension photogénérée en circuit ouvert de l'ordre de 300 et 500 mV, le photocourant en court circuit de 70 et 150 nA/cm<sup>2</sup> et un facteur de forme<sup>56</sup> de l'ordre de 0,35 pour une puissance lumineuse de l'ordre de 8 µW.

Malgré la faiblesse de cette efficacité de conversion, nous pouvons dire que l'électrode CdS, constituant avec la Chl a un contact rectifiant, a été meilleure dans le cas de nos deux piles que d'autres électrodes telle que l'électrode d'aluminium. En effet, les cellules solaires du système Al/Chl a/Ag fabriquées dans notre laboratoire<sup>12</sup> montrent une efficacité maximale comprise entre 0,01 à 0,08%. De plus, le photocourant en court circuit de ces cellules est de 30 nA et un photovoltage en circuit ouvert de 200 à 800 mV à 680 nm pour une intensité

Tableau 1

Propriétés photovoltaïques des cellules solaires CdS/Chl a/Ag

Date de fabrication	Longueur d'onde (nm)	$J_{cc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{co}$ (mV)	Facteur de forme (ff)	Efficacité $\eta$ (%)	I ( $\mu\text{W}$ )	$\delta$
Piles de 14-09-86	470	0,05	150	0,25	0,063	2,2	0,94
	674	0,10	260	0,31	0,042	10	0,94
	740	0,13	280	0,37	0,080	8	0,97
Piles de 25-11-86	470	0,03	390	0,50	0,120	3	1,04
	674	0,15	520	0,39	0,140	10	0,92
	740	0,05	390	0,31	0,030	8,6	0,89

lumineuse de l'ordre de 13  $\mu$ W. Ces cellules ont été fabriquées à partir d'un dépôt d'une couche d'arachidate sur l'électrode d'Al et d'une déposition de 44 monocouches de Chl a selon la méthode de Langmuir-Blodgett<sup>38</sup>. Ainsi, nous pouvons dire en premier lieu que cette grande différence en photovoltage de ces piles montre que l'interface Al/Chl a contient une couche isolante. Cette couche isolante pourrait être due soit à l'arachidate ou à la formation de l'oxyde d'aluminium à cette interface. On a déjà noté qu'une couche isolante très mince peut présenter des caractéristiques intéressantes<sup>28,57,58</sup>. Cependant, dans ce cas, la couche isolante est un inconvénient pour ces cellules. Car une telle valeur du photocourant comparé au photocourant obtenu par nos cellules (CdS/Chl a/Ag) montre que l'isolant empêche les porteurs de charge à traverser l'interface Al/Chl a même par effet tunnel<sup>59,60</sup>. Comme l'épaisseur de la couche d'arachidate est bien contrôlée ( $26.8 \text{ \AA}$ )<sup>61</sup>, la grande différence en photovoltage de ces cellules (200 à 800 mV) montre que l'inconvénient est causé par l'oxyde d'aluminium. En fait, il est très difficile de contrôler l'épaisseur de cette couche. Les recherches faites sur ces cellules montrent qu'il est nécessaire de modifier l'électrode d'aluminium par une électrode donnant des résultats plus stables. Car même en absence de la couche d'arachidate et en électrodéposant la Chl a microcristalline sur une électrode en Al, les études de ces piles montrent un grand écart de photocourant d'une pile à l'autre. En effet, Dodelet<sup>13</sup> a obtenu un photovoltage du même ordre que le nôtre avec un photocourant de 30 à 60 nA à 740 nm. Dans ce cas, la couche d'oxyde pourrait être moins épaisse, tandis que Tang<sup>24</sup> a trouvé un photovoltage du même ordre, mais un très faible

photocourant. Ce qui montre l'effet dramatique de l'oxyde d'aluminium dans ce dernier cas.

En conclusion, nous notons que les résultats obtenus dans le Tableau 1, en remplaçant l'électrode d'Al par l'électrode de CdS, ne sont pas des résultats originaux pour les cellules à base de pigments organiques en contact avec le CdS. Ils montrent que la Chl a se compare bien en tant que semiconducteur avec les autres semiconducteurs organiques. En effet, Loutfy<sup>15</sup> a trouvé des résultats identiques aux nôtres pour des cellules à base de différentes phthalocyanines en contact avec le CdS. L'électrode CdS a bien joué son rôle en tant qu'électrode rectifiante. Elle a amélioré les résultats photovoltaïques, elle a montré des résultats relativement stables. De plus, ces cellules montrent un très faible courant à l'obscurité de l'ordre de 2 à  $6 \times 10^{-3}$  nA et une tension à l'obscurité comprise entre 0 et 3 mV. Nous n'avons pas étudié la provenance de ces caractéristiques à l'obscurité pour en connaître le mécanisme.

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

Les courbes  $I_{ph}$  en fonction du  $I_{inc}$ , fig. 25, montrent que la variation du photocourant,  $I_{ph}$ , avec l'intensité lumineuse,  $I_{inc}$ , obéit bien à l'équation 1. En effet, ces courbes sont des lignes droites où la pente est donc l'exposant  $\delta$ . L'exposant  $\delta$ , calculé aux trois longueurs d'onde, 470, 674 et 740 nm est compris entre 0,93 et 1,05. Ces valeurs montrent que la dépendance du photocourant sur l'intensité lumineuse est quasi linéaire et que l'on n'a pas besoin de faire appel à une distribution exponentielle de pièges pour expliquer ces résultats<sup>77,78</sup> car une valeur de  $\delta$  comprise entre 0.93 et 1.05 peut être approximée à l'unité.

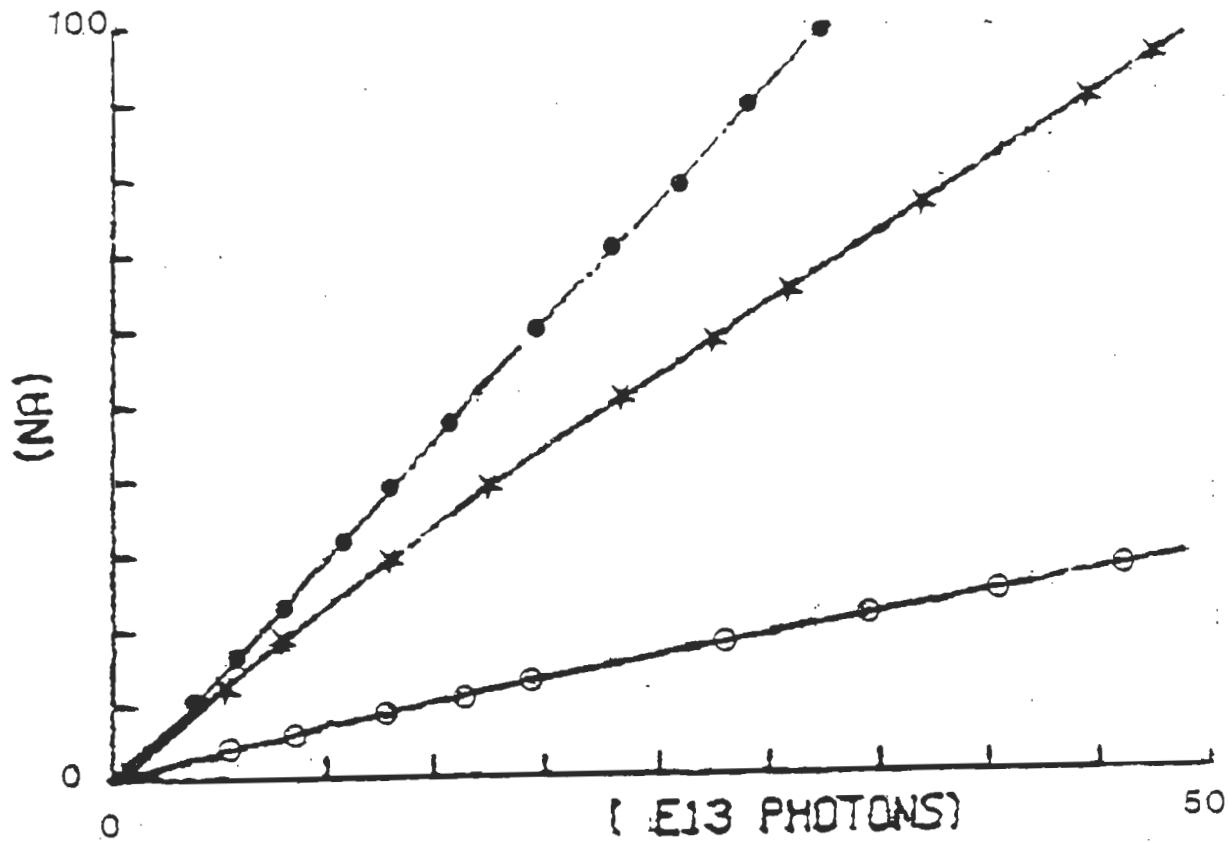


Figure 25: Courbes de  $I_{ph}$  en fonction de  $I_{inc}$  d'une pile solaire CdS/Chl  $\text{Ag}$ .

COEFF	EXPOS	L.ONDE
0,7	0,89	740
2,3	0,92	674
2,9	1,04	470

## CHAPITRE V

### CONCLUSION

Le travail que nous avons effectué sur les cellules solaires à hétérojonction du système CdS/Chl a(microcristalline)/Ag montre et sans aucun doute que la Chl a joue le rôle d'un semiconducteur de type p. En effet, les spectres d'action ont mis en évidence la rectification de la Chl a à l'interface CdS/Chl a.. De plus, les mesures de capacité ont mis en évidence la capacité de jonction avec les différentes paramètres caractérisant cette jonction tels que le potentiel de diffusion, l'épaisseur de la zone de charge d'espace et la concentration des charges dans cette zone. Les mesures photovoltaïques montrent aussi que le semiconducteur CdS est une meilleure électrode qui pourra être mise en contact avec la Chl a pour former un contact rectifiant. Ces mesures ont montré un photocourant plus important et une stabilité meilleure de celui-ci et du photovoltage par comparaison aux autres systèmes contenant une électrode rectifiante autre que le CdS, p. ex. l'Al. De même, nous avons remarqué une tension et un courant à l'obscurité très négligeables. L'efficacité de conversion mesurée est améliorée par rapport au système Al/Chl a/Ag. Malgré cette amélioration, l'efficacité de conversion demeure très faible. Les mesures du spectre d'absorption de la Chl a et les mesures de capacité ont montré la cause de la faiblesse de

cette efficacité de conversion. Cette cause est plus probablement due à la faible mobilité des porteurs libres. En effet, le spectre d'absorption de la Chl a montre la faible interaction entre les molécules de Chl a, ce qui cause une faible mobilité des porteurs de charge. D'autre part, l'apparition de la capacité de jonction à de très faibles fréquences est la conséquence de la faible mobilité des porteurs libres comme nous avons déjà montrée. A partir des observations qui ont été faites, la faiblesse de l'efficacité de conversion sera évidente. Nous pouvons dire, malgré les efforts qui ont été faits, par de nombreux chercheurs, dans le cadre d'améliorer cette efficacité de conversion jusqu'à une valeur identique au moins aux valeurs données par les cellules solaires à base de pigments inorganiques, que nous sommes très loin d'atteindre une telle valeur. Cependant, nous gardons toujours espoir pour atteindre cet objectif qui nous paraît très difficile à réaliser. Dans ce but, nous suggérons qu'il faut trouver un moyen d'avoir un bon arrangement de ces molécules avec une interaction très forte entre elles. En ce qui concerne l'arrangement de ces molécules, ainsi que leur orientation, la technique des monocouches pourra être une tentative dans cette direction. Mais il semble que nous sommes loin encore d'avoir un arrangement idéal. La conséquence d'une forte interaction entre les molécules est la diminution de la désactivation et des piégeages des porteurs libres et un déplacement facile de ces porteurs le long du pigment organique avec une longueur de diffusion importante. Ainsi leur mobilité serait plus grande.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Wolf, M. 25th Power Sources Symp. Reprinted from Proc (1972) pp. 120-124.
- 2 Landsberg, P.T. Solid-State Electron. 18, 1043-1052 (1975).
- 3 Fonash, S.J. Solar Cell Device Physics. Academic Press, New York (1981) pp. 1-4.
- 4 Hovel, H.J. Semiconductors and Semimetals. Academic Press, New York (1975).
- 5 Seraphin, B.O. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, New York (1979), vol. 31, pp. 1-3.
- 6 Ghosh, A.K. and T. Feng. J. Appl. Phys. 49, 5982-5989 (1978).
- 7 Chamberlain, G.A. Solar Cells 8, 47-83 (1983).
- 8 Morel, D.L., A.K. Ghosh and T. Feng. J. Phys. Chem. 88, 923-933 (1984).
- 9 Borsemberger, P.M., L.E. Contois and D.C. Hoestery. J. Chem. Phys. 68, 637-641 (1978).

- 10 Stryer, L. Biochemistry. W.H. Freeman, San Francisco (1980) pp. 451-473.
- 11 Yamashita, K., N. Kihara, H. Shimidzu and H. Susuki. Photochem. Photobiol. 35, 1-7 (1982).
- 12 Diarra, A., S. Hotchandani, J.-J. Max and R.M. Leblanc. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 2217-2231 (1981).
- 13 Dodelet, J.P., J. Lebrech and R.M. Leblanc. Photochem. Photobiol. 29, 1135-1145 (1978).
- 14 Baranski, A.S., W. R. Fawcett, A.C. McDonald and R.M. de Nobriga. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology 963-968 (1981).
- 15 Loutfy, R.O. and A.M. Hor. In Proc. International Conference in Photochemistry and Photobiology. Ed. A.H. Zewail, Academic Press, New York (1983) pp. 759-773.
- 16 Tang, C.W. and A.C. Albrecht. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 25, 53-62 (1974).
- 17 Meir, H. Organic Semiconductors. Academic Press, New York (1974) pp. 317-373.

- 18 Rose, A. Photoconduction. Trad. par M. Schott, Dunod, Paris (1966) pp. 43-48.
- 19 Twarowski, A.J. and A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 70, 2255-2261 (1979).
- 20 Benderskii, V.A., M.I. Al'yanov, M.I. Fedorov and L.M. Fedorov. Dokl. Akad. Nauk SSSR 239, 856-859 (1978).
- 21 Sharp, J.H. and M. Smith. Physical Chemistry an Advanced Treatise. Ed. W. Jost, Academic Press, New York (1970), vol. 10, pp. 435-513.
- 22 Meier, H. Organic Semiconductors. Academic Press, New York (1974) pp. 1-8.
- 23 Inganäs, O. and I. Lundström. J. Appl. Phys. 54, 4185-4192 (1983).
- 24 Tang, C.W. and A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 62, 2139-2149 (1975).
- 25 Meier, H. Organic Semiconductors. Academic Press, New York (1974) pp. 97-111.
- 26 Ghosh, A.K., D.L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw and C.A. Rowe Jr. J. Appl. Phys. 45, 230 (1974).
- 27 Green, M.A. and R.B. Godfrey. Appl. Phys. Lett. 29, 610-612 (1976).

- 28 Rhoderick, E.H. IEE Proc. 129, pt. 1, 1-14 (1982).
- 29 Tredgold, R.H. and R. Jones. IEE Proc. 128, pt. 1, 202-207 (1981).
- 30 Roberts, G.G., M.C. Petty and I.M. Dharmadasa. IEE Proc. 128, pt. 1, 197-201 (1981).
- 31 Stanley, A.D. In Applied Solid State. Ed. R. Wolfe, Academic Press, New York (1975), vol. 5, pp. 251-367.
- 32 Shewchun, J., M.A. Green and F.D. King. Solid-State Electron. 17, 563-572 (1974).
- 33 Coutts, T.J., J.D. Meakin. Current Topics in Photovoltaics. Academic Press, New York (1985) pp. 223-237.
- 34 Shirland, F.A. Adv. Energy Convers. 6, 201-221 (1966).
- 35 Jones, R., R.H. Tredgold and J.E. O'Mullane. Photochem. Photobiol. 32, 223-232 (1980).
- 36 Tang, C.W. and A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 63, 2139-2149 (1975).
- 37 Ozaki, M., D. Peebles, B.R. Weinberger, A.J. Heeger and A.G. Mac Diarmid. J. Appl. Phys. 51, 4252-4262 (1980).

- 38 Lawrence, M.F., J. P. Dodelet and L.H. Dao. *J. Phys. Chem.* 88, 950-955 (1984).
- 39 Legros, R. *Les semiconducteurs.* Ed. O. Isler (1974) pp. 301-304.
- 40 Lawrence, M.F. and J.P. Dodelet. *J. Phys. Chem.* 89, 1395-1401 (1985).
- 41 Baranski, A.D., M.S. Bennett and W.R. Fawcett. *J. Appl. Phys.* 54, 6390 (1983).
- 42 Corker, G.A. and I. Lundström. *J. Appl. Phys.* 49, 686-708 (1978).
- 43 Okano, S., M. Suzuki and M. Suzuki. *J. Phys. Colloq.* C4, Supplément au no. 10, 42, 959-962 (1981).
- 44 Vincent, D., D. Bois and P. Pinard. *J. Appl. Phys.* 46, 5173-5178 (1975).
- 45 Ramirez, V. *Les diodes modernes.* Dunod, Paris (1981) pp. 42-47.
- 46 Lundström, I., G. A. Corker and M. Stenberg. *J. Appl. Phys.* 49, 701-708 (1978).
- 47 Cowley, A.M. *J. Appl. Phys.* 37, 3024 (1966).

- 48 Gill, W.D. and R.H. Bube. J. Appl. Phys. 41, 3731-3738 (1970).
- 49 Ghosh, A.K. and T. Feng. J. Appl. Phys. 44, 2871 (1973).
- 50 Champness, C.H., K. Ghoneim and J.K. Chen. Can. J. Phys. 63, 767-771 (1985).
- 51 Champness, C.H. and K. Ghoneim. Solar Cells 13, 121-131 (1984).
- 52 Tiedje, T., C.R. Wronski, B. Abeles and J.M. Cebulka. Solar Cells 2, 301-318 (1980).
- 53 Tang, C.W., F. Douglas and A.C. Albrecht. J. Phys. Chem. 79, 2723-2728 (1975).
- 54 Buch, F., A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube. Appl. Phys. Lett. 28, 593-595 (1976).
- 55 Twarowski, A. J. Chem. Phys. 77, 5840-5846 (1982).
- 56 Lindmayer, J. COMSAT Tech. Rev. 2, 105-121 (1972).
- 57 Nielsen, O.M. IEE Proc. 127, pt. 1, 105-108 (1980).
- 58 Nielsen, O.M. IEE Proc. 127, pt. 1, 301-307 (1980).

59 Card, H.C. and E.S. yang. Appl. Phys. Lett. 29, 51-53 (1976).

60 Shewchun, J., R. Singh and M.A. Green. J. Appl. Phys. 48, 765-770 (1977).

61 Den Engelsen, D. J. Opt. Soc. Am. 61, 4160 (1971).

## ANNEXE I

L'admittance résultante  $Y$  du circuit de la fig. 15 est:

$$Y = j C_n \omega + \frac{1}{\frac{R_d}{1 + j R_d C_d \omega} + R_n}$$

Où  $j$  est un nombre complexe tel que  $j^2 = -1$  et  $\omega$  est la fréquence de la tension appliquée. Ainsi l'admittance  $Y$  pourra être écrite sous la forme suivante:

$$Y = \frac{\frac{R_d}{(R_n + R_n)^2} + \frac{R_n}{(R_d R_n C_d \omega)^2} + \frac{(R_d C_d \omega)^2}{(R_n + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2}}{+} \quad (10)$$

$$j \left[ C_n + \frac{(R_d)^2}{(R_d + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2} C_d \right] \omega$$

L'admittance résultante  $Y$  du circuit de la fig. 8B est:

$$Y = 1/R + j C \omega \quad (11)$$

Étant donné que le circuit de la fig. 15 a pour circuit équivalent le circuit de la fig. 8B donc on a:

$$(10) = (11)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{R_d + R_n + R_n (R_d C_d \omega)^2}{(R_d + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2} \quad (12A)$$

etc

$$C = C_n + \frac{(R_d)^2}{(R_d + R_n)^2 + (R_d R_n C_d \omega)^2} C_d \quad (12B)$$