

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC A TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR
YACOUBA DIAWARA

ÉTUDE D'UN SEMICONDUCTEUR ORGANIQUE, LA CHLOROPHYLLE a,
PAR LA TECHNIQUE DE PHOTOCONDUCTIVITÉ TRANSITOIRE

MARS 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.

RESUME

L'utilisation de pigment photosynthétique tel que la chlorophylle a (Chl a) dans les cellules photovoltaïques donne une efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 0.01% ce qui contraste avec celle du système *in vivo* (18%). Une investigation des mécanismes primaires de la photosynthèse s'avérerait ainsi nécessaire pour l'amélioration de piles solaires organiques. Pour ce faire, la technique de photoconductivité transitoire, de par son montage expérimental très versatile, est employée pour la détermination des paramètres photoélectriques qui sont reliés aux porteurs de charge dans les cellules. Les piles photovoltaïques sont préparées en évaporant sous vide ($< 10^{-6}$ Torr) sur une lamelle de verre une couche semi-transparente d'un métal, soit l'aluminium ou l'argent. La Chl a microcristalline est par la suite électrodéposée sur cette électrode et la cellule est finalement complétée en évaporant une seconde couche de métal. Ces électrodes sont telles qu'elles forment deux contacts bloquants (cas d'Al) ou ohmiques (cas d'Ag) avec la Chl a.

Les impulsions lumineuses provenant d'une source laser de courtes durées, 500 ps, à une longueur d'onde de 745 nm très fortement absorbée par le photoconducteur (Chl a), sont dirigées vers une des électrodes de la cellule. Les paires électrons-trous sont ainsi créées à une distance δ très proche de l'électrode illuminée. Celle-ci, polarisée positivement, collecte les électrons après le parcours de la distance δ très petite par rapport à l'épaisseur, d , de la Chl a. Par contre, les trous sont balayés à travers l'échantillon vers l'électrode négative sous l'action du champ électrique appliqué. Le déplacement de ces porteurs induit une variation de charge sur les électrodes et la charge résultante est visionnée à l'oscilloscope et enregistrée.

sur un traceur X-Y. La connaissance du temps de transit de ces porteurs photo-crées, 10 à 20 ms, a permis d'évaluer leur mobilité de dérive (de l'ordre de 10^{-8} cm²/V.s) et leur longueur très inférieure à l'épaisseur du pigment (4 000 Å); cette longueur ne favorise pas une bonne collection des porteurs de charge. Ces porteurs sont ainsi perdus par recombinaison avant d'être collectés ce qui se traduit par un faible photocourant pour les piles photovoltaïques. Outre ce facteur, le faible rendement quantique de photogénération des porteurs (0.1%) évalué par des mesures de photoconductivité transitoire, est aussi responsable dans une large mesure de la faible efficacité de conversion de ces photopiles à Chl a.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Roger M. Leblanc, directeur du mémoire de maîtrise, pour son étroite collaboration et sa constante coopération à la rédaction du présent mémoire.

Mes remerciements vont également à M. Surat Hotchandani, co-directeur du mémoire, pour son dévouement et ses précieux conseils, et ce tout au long de ma formation du second cycle.

Je suis redevable de nombreux commentaires critiques à monsieur Jean-Joseph Max, attaché de recherche. J'ai finalement bénéficié de discussions répétées et d'échanges fructueux de la part des membres de l'équipe de photoconduction.

Qu'ils en soient remerciés.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
REMERCIEMENTS.....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	ix

CHAPITRES

I	INTRODUCTION.....	1
II	PROBLÉMATIQUE.....	5
	A) Propriétés photovoltaïques d'une pile de Chl <u>a</u>	5
	1) Caractéristique courant-tension.....	5
	2) Efficacité de conversion.....	13
	3) Propriétés de capacitance.....	15
	B) Objectifs du travail.....	17
III	Description de la technique de la photoconductivité transitoire.....	20
	A) Approche théorique.....	20
	1) Principe de la photoconductivité transitoire.....	21
	2) Réponse transitoire.....	21
	3) Analyse de la réponse transitoire.....	25
	a) Réponse en courant.....	25
	b) Réponse intégrée du signal.....	29

	Page
4) Mesures des paramètres.....	31
a) Mobilité de dérive des porteurs.....	31
b) Temps de vie des porteurs.....	32
c) Rendement quantique.....	33
5) Autre approche: modèle du transport dispersif.....	35
B) Approche expérimentale.....	38
1) Sources d'excitation.....	40
2) Échantillon.....	41
a) Nature et contacts des échantillons.....	41
b) Préparation des échantillons.....	42
c) Épaisseur et conductivité de la Chl <u>a</u>	46
3) Système de mesure.....	48
IV RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	50
A) Épaisseur et conductivité de la Chl <u>a</u>	50
B) Formes transitoires et temps de transit.....	54
C) Mobilités effectives des porteurs (trous).....	59
D) Durée de vie des porteurs.....	69
E) Rendement quantique.....	71
F) Autres paramètres.....	75
V DISCUSSION.....	79
A) Mobilités effectives.....	79
B) Durée de vie.....	82
CONCLUSION.....	86
BIBLIOGRAPHIE.....	88
ANNEXE I.....	93

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1	
Circuit équivalent d'une pile solaire idéale (a)	
et réelle (b) sous éclairement.....	7
Figure 2	
Caractéristique I-V d'une pile de Chl <u>a</u> éclairée	
du côté aluminium à 750 nm.....	12
Figure 3	
Variation de la puissance fournie par la pile de	
Chl <u>a</u> et de l'efficacité de conversion énergeti-	
que en fonction du photovoltage à 750 nm.....	14
Figure 4	
Courbes de résistance (a) et de capacitance	
(b et c) déduites de la caractéristique I-V (d)	
à 100 Hz d'une pile de Chl <u>a</u>	16
Figure 5	
Courant de déplacement associé à la dérive des	
charges Q dans le pigment.....	22
Figure 6	
Illustration du circuit de base (a) et de la	
réponse en courant (b) et en tension (c) en	
photoconductivité transitoire.....	27

	Page
Figure 7 Réponse en courant sous un modèle de transport dispersif.....	36
Figure 8 Diagramme schématique du montage expérimental.....	39
Figure 9 Dispositif servant à l'électrodéposition de la Chl <u>a</u> sur une électrode d'argent ou d'aluminium.....	44
Figure 10 Spectre d'absorption de la Chl <u>a</u> microcristalline en solution (---) et électrodéposée sur l'aluminium (—).....	45
Figure 11 Caractéristiques de la zone d'espace de charge d'une cellule Al-Chl <u>a</u> -Al par la méthode de capacitance à 0.01 Hz.....	51
Figure 12 Mesure résistive (a) et capacitive (b et c) d'une cellule Al-Chl <u>a</u> -Al (#4) déduite de la caractéristique I-V à 100 Hz.....	53
Figure 13 Formes transitoires du courant (a) et de la charge intégrée (b) suite à une impulsion lumineuse.....	56

Figure 14	Réponse intégrée de la charge en fonction du temps pour une tension appliquée $V_a = 5$ V (a), 15 V (b), 20 V (c), 25 V (d) sur la cellule Ag-Chl <u>a</u> -Ag (# 1).....	58
Figure 15	Charge intégrée en fonction du temps pour une tension appliquée $V_a = 30$ V (a), 35 V (b), 37.5 V (c), 40 V (d) sur la cellule Ag-Chl <u>a</u> -Ag (# 1).....	60
Figure 16	Dépendance de l'inverse du temps de transit, $1/t_{t2}$, en fonction de la tension appliquée sur une cellule Ag-Chl <u>a</u> -Ag.....	63
Figure 17	Inverse du temps de transit en fonction de la tension appliquée sur une cellule Al-Chl <u>a</u> -Al (# 4).....	64
Figure 18	Charge intégrée des porteurs (trous) rapides en fonction du temps, (cellule # 4).....	67
Figure 19	Déclin du photocourant (a) et charge intégrée (b) en fonction du temps (cellule # 1).....	70

Figure 20	Variation du rendement quantique de collection des trous et des électrons en fonction de la tension appliquée sur la cellule Ag-Chl <u>a</u> -Ag (# 1).....	73
Figure 21	Conductivité et mobilité des porteurs de charge de certains matériaux organiques et inorganiques....	83
Figure 22	Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque de Chl <u>a</u> (a) et tension triangulaire appliquée à ses bornes (b).....	94

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1 Résultats des mesures photovoltaïques d'une pile de Chl <u>a</u> éclairée du côté Al (à 450 nm).....	10
Tableau 2 Résultats des mesures photovoltaïques d'une pile de Chl <u>a</u> éclairée du côté Al (à 750 nm).....	11
Tableau 3 Épaisseur et conductivité de la Chl <u>a</u> mesu- rées pour différentes cellules.....	55
Tableau 4 Charge (trous) collectée et temps de transit en fonction de la tension appliquée sur une cellule Ag-Chl <u>a</u> -Ag, # 1.....	62
Tableau 5 Charge (trous) collectée et temps de transit en fonction de la tension appliquée sur une cel- lule Al-Chl <u>a</u> -Al, # 4.....	65
Tableau 6 Rendement quantique des électrons et des trous en fonction de la tension appliquée.....	74

Page

Tableau 7	Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus.....	78
-----------	---	----

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les semi-conducteurs présentent en général une photoconductivité, c'est-à-dire une conductivité supplémentaire lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement de longueur d'onde convenable. Une des premières observations à ce sujet fut noté sur le sélénium en 1873 (Smith, 1873). De la même époque date la découverte des effets redresseur et photovoltaïque, l'importance historique de ces effets a été grande car ils ont permis d'importantes applications qui ont stimulé puissamment la recherche sur la photoconduction et les semi-conducteurs. Subséquemment entre 1900-1930, étaient mises au point les cellules photoélectriques au sélénium, et différentes techniques d'étude des propriétés physiques, et en particulier électroniques. L'analyse de ces propriétés conduit à la connaissance de données fondamentales: la structure de bande, la masse effective électronique, les mécanismes de relaxation limitant la mobilité des porteurs de charge, etc...

L'investigation de certaines propriétés des matériaux reliées entre autre au transport des porteurs photoexcités et aux mécanismes de recombinaison des porteurs hors d'équilibre a nécessité une technique dite de photoconductivité transitoire; celle-ci a commencé à se développer entre

1920 et 1930 avec les travaux de Gudden et Pohl (1921) et de Hecht (1932). Toutefois à cette époque, les dispositifs électroniques n'étaient pas suffisamment rapides pour enregistrer la forme complète de la réponse transitoire dans un délai comparable au temps de transit des porteurs. A partir des années 1950, la technique s'est améliorée avec l'avènement des circuits électroniques plus rapides (sous la nanoseconde!) et des amplificateurs à faible bruit. Spear (1969) mit au point un montage expérimental très versatile qui lui permit de déterminer les propriétés de transport d'un certain nombre de matériaux comme le CdS et le sélénium amorphe.

Quant aux semiconducteurs organiques, l'étude de leurs propriétés restent à un état embryonnaire bien que certaines classes soient déjà mieux étudiées, car la photoconductivité a été observée dans l'anthracène dès 1906 par A. Pochettino, Eley par la suite découvrit la semiconductivité de la phthalocyanine en 1948. Des expériences ultérieures déterminèrent la nature des porteurs de charge; il s'agit de trous dans la plupart des cas. De façon générale, la conductivité est d'autant plus élevée que la molécule est plus volumineuse et des additions d'autres atomes que C, H et O conduisent souvent à une augmentation de conductivité.

Pour interpréter le mécanisme de la semiconductivité dans les composés organiques, on a d'abord pensé que le transfert des porteurs de charge d'une molécule à une autre était le phénomène limitant la

conduction. Différents modèles de conduction par sauts, incluant en général le passage par des états excités ont été envisagés, mais des mesures plus récentes de Kepler (1960) ont permis de déterminer la mobilité des porteurs dans l'antracène, et de constater que cette grandeur est une fonction faiblement décroissante de la température. Dès lors un modèle de conduction dans une bande étroite, tel que celui proposé par Leblanc (1960) semble préférable. La même conclusion est tirée d'une étude de la phthalocyanine de cuivre par Harrisson et Heilmeyer (1963).

Le présent mémoire s'intéresse à l'étude de la photoconductivité transitoire dans un pigment biologique, en l'occurrence la chlorophylle a qui d'une part joue un rôle important en photosynthèse et d'autre part est directement impliquée dans le processus de séparation des charges. Ses propriétés photoconductrices ont été mises en évidence par Nelson (1957).

Le choix de ce constituant photosynthétique, la Chl a, comme molécule "antenne" de l'énergie lumineuse se justifie par l'absorption efficace de l'énergie solaire dans la région du visible. Cependant, plusieurs étapes réactionnelles ne participant pas aux mécanismes de conversion énergétique, il y a avantage à suivre le processus le plus direct de conversion. La méthode photovoltaïque semi-conductrice qui se prête bien à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique fut utilisée par Tang et Albrecht (1975); Corker et Lundström (1977), Dodel et al. (1979). Des efficacités de conversion énergétique de l'ordre de 2 à $5 \cdot 10^{-2}\%$ furent alors rapportées par ces auteurs, ce qui est

assez faible. Une investigation des mécanismes primaires de la photosynthèse s'avère ainsi nécessaire pour l'amélioration des piles solaires.

L'utilisation des pigments photosynthétiques tels que les chlorophylles (a et b), la phéophytine a par Parent (1983), les quinones (α -TCPQ, PQ-3) par Arsenault (1985), et les caroténoïdes (canthaxanthine, zéaxanthine) par Diarra (1988) dans les cellules photovoltaïques semiconductrices furent employés au laboratoire du Centre de recherche en photobiophysique, et leurs efficacités demeuraient faibles (0.05% environ).

En vue de déterminer les facteurs qui limitent les efficacités de transduction énergétique dans les pigments photosynthétiques examinés *in vitro*, nous aurons recours à la technique de la photoconductivité transitoire afin d'examiner:

- (1) la séparation des charges suite à une absorption lumineuse;
- (2) la présence des pièges;
- (3) la mobilité des porteurs dans le pigment.

La première partie du présent mémoire est consacrée à la problématique, la seconde décrit la technique de la photoconductivité transitoire et subséquemment les résultats expérimentaux sont présentés à la troisième section. Finalement la quatrième partie donne un aperçu sur les limites de cette technique.

CHAPITRE II

PROBLÉMATIQUE

Les cellules photovoltaïques de chlorophylle a microcristalline convertissent l'énergie lumineuse en énergie électrique. Elles ont une efficacité de conversion maximale très faible de l'ordre de $10^{-3}\%$ à 745 nm (Tang et Albrecht, 1975). Aussi une investigation s'impose-t-elle afin d'expliquer cette faiblesse de l'efficacité, mais au préalable, on verra quelques mesures photovoltaïques et de capacitance faites sur un échantillon de pile afin de constater ces résultats peu performants, et la nécessité d'en étudier les raisons.

A) Propriétés photovoltaïques d'une pile de Chl a

1) Caractéristique courant-tension

La pile est constituée de deux électrodes (aluminium et argent) semi-transparentes séparées par une fine couche de Chl a électrodéposée. Il y a ainsi formation de deux jonctions: la

première aluminium-Chl a est rectifiante (barrière Schottky); et la seconde, argent-Chl a est ohmique (cette ohmicité doit être étudiée plus rigoureusement, car de très hautes valeurs résistives sont mesurées à cette jonction), c'est-à-dire non redresseuse (Lawrence et al., 1984). Lorsque le rayonnement crée des paires électron-trou dans la zone d'espace de charge du pigment, la pile est le siège d'un photocourant de génération, I_{ph} , analogue à celui de la photodiode à jonction p-n. Le courant, I , débité par la photopile idéale (fig. 1) s'écrit:

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1)$$

Le premier terme est le courant de la diode I_D polarisée par la tension V , cette tension de polarisation résulte de la chute ohmique du courant à travers la résistance de charge, R_{ext} . I_s désigne le courant de saturation, k la constante de Boltzmann, q la charge d'un électron et T la température du pigment. Le montage de cette photopile idéale est représenté sur la fig. 1a; il diffère principalement de celui des photopiles réelles (fig. 1b) par l'existence d'une résistance série, R_s , qui est le siège d'une chute ohmique qui limite la puissance débitée, et de la résistance de shunt, R_{sh} , en parallèle avec la diode; la caractéristique I - V d'une telle photopile réelle (Al-Chl a-Ag) est:

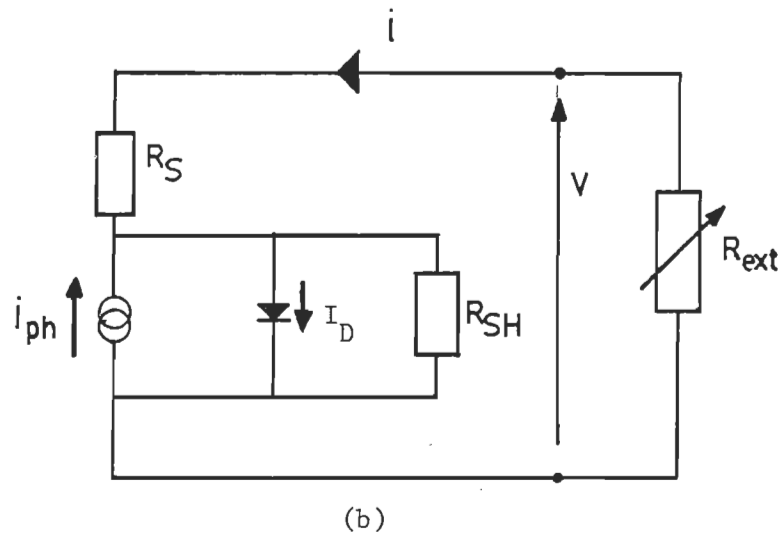
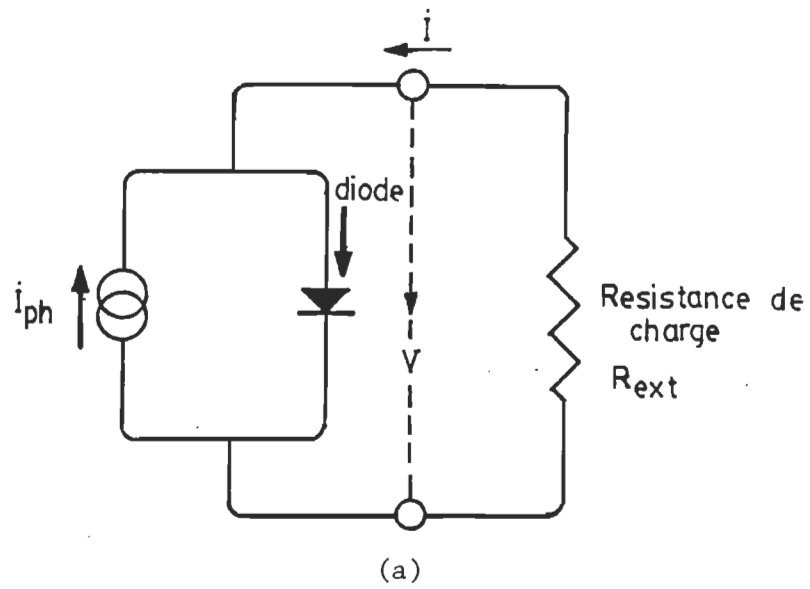


Figure 1. Circuit équivalent d'une pile solaire idéale (a) et réelle (b) sous éclairement.

$$I = - I_{ph} + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} + I_s \left[\exp \left(\frac{V - R_s I}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

Elles transgressent ainsi l'équation des photopiles idéales pour deux raisons:

- (1) l'hypothèse d'un quasi équilibre dans la zone d'espace de charge n'est pas satisfaite, pour tenir compte des recombinaisons en excès dans cette région, on est amené à introduire un facteur empirique n , dit facteur d'idéalité;
- (2) la chute de tension dans les régions neutres et aux contacts ohmiques n'est pas négligeable, cela a lieu aux bornes d'une résistance R_s en série avec la pile idéale.

Expérimentalement, on fait varier la résistance de charge, R_{ext} , du court circuit ($R_{ext} = 0$) au circuit ouvert ($R_{ext} = 1000 \text{ M}\Omega$) et on obtient la caractéristique I - V de la cellule. Lorsque les deux électrodes (Al et Ag) sont court-circuitées ($R_{ext} = 0$ sur la fig. 1), on obtient le photocourant maximum appelé aussi courant de court-circuit I_{cc} pouvant provenir de la pile, et pour une résistance R_{ext} de $1\,000 \text{ M}\Omega$ ($I \approx 0$), la phototension est maximale et approximativement équivalente à la tension en circuit ouvert V_{co} , dont l'expression est:

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (3)$$

A ces deux valeurs extrêmes de la résistance de charge ($R_{\text{ext}} = 0$ et $R_{\text{ext}} = 1\,000\text{ M}\Omega$) les tableaux 1 et 2 en résument d'autres, avec les photocourants (colonne 2) et phototension correspondantes (colonne 3) pour une photopile Al-Chl a-Ag.

La puissance maximale, P_m , délivrée par la pile est obtenue en optimisant le produit de I par V (colonne 4). Ce point correspond à une tension, $V_m = 236\text{ mV}$, plus faible que la tension en circuit ouvert $V_{\text{co}} = 470\text{ mV}$ et intervient lorsque la résistance de charge, R_{ext} , est adaptée à la résistance interne R_{in} de la pile:

$$R_{\text{ext}} = R_{\text{in}} = 56.2\text{ M}\Omega$$

La valeur élevée de cette résistance se traduit essentiellement par une dégradation du facteur de forme (f.f.) qui est exprimé par la relation:

$$f.f. = \frac{V_m I_m}{I_{\text{ph}} V_{\text{co}}} \quad (4)$$

où V_m et I_m sont, respectivement, la tension et le courant au point de puissance maximale de la cellule. Ce facteur de forme peut être aussi évalué graphiquement par deux rectangles ($OI_m MV_M$ et $OI_{\text{ph}} BV_{\text{co}}$) qui sont tracés de part et d'autre de la caractéristique I - V , fig. 2, le rapport entre le petit et le grand est appelé facteur de forme ou "fill factor", sa valeur est de 0.18; la puissance ainsi débitée par la pile

Tableau 1

Résultats des mesures photovoltaïques d'une
pile de Chl a éclairée du côté Al
(à 450 nm)

R_{ext} ($M\Omega$)	I (nA)	V (mV)	P (nW)	η (%)
0	10.97	0	0	0
1	10.17	10	0.104	0.005
2	10.07	20	0.202	0.011
5	9.37	47	0.439	0.023
10	8.38	84	0.702	0.037
20	6.89	138	0.949	0.049
30	5.90	177	1.044	0.055
50	4.72	236	1.114	0.058
100	3.05	305	0.930	0.049
200	1.99	398	0.792	0.041
500	0.93	465	0.432	0.023
1 000	0.47	470	0.221	0.12

Longueur d'onde	450 nm
Transparence d'Al	45.51%
Tension au maximum de puissance V_m	236 mV
Tension maximum V_{co}	470 mV
Courant au maximum de puissance I_m	4.72 nA
Courant maximum I_{ph}	10.97 nA
Puissance maximum P_m	1.114 nW
Résistance adaptée, R_{in}	56.2 $M\Omega$
Puissance lumineuse P_{lum}	1.914 μW
Efficacité maximum	0.058%

Tableau 2

Résultats des mesures photovoltaïques d'une
pile de Chl a éclairée du côté Al
(à 750 nm)

R_{ext} ($M\Omega$)	I (nA)	V (mV)	P (nW)	η (%)
0	21.37	0	0	0
1	19.67	20	0.387	0.009
2	18.77	37	0.667	0.016
5	15.97	80	1.276	0.031
10	13.38	134	1.790	0.044
20	10.19	204	2.077	0.051
30	8.40	252	2.117	0.052
50	6.32	316	1.997	0.049
100	3.95	395	1.560	0.038
200	2.29	458	1.049	0.026
500	1.03	515	0.530	0.013
1 000	0.57	570	0.325	0.008

Longueur d'onde	750 nm
Transparence d'Al	28.44%
Tension au maximum de puissance V_m	237.5 mV
Tension maximum V_{co}	570 mV
Courant au maximum de puissance I_m	8.937 nA
Courant maximum I_{ph}	21.37 nA
Puissance maximum P_m	2.122 nW
Puissance lumineuse, P_{lum}	4.11 μW
Résistance adaptée, R_{in}	27.4 $M\Omega$
Efficacité maximum	0.052%

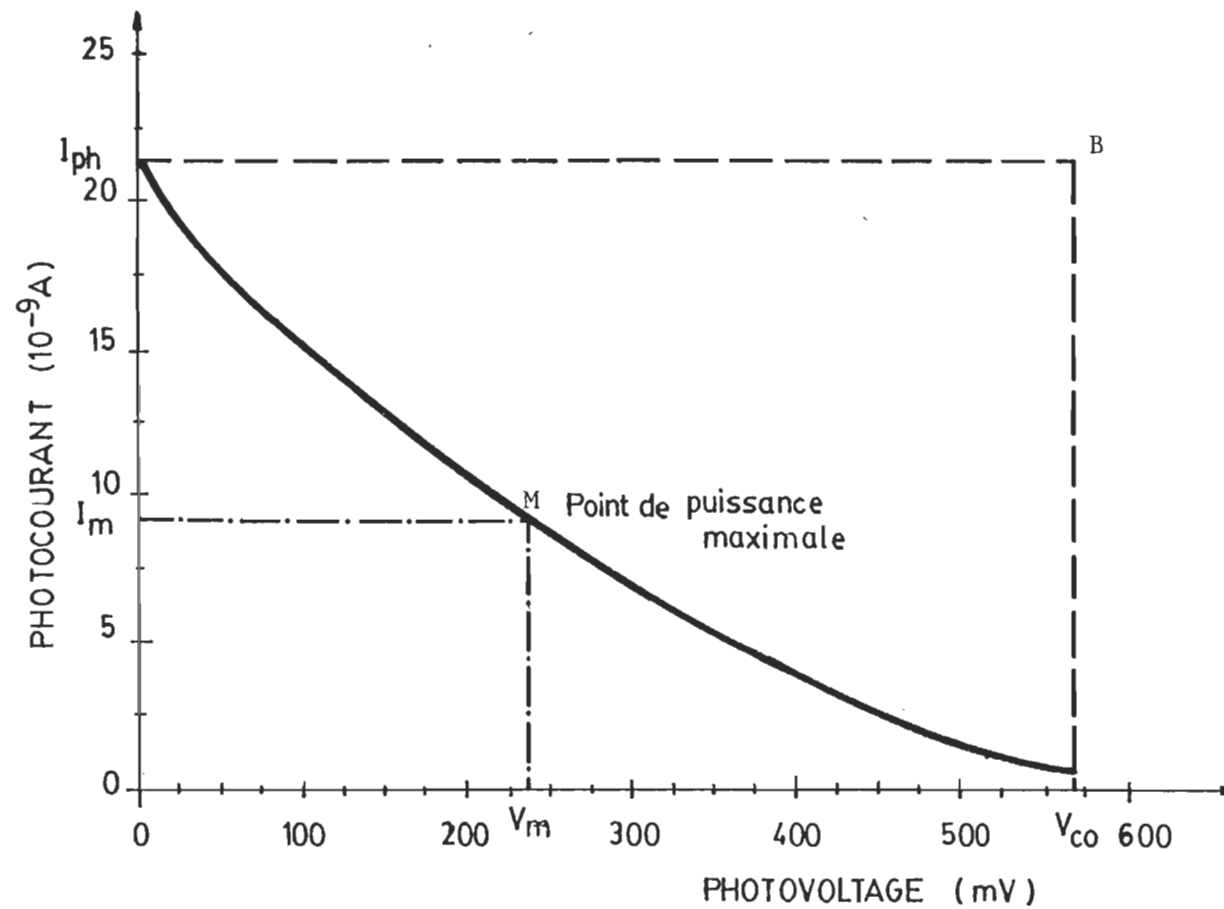


Figure 2. Caractéristique I-V d'une pile de Chl a éclairée du côté aluminium à 750 nm.

est de 18% du produit $V_{co} \cdot I_{ph}$, ce qui représente une fraction assez faible.

2) Efficacité de conversion

L'efficacité de conversion énergétique η se définit comme le rapport entre la puissance électrique que l'on peut extraire de la pile (point M sur la fig. 2) sur la puissance lumineuse incidente, P_{lum} , soit:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{lum}} = \frac{V_{oc} I_{cc} f.f}{P_{lum}}$$

Cette efficacité de conversion énergétique a été évaluée à deux longueurs d'onde (750 nm et 450 nm), elle apparaît aux tableaux 1 et 2 (colonne 5). La variation de cette efficacité en fonction de la phototension est illustrée à la figure 3. On y note que la valeur maximale de l'efficacité (0.052% à 750 nm) est atteinte pour une phototension $V_m = 237.5$ mV et décroît par la suite.

3) Propriétés de capacitance

La mesure consiste en l'application d'une tension triangulaire, d'amplitude V_0 , aux bornes d'une pile, et à mesurer le courant I qui y circule. La courbe courant-tension (fig. 4d) qui en résulte sert à calculer les courbes résistives et capacitatives (fig. 4a, b et c).

En représentant la pile par un condensateur C en parallèle avec une résistance R , on peut ainsi mieux caractériser les zones d'espace de charge et de neutralité électrique de la pile en fonction de la fréquence f de l'onde triangulaire par les expressions suivantes:*

$$R = \frac{2V}{i^+ + i^-}$$

$$C = \frac{i^+ - i^-}{8 V_0 f}$$

Où i^+ et i^- représentent, respectivement, le courant total qui traverse la pile pour des pentes positive et négative de l'onde triangulaire.

* Voir annexe I pour le développement de ces expressions.

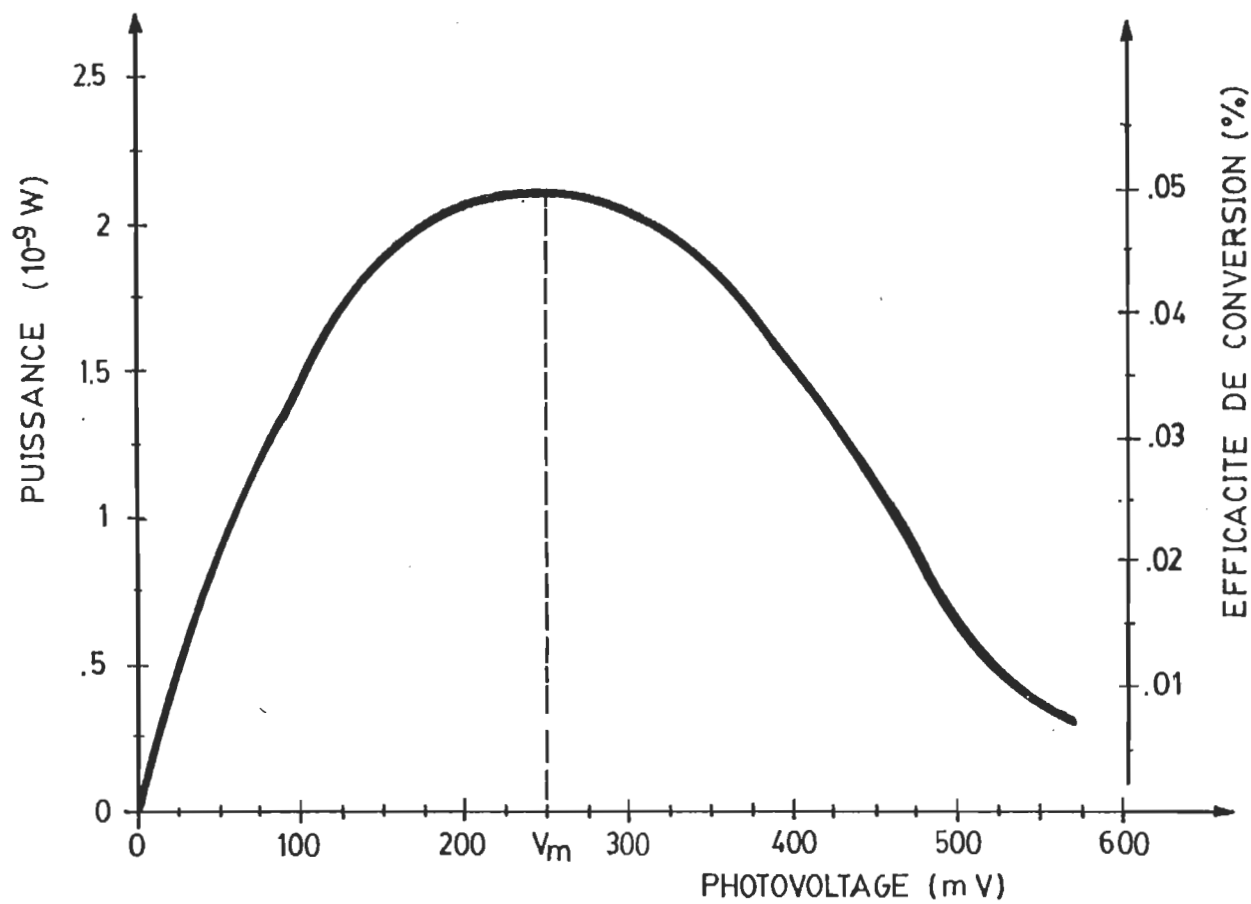


Figure 3. Variation de la puissance fournie par la pile de Chl a et de l'efficacité de conversion énergétique en fonction du photovoltage à 750 nm.

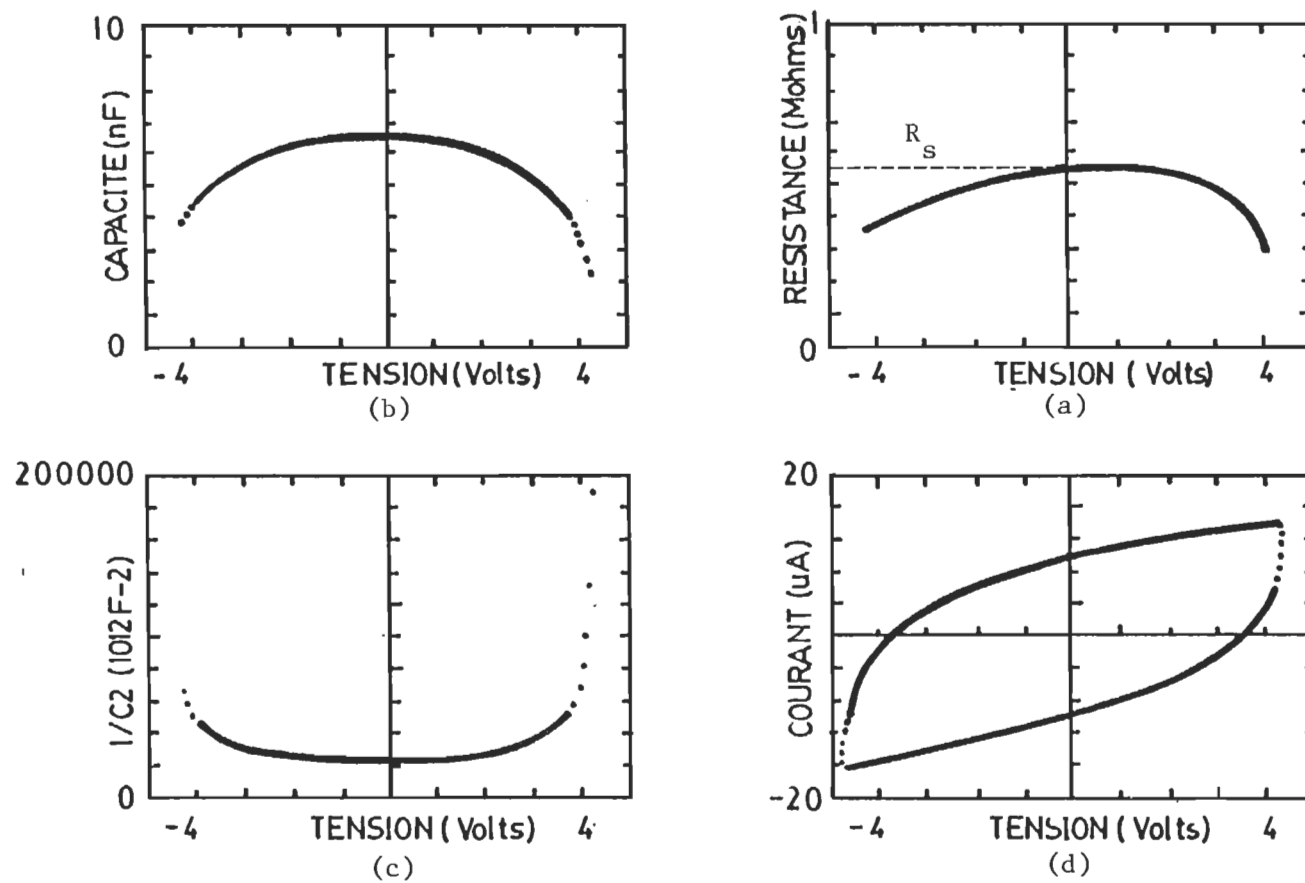


Figure 4. Courbes de résistance (a) et de capacitance (b et c) déduites de la caractéristique I-V (d) à 100 Hz d'une pile de Chl a.

A haute fréquence, 100 Hz, les valeurs constantes de la capacité et de la résistance en fonction de la tension (fig. 4a et 4b) indiquent qu'il s'agit de mesures relatives à la capacité et à la résistance de l'ensemble ou "bulk". Cette dernière appelée aussi résistance en série, R_s , apparaît sur la fig. 4a où sa valeur est:

$$R_s \approx 550 \text{ k}\Omega$$

A basse fréquence, 0.01 Hz ou 0.005 Hz, les mesures capacitives définissent essentiellement la zone d'espace de charge.

B) Objectifs du travail

Les expériences relatives aux mesures photovoltaïques et capacitives indiquent une faible efficacité de conversion énergétique. Elles révèlent en outre certains importants paramètres qui, en raison de leur comportement néfaste, deviennent prohibitifs pour une pile:

- (1) la faiblesse du facteur de forme ou "fill factor" qui est de 0.18 à 0.25 comparativement à 0.8 pour les piles commerciales (Green et Blakers, 1985);

(ii) les grandes valeurs de la résistance interne (R_{in}) et en série (R_s) 27 à 56 M Ω et 550 k Ω , respectivement, limitent le courant des piles de Chl a (Jones et al., 1980), car les valeurs résistives habituelles des cellules solaires sont de l'ordre de quelques dixièmes de ohm (Sze, 1969).

Les effets combinés de ces deux paramètres suffisent-ils à eux seuls à expliquer la faiblesse de l'efficacité?

Il serait commode, dans la recherche des facteurs de la faiblesse de l'efficacité, d'analyser le transport des charges dans la Chl a et ce, de leur création jusqu'à la collection afin d'étudier les facteurs limitatifs. Cependant, on peut convenablement attribuer la faible efficacité de nos piles à certaines propriétés spécifiques qui caractérisent notre photoconducteur (la Chl a). Les raisons possibles peuvent être dues à la faiblesse de:

(i) la photogénération: ce qui sous entend un faible rendement quantique de photoproduction des charges par la Chl a et ce, dès absorption de la lumière;

(ii) la photoconduction: en effet, une éventuelle faiblesse de certains paramètres photoélectriques reliés au transport des charges limitera les performances de la Chl a, comme paramètres il y a entre autres:

- (a) la mobilité, μ , des porteurs: ce qui donne une indication de leur vitesse de déplacement dans le pigment;
- (b) le temps de vie, τ , des porteurs de charge: c'est la durée d'un porteur dans le pigment avant d'être perdu par recombinaison ou piègeage;
- (c) les longueurs de diffusion et de dérive (drift length) des porteurs de charge qui représentent leur déplacement durant leur durée de vie dans le bulk et dans la zone d'espace de charge, respectivement.

Pour l'étude de ces paramètres, la photoconductivité transitoire en mode d'intégration de la charge, de par sa simplicité en montage électronique, s'y prête bien.

Note: hormis les raisons citées ci-dessus, la non-ohmicité de la jonction Ag/Chl a joue le rôle d'une résistance série pour les photopiles dont l'étude serait souhaitable.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ TRANSITOIRE

La technique de photoconductivité transitoire consiste en la mesure de la réponse en courant ou de la charge intégrée suite à une impulsion lumineuse. La méthode de détermination du temps de transit sera abordée dans le présent chapitre et subséquemment les paramètres de transport et de piégeage dans le semi-conducteur.

A) Approche théorique

Dans la présente section, nous nous intéressons à l'aspect théorique en déterminant les équations qui décrivent les déplacements des porteurs de charge dans la Chl a, ainsi que leur recombinaison. Certaines conditions nécessaires à la formulation théorique seront traitées dans la section suivante.

1) Principe de la photoconductivité transitoire

La figure 5 illustre le dispositif permettant de décrire la technique de la photoconduction transitoire. En effet, la cellule est constituée d'une couche épaisse du pigment déposée entre deux électrodes semi-transparentes. De brèves impulsions lumineuses, à une longueur d'onde qui est très fortement absorbée par le pigment, arrivent sur l'électrode #1, (voir fig. 5). Les charges sont créées très proche de cette électrode et se déplacent sous l'effet du champ électrique, E_A . Avec l'électrode #2 négativement polarisée par une tension appliquée V_a , ce sont les trous qui s'y dirigent où ils seront collectés, en inversant les polarités seuls les électrons se déplacent pour être collectés.

Le déplacement des charges induit une variation des charges sur les électrodes et la charge résultante est visionnée à l'oscilloscope.

2) Réponse transitoire

Nous ferons certaines approximations ou hypothèses préliminaires à l'analyse mathématique, ce qui nous permettra d'obtenir des solutions simples:

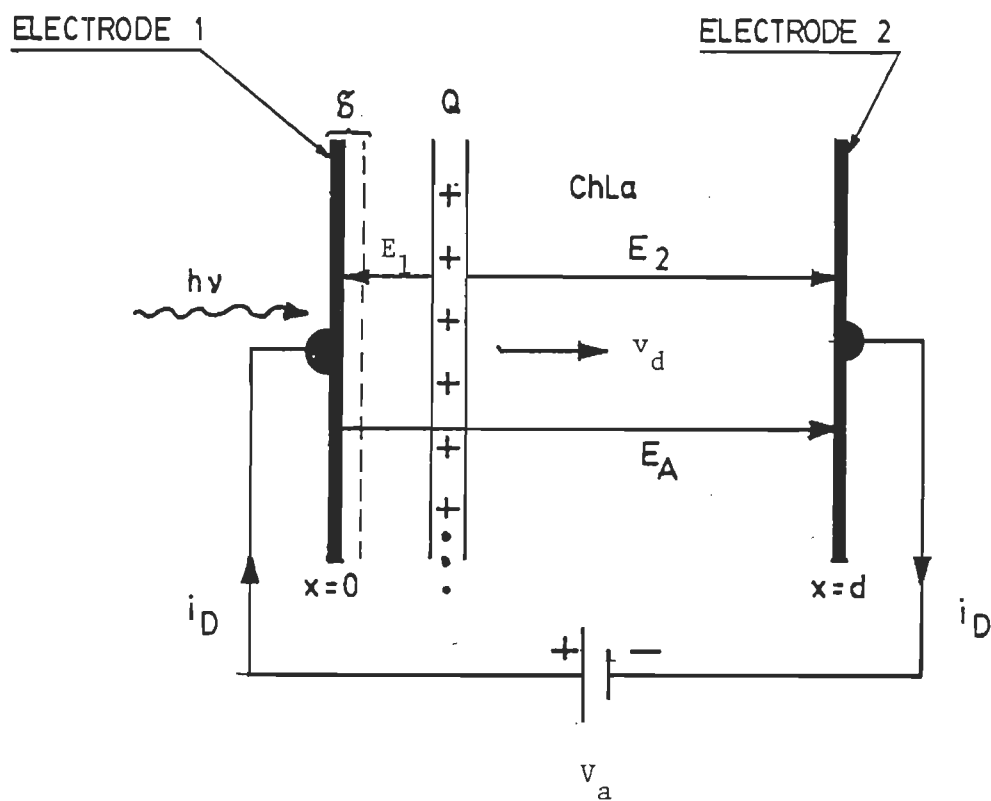


Figure 5. Courant de déplacement associé à la dérive des charges Q dans le pigment.

E_1 et E_2 : champs électriques induits dans le pigment
 E_A : champ électrique appliqué
 v_d : vitesse de dérive des porteurs
 i_D : courant de dérive
 δ : région d'absorption

- (i) une géométrie unidimensionnelle est assumée pour le déplacement des charges;
- (ii) la composante de diffusion du courant est négligée;
- (iii) une répartition uniforme du champ électrique dans le matériau est considérée;
- (iv) la région d'absorption, δ , est très petite par rapport à l'épaisseur du pigment d ;
- (v) la distribution de la densité des pièges ou des trappes est uniforme dans le volume du matériau.
- (vi) la vitesse de dérive, v_d , des porteurs est constante.

Soit n_0 le nombre de porteurs de charge produit par l'illumination et ayant échappé à la recombinaison entre $x = 0$ et $x = \delta$ (fig. 5). En vertu du théorème de Ramo (1939), un porteur parcourant la distance dx dans le pigment, induit une charge dq sur les électrodes donnée par

$$dq = q \frac{dx}{d} \quad (5)$$

où d représente l'épaisseur du pigment et q la charge d'un électron. Le déplacement de n porteurs de charge induira donc une charge dQ sur les électrodes

$$dQ = nq \frac{dx}{d} \quad (6)$$

Si les pièges sont uniformément distribués dans le pigment, donnant un temps moyen, τ , avant qu'un porteur ne soit piégé, alors en prenant n_0 porteurs créés à l'instant $t = 0$, i.e. $x = \delta$ (proche de l'électrode), on aura n porteurs libres à un instant ultérieur t (Westgate et Warfield, 1967; Cox et Knight, 1974), et

$$n = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (7)$$

où

$$dQ = nq \frac{dx}{d} = n_0 \exp(-t/\tau) q \frac{dx}{d} \quad (8)$$

$$\text{mais} \quad dx = v \, dt \quad (9)$$

où v_d est la vitesse de dérive des porteurs, il vient alors:

$$dQ = n_0 q \exp(-t/\tau) \frac{v_d}{d} dt \quad (10)$$

$$\text{où} \quad \frac{d}{v_d} = t_{tr}$$

t_{tr} étant le temps de transit ou temps mis par les porteurs pour traverser le pigment d'épaisseur d .

En intégrant l'équation 10, on obtient

$$Q(t) = \int_0^t \frac{n_0 q}{t_{tr}} \exp(-t/\tau) dt \quad (11)$$

$$Q(t) = \frac{n_o q \tau}{t_{tr}} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (12)$$

$Q(t)$ représente la variation de la charge en fonction du temps suite à une impulsion lumineuse sur le pigment.

3) Analyse de la réponse transitoire

Dépendamment du dispositif électronique utilisé, cette réponse transitoire peut être obtenue comme:

- (i) réponse en courant: ceci en utilisant un dérivateur ou en supposant une constante de temps, RC , du système de détection très inférieure au temps de transit, ($RC \ll t_{tr}$) (Scharfe, 1970);
- (ii) réponse intégrée de la charge: en utilisant un intégrateur ou en prenant une constante de temps du système de détection, RC , très supérieure au temps de transit, ($RC \gg t_{tr}$) (Paï, 1970).

a) Réponse en courant

La figure 5 indique les champs électriques internes E_1 et E_2 qui sont induits par l'excès des porteurs photocréés.

En se basant sur les lois électrostatiques, on les détermine (Spear, 1969) par les expressions ci-dessous:

$$E_1(x) = \frac{Q}{\epsilon A} \left(1 - \frac{x}{d}\right) + E_A \quad (13)$$

$$E_2(x) = \frac{Q}{\epsilon A} \frac{x}{d} + E_A \quad (14)$$

où E_A est le champ électrique externe appliqué, Q , la charge totale créée près de l'électrode #1, ϵ désigne la constante diélectrique du pigment et A est l'aire illuminée.

Si l'on choisit une résistance R très faible (fig. 6a) telle que la constante de temps RC (C étant la capacité de l'échantillon) soit très inférieure au temps de transit, on réalise un dérivateur qui se prête bien à la mesure de la réponse en courant $I(t)$. Celle-ci peut être calculée de l'équation (6) car

$$I(t) = \frac{d}{dt} (\text{charge})$$

comme le déplacement de n_0 porteurs d'une distance x induit une charge $n_0 q \frac{x}{d}$, on aura:

$$I(t) = \frac{d}{dt} \left(n_0 q \frac{x}{d} \right) = \frac{n_0 q}{d} \frac{dx}{dt} \quad (15)$$

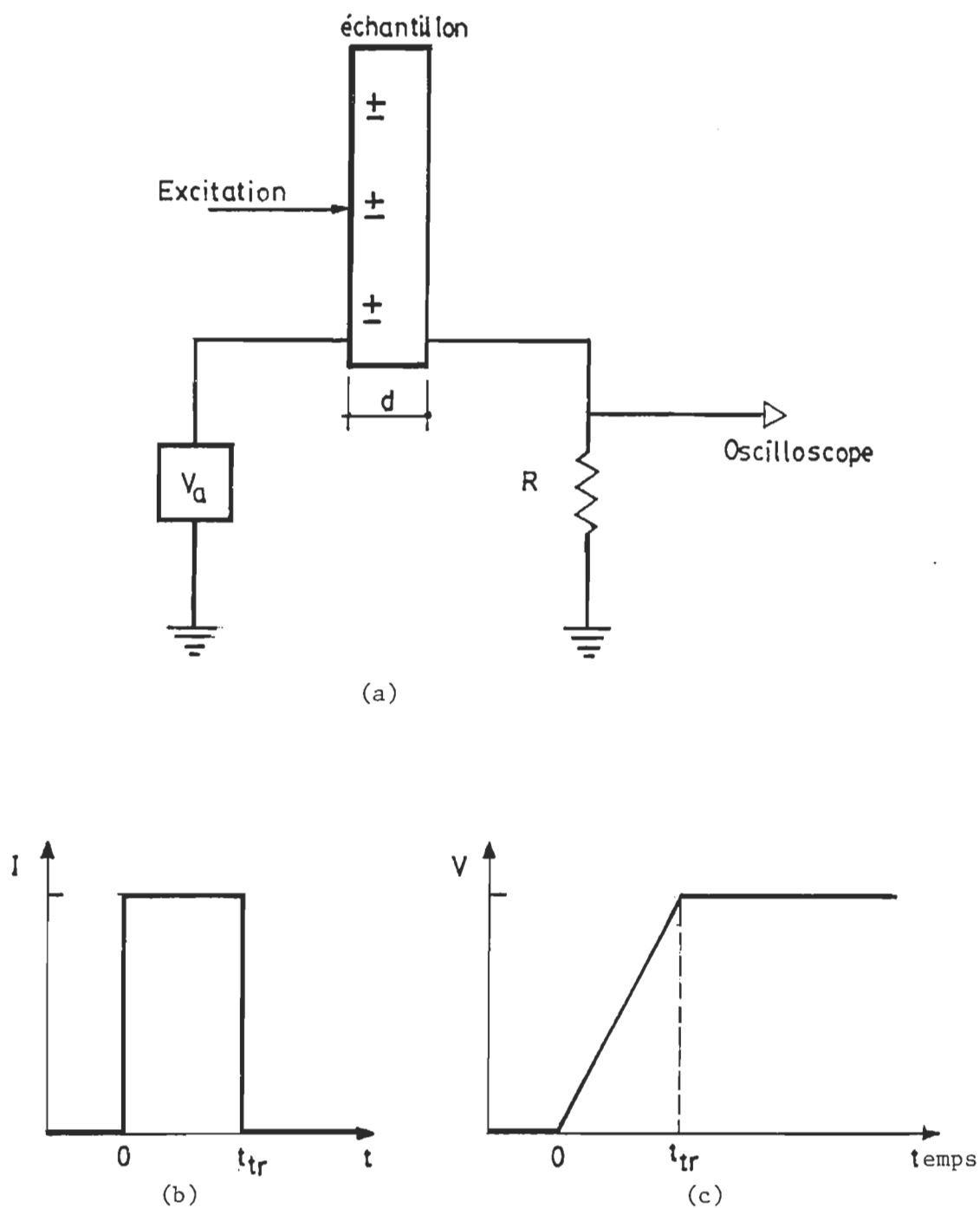


Figure 6. Illustration du circuit de base (a) et de la réponse en courant (b) et en tension (c) en photoconductivité transitoire.

en supposant que la totalité des charges créées est collectée, i.e., $\tau \gg t_{tr}$, l'équation 12 devient:

$$Q = n_o q$$

et de l'équation 15, il vient

$$I(t) = \frac{d}{dt} \left(Q \frac{x}{d} \right)$$

$$\text{soit} \quad I(t) = \frac{Q}{d} \frac{dx}{dt} \quad (16)$$

où

$$\frac{dx}{dt} = v_d \text{ est la vitesse de dérive des porteurs.}$$

En tenant compte du fait que n_o est le nombre de porteurs créés à l'excitation, la charge correspondante est $Q = n_o q$ et de l'équation 16 on aura:

$$I(t) = \frac{n_o q v_d}{d} = \frac{Q}{t_{tr}} \quad \text{pour } t \leq t_{tr} \quad (17)$$

$$I(t) = 0 \quad \text{pour } t \geq t_{tr} \quad (18)$$

où $t_{tr} = \frac{d}{v_d}$ est le temps mis par la charge injectée pour traverser le pigment.

La figure 6b indique la réponse en courant mesurée en fonction du temps. On y constate que la valeur du courant est constante (conformément à l'équation 17) jusqu'au temps de transit où elle s'annule indiquant ainsi la fin du transit des porteurs (équation 18).

b) Réponse intégrée du signal

En choisissant une résistance R (figure 6a) suffisamment grande pour obtenir une constante de temps $RC \gg t_{tr}$ on réalise un intégrateur.

La tension $V(t)$ ainsi mesurée aux bornes de R , représente aussi la charge $Q(t)$ à une constante C près, car:

$$V(t) = \frac{Q(t)}{C} \quad (19)$$

en considérant que la totalité des porteurs de charge est collectée, la réponse intégrée de la charge devient

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^t I(t) dt = \int_0^t \frac{n_o q v_d}{d} dt \quad t \leq t_{tr} \\ Q(t) &= \int_0^{t_{tr}} \frac{n_o q v_d}{d} dt \quad t \geq t_{tr} \end{aligned} \quad (20)$$

soit

$$\begin{aligned} Q(t) &= \frac{n_o q v_d}{d} t = \frac{Q}{t_{tr}} t & t \leq t_{tr} \\ Q(t) &= n_o q = Q & t \geq t_{tr} \end{aligned} \quad (21)$$

La tension mesurée est donc:

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{n_o q}{C t_{tr}} t & t \leq t_{tr} \\ V(t) &= \frac{n_o q}{C} & t \geq t_{tr} \end{aligned} \quad (22)$$

La figure 6c illustre cette variation de la tension, on constate que la tension augmente linéairement, comme l'atteste l'équation 22, jusqu'à la fin du transit des porteurs de charge où a lieu le changement de pente. La valeur constante de la tension permet de calculer les porteurs de charge générés et le temps de transit ainsi déterminé graphiquement permet d'évaluer certains paramètres (mobilité et durée de vie) reliés au transport des charges.

Toutefois, il est à noter que ces figures sont tracées pour des conditions idéales (absence de pièges, de recombinaison,...), cependant lorsqu'apparaissent des phénomènes de piégeage ou de recombinaison (ce qui est le cas réel) les réponses en courant et en charge intégrée deviennent plus complexes.

4) Mesures des paramètres

a) Mobilité de dérive, μ , des porteurs

La connaissance du temps de transit, décrit précédemment, nous permet de déduire la mobilité des porteurs de charge.

Le temps de transit, t_{tr} , se définissant comme le temps mis par les électrons ou les trous pour traverser le pigment d'épaisseur d , on a la relation suivante:

$$d = v_d t_{tr}$$

et la vitesse de déplacement des porteurs, v_d , est exprimée par

$$v_d = \mu E_A \quad (23)$$

En remplaçant E_A par $\frac{V_a}{d}$ et v_d par $\frac{d}{t_{tr}}$, on peut exprimer l'équation 23 par:

$$\frac{d}{t_{tr}} = \frac{\mu V_a}{d}$$

$$\text{d'où} \quad \mu = \frac{d^2}{V_a \cdot t_{tr}} \quad (24)$$

où V_a est le potentiel électrique appliqué.

b) Durée de vie, τ , des porteurs

Ce temps correspond à la durée des porteurs dans le pigment avant d'être recombinaisonnés ou piégés.

Il est déterminé sous un champ faible, correspondant au cas où le temps de transit est supérieur à la durée de vie ($t_{tr} > \tau$).

En utilisant ainsi l'équation (12), c'est-à-dire

$$Q(t) = \frac{n_o q \tau}{t_{tr}} (1 - \exp(-t/\tau))$$

on choisit ainsi trois instants: t_1 , t_2 et t_3 espacés également et soient Q_1 , Q_2 et Q_3 les charges correspondantes déterminées graphiquement, la durée de vie peut être ainsi déduite selon la relation ci-dessous (Michel, 1961):

$$\frac{Q_3 - Q_2}{Q_2 - Q_1} = \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau}\right) \quad (25)$$

et
$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2$$

d'où
$$\tau = \frac{t_1 - t_2}{\ln \left(\frac{Q_3 - Q_2}{Q_2 - Q_1} \right)}$$

c) Rendement quantique, η

Il est déterminé par le rapport des porteurs de charges collectées sur le nombre de photons, N_{ph} , absorbés. Ce rendement quantique est apparent, compte tenu de la perte des porteurs, par piégeage dans le pigment. Ainsi selon l'équation (12)

$$Q(t) = \frac{n_o q \tau}{t_{tr}} (1 - \exp(-t/\tau))$$

pour un champ électrique E_a constant et à $t = t_{tr} (= \frac{d}{\mu E_a})$ la charge Q ne dépend que de E_a .

Il vient alors

$$Q(E_a) = \frac{n_o q \mu \tau E_a}{d} (1 - \exp(-\frac{d}{\mu \tau E_a})) \quad (26)$$

d'où
$$\eta(E_a) = \frac{Q(E_a)/q}{N_{ph}} = \frac{n_o \mu \tau E_a}{d N_{ph}} (1 - \exp(-\frac{d}{\mu \tau E_a})) \quad (27)$$

Analysons maintenant les deux cas limites.

Cas 1

Si $d \gg \mu \tau E_a$, i.e. la distance parcourue par les porteurs sous l'influence d'un champ électrique faible est petite par rapport à l'épaisseur et l'équation (27), où le terme exponentiel est négligeable par rapport à l'unité, devient:

$$\eta(E_a) = \frac{n_o \mu \tau E_a}{d N_{ph}} \quad (28)$$

en considérant que chaque photon génère une paire d'électron-trou, le rendement quantique devient

$$\eta(E_a) = \frac{\mu \tau E_a}{d} \ll 1$$

très faible devant l'unité, pour des champs électriques faibles.

Cas 2

Si $d \ll \mu \tau E_a$, la totalité des charges générées peut être collectée dû au fait que le champ électrique est intense, le rendement quantique selon l'équation (27) devient ainsi

$$\eta(E_a) \approx \frac{n_o}{N_{ph}} \quad (29)$$

chaque photon créant une paire électron-trou, il vient:

$$\eta(E) \approx 1$$

5) Autre approche: modèle du transport dispersif

Les travaux de Mott et Davis (1979) effectués sur certains matériaux amorphes (à basse température) ont permis de mettre en évidence le transport dispersif; et ce lors des expériences de temps de vol (Time of flight). Comme l'indique la fig. 7, la réponse transitoire en courant s'écarte sensiblement de la forme rectangulaire et il devient plus difficile d'identifier le temps de transit t_{tr} . Cependant, une représentation graphique de $\log I$ en fonction de $\log t$ permet dans beaucoup de cas de trouver le point de coupure correspondant à t_{tr} (fig. 7). Cette dispersion du paquet de porteurs s'identifie à un nouveau phénomène de transport qualifié de dispersif ou non gaussien. L'analyse de la réponse transitoire sur une large gamme de température a été faite par Scher et Montroll (1975).

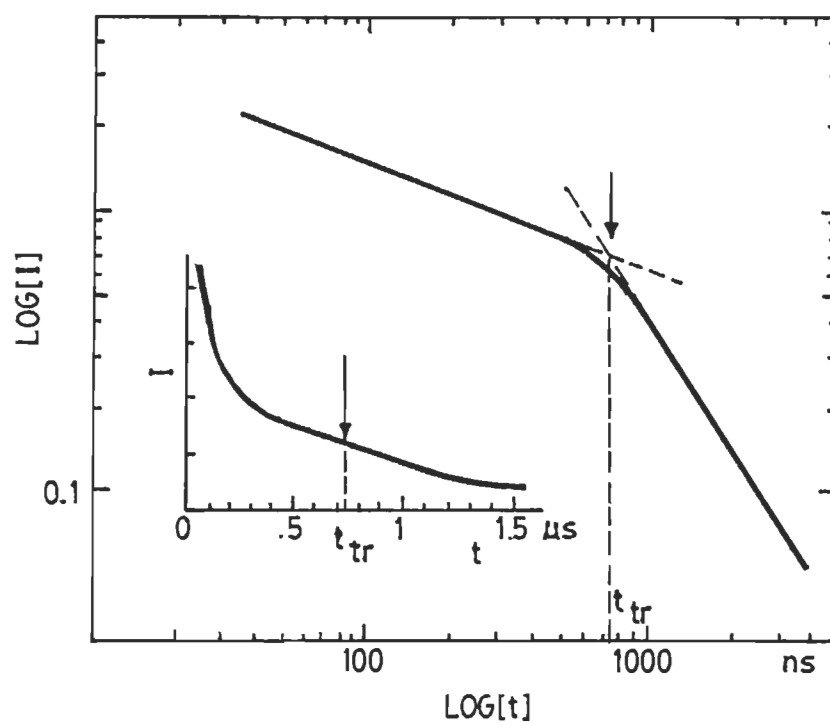


Figure 7. Réponse en courant sous un modèle de transport dispersif (d'après Scher et Montroll).

La théorie de Scher et Montroll est formulée en terme de modèle pour lequel le transport se fait par sauts entre les états localisés. La distribution des temps de saut est tellement large que le maximum de la concentration des porteurs reste près de la région de génération. De ce fait, le courant transitoire représente la dépendance en temps de l'arrivée des premiers porteurs du paquet de la distribution. Résumons les principaux résultats sur la théorie du transport dispersif obtenus non seulement par Scher et Montroll mais aussi par Pfister et Scher (1978), Street (1983, 1985), Kasap et Juhasz (1985).

La probabilité $P_r(t)$ qu'un porteur qui à un temps $t = 0$ se trouve dans un site donné, saute au site voisin est égale en fonction du temps t à

$$P_r(t) = t^{-(1 + \alpha)} \quad (30)$$

où $0 < \alpha < 1$ est un paramètre dépendant de la distance du saut, de son énergie et de l'extension spatiale de l'état localisé.

Cette faible dépendance en temps de la probabilité $P_r(t)$ contraste avec une probabilité gaussienne $\exp(-t/\tau)$ qui décroît rapidement avec le temps et conduit à une dépendance au courant de la forme:

$$I(t) \sim t^{-(1-\alpha)} \quad t < t_{tr} \quad (31)$$

$$I(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \quad t > t_{tr} \quad (32)$$

où t_{tr} est le temps de transit des porteurs situés au front du paquet.

Il est ainsi perceptible que $\log I$ en fonction de $\log t$ implique la démarcation à $t = t_{tr}$. Ceci permet d'évaluer la mobilité de dérive, μ , en utilisant l'équation conventionnelle (équation 24).

Certaines expériences effectuées sur le sélénium amorphe indiquent une dépendance de la mobilité en fonction de l'épaisseur et du champ électrique (Scher et Montroll, 1975). Pour cette raison, la mobilité est appelée plutôt Mobilité effective (μ^*).

B) Approche expérimentale

Pour effectuer des expériences en photoconductivité transitoire, certaines techniques expérimentales sont requises. Nous les abordons dans les sections suivantes. De même seront analysés les différents éléments constituant le diagramme schématique de la figure 8. A savoir: la source d'excitation, l'échantillon et le système de mesure.

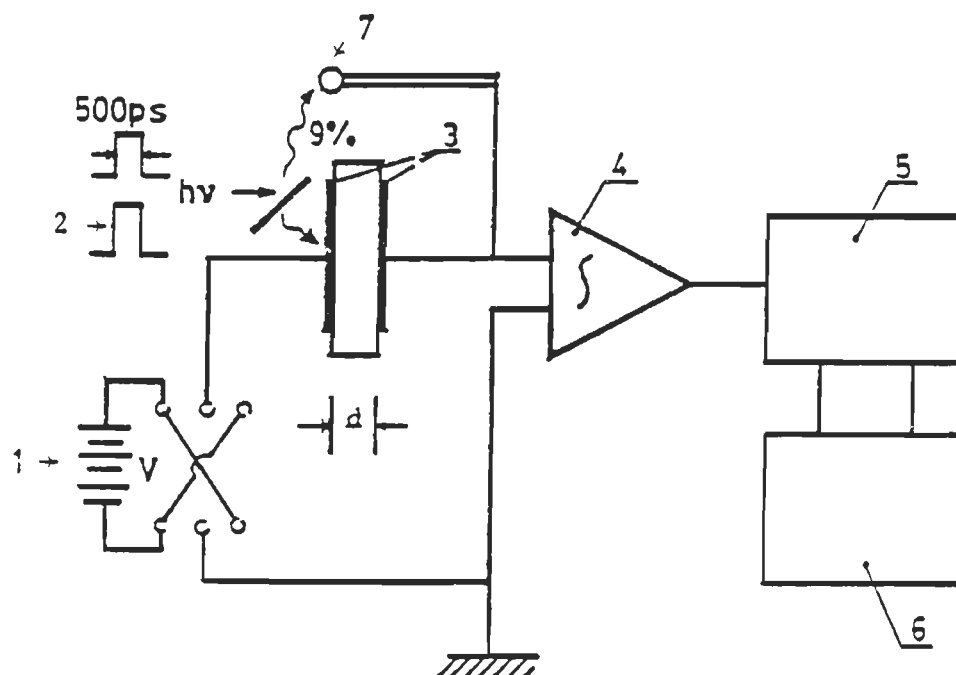


Figure 8. Diagramme schématique du montage expérimental

- 1: source de tension
- 2: source d'excitation (impulsions lumineuses de courtes durées)
- 3: électrodes de la cellule de Chl a
- 4: intégrateur à $RC = 22 \text{ M}\Omega \times 49 \text{ nF} \approx 1 \text{ s}$
- 5: oscilloscope
- 6: enregistreur X-Y
- 7: photodiode

1) Sources d'excitation

Il existe un grand nombre de sources d'excitation pour générer un excès de porteurs dans un échantillon (faisceau à électrons, particules α ou β à haute énergie,...). Seulement, pour être efficaces, elles doivent répondre à un certain nombre d'exigences.

Les sources lumineuses ou optiques sont les plus communes. Du point de vue expérimental, il s'agit de trouver une source lumineuse intense de courte durée d'excitation ($t_{\text{ex}} \ll t_{\text{tr}}$) et qui possède la gamme spectrale requise.

Pour nos expériences, nous utilisons des impulsions laser d'ultra-courtes durées, 500 ps environ, provenant d'une pompe à laser, LN 1000 de PHOTOCHEMICAL RESEARCH ASSOCIATES (PRA), couplée à un Laser au colorant LN 102 dont la longueur d'onde est fixée (entre 357 et 990 nm). Le colorant 2A750 dont l'énergie maximale émise est à 750 nm est utilisé pour nos expériences, car la nécessité d'avoir une région d'absorption très proche de l'électrode nous impose le choix d'une longueur d'onde où le coefficient d'absorption α de la Chl a est maximale. Cette longueur d'onde est 745 nm et le coefficient d'absorption correspondant est $\alpha = 2.3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Tang et Albrecht, 1975) donnant ainsi une région d'absorption de 800 Å inférieure à l'épaisseur de la Chl a (2 000 à 4 000 Å).

2) Échantillon

a) Nature et contacts des échantillons

Lorsqu'on applique un potentiel V_a aux bornes des électrodes de l'échantillon, le courant continu doit être faible pour minimiser le bruit. La résistivité relativement élevée du matériel étudié, la Chl a, est compatible avec un faible bruit.

On peut ainsi utiliser des échantillons avec contacts ohmiques pour favoriser une uniformité du champ électrique dans le pigment lorsqu'une tension continue est appliquée mais cela contribue à injecter dans le pigment des porteurs (non désirables). D'autre part, l'utilisation des contacts bloquants permet de minimiser l'injection des porteurs supplémentaires autres que ceux photoexcités (Pař, 1976). Cependant, le champ électrique est non uniforme dans le matériau.

Pour ces raisons, il est préférable d'utiliser des contacts bloquants et une impulsion de tension de polarisation sur l'échantillon pour, d'une part, éviter toute distorsion de la réponse du signal et, d'autre part, maintenir le champ

électrique constant. En effet l'application d'une impulsion de tension (juste avant l'impulsion lumineuse) permet une chute de potentiel constant sur le matériau d'abord, et ce, durant le temps de relaxation diélectrique qui doit être supérieur au temps de transit (Spear et Mort, 1963). En absence d'une source de tension impulsionnelle, nous avons effectué nos expériences sur les deux types de contacts: Al-Chl a-Al (bloquants) et Ag/Chl a/Ag (ohmiques).

b) Préparation des échantillons

L'électrode d'aluminium (ou d'argent) semi-transparente est une couche évaporée sous un vide assez poussé (10^{-6} Torr) sur une lamelle de microscope en verre, celle-ci étant préalablement bien nettoyée. La transparence de l'électrode est mesurée avec un radiomètre "Power meter" de United Detector Technology (modèle 21A) et varie entre 20 à 40%. Aucune méthode n'est utilisée pour empêcher l'oxydation du métal. Une technique de déposition appropriée de la Chl a sur cette électrode est par la suite utilisée. En effet, la Chl a sous forme de films microcristallins possède une organisation particulière où les molécules sont reliées entre elles par l'intermédiaire de molécules d'eau. Cette forme de Chl a révèle une bande maximale d'absorption centrée à 745 nm, ce qui

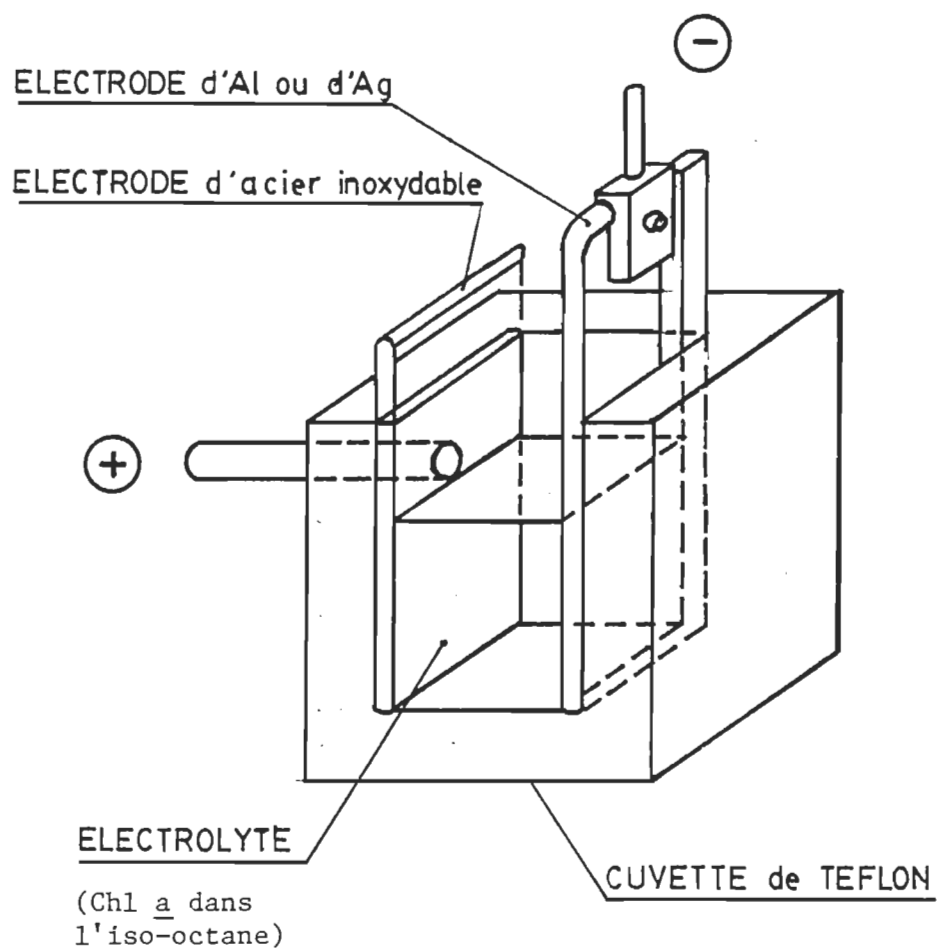


Figure 9. Dispositif servant à l'électrodéposition de la Chl a sur une électrode d'argent ou d'aluminium.

diffère considérablement des spectres de la Chl a monomérique ($\lambda = 660$ nm). En outre étant chargée positivement la Chl a microcristalline peut être électrodéposée (Tang et Albrecht, 1974); technique que nous avons adoptée pour sa déposition sur les électrodes.

La solution microcristalline de Chl a est préparée en sonicant durant 30 minutes, 5 mg de Chl a (SIGMA) dans 25 ml d'iso-octane distillé. La solution de suspension obtenue est mise entre deux électrodes parallèles séparées de 3.0 mm d'épaisseur (fig. 9). L'électrode semi-transparente forme la cathode dans la cellule d'électrodéposition, l'anode est une barre d'acier.

Afin d'électrodéposer la Chl a microcristalline, on applique un champ électrique de 2 à 3 kV/cm durant 15 min. La Chl a microcristalline (distincte des monomères en solution) est ainsi sélectivement électrodéposée sur la cathode et forme une couche uniforme.

La figure 10 indique les spectres d'absorption (mesurés par le système PERKIN-ELMER 553 UV/VIS Spectrophotometer) de la chlorophylle a microcristalline en solution et électrodéposée sur l'électrode semi-transparente. On remarque que l'absorbance à 745 nm est plus grande (rapport de 1 à 10) qu'à 660 nm, confirmant ainsi la nature microcristalline du matériau.

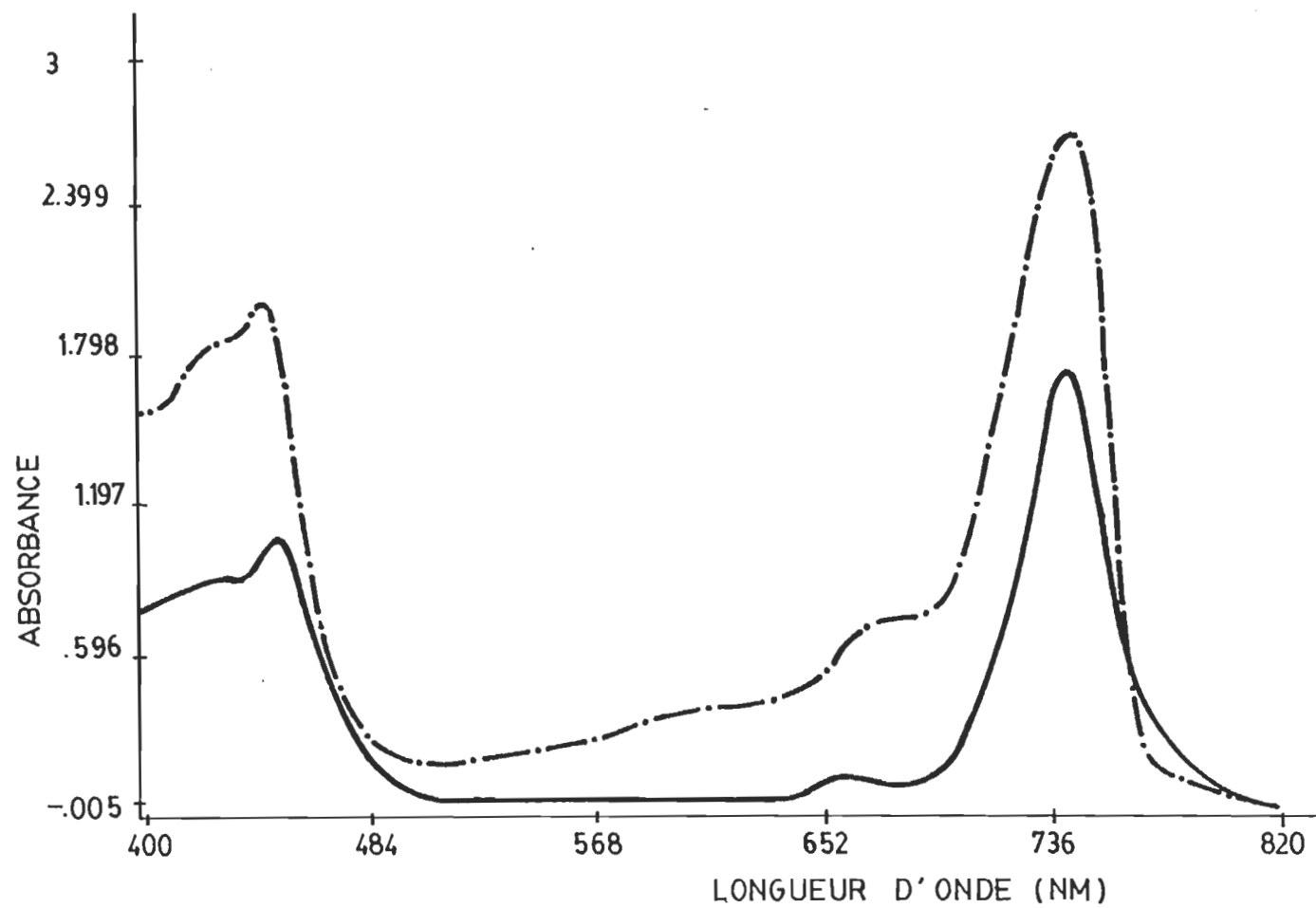


Figure 10. Spectre d'absorption de la Chl a microcristalline en solution (—) et électrodéposée sur l'aluminium (-.-.-).

c) Épaisseur et conductivité de la Chl a

On utilise la méthode de capacitance décrite dans le premier chapitre pour évaluer l'épaisseur totale du matériau, celle-ci dans une cellule se subdivise en deux zones:

- (i) une zone d'espace de charge située aux jonctions métal-Chl a dont la largeur, $W(V)$, est mesurée à basse fréquence (0.01 Hz ou 0.005 Hz) pour une tension de polarisation nulle, c'est-à-dire:

$$W(0) = \frac{\epsilon_r \epsilon_o A}{C(0)} \quad (33)$$

où $C(0)$ et $W(0)$ sont la capacité et la largeur de la zone d'espace de charge pour une tension de polarisation nulle.

- (ii) Une zone du matériau, "bulk", dont les caractéristiques géométriques ne varient pas avec le potentiel, cette zone est déterminée à haute fréquence (100 Hz) où la capacité est constante, on déduit ainsi l'épaisseur, d' , par la relation

$$d' = \frac{\epsilon_r \epsilon_o A}{C} \quad (34)$$

L'épaisseur totale de la Chl a est la somme de la largeur de la zone d'espace de charge et celle du "bulk"; soit

$$d = d' + W$$

En outre, on peut déduire la conductivité, σ_w , associée à la zone de charge d'espace par la relation

$$\sigma_w = \frac{1}{\rho} = \frac{W}{R A} \quad (35)$$

tandis que celle associée à la Chl a (bulk) est:

$$\sigma_{\text{Chl } \underline{a}} = \frac{1}{\rho_{\text{Chl } \underline{a}}} = \frac{d'}{R_s A} \quad (36)$$

où R_s , R sont la résistance de la Chl a (mesurée à 100 Hz) et de la zone d'espace de charge (mesurée à 0.01 Hz) respectivement.

Les équations 33 à 36 permettront d'évaluer les épaisseurs et la conductivité de la Chl a.

3) Système de mesure

Le système de mesure est constitué d'éléments décrits au-dessous :

(i) Source de tension

La source de tension (HEWLETT PACKARD 6116A) variable 0-100 V est utilisée pour maintenir le champ électrique désiré aux bornes de l'échantillon.

(ii) Photodiode

L'impulsion lumineuse provenant du laser passe à travers une lamelle transparente (91% de transparence). La fraction lumineuse réfléchie (9%) est mesurée par une photodiode de United Detector Technology (modèle 21A). Ceci permet d'évaluer le nombre de photons incidents au pigment.

(iii) Intégrateur

Un intégrateur ayant une résistance ($R = 22 \text{ M}\Omega$) et une capacité ($C = 49 \text{ nF}$) de rétroaction ($RC \approx 1 \text{ s}$) est réalisé pour

évaluer les charges photocréées; sa tension de sortie permet de calculer la variation de ces charges en fonction du temps.

(iv) Oscilloscope

Les signaux provenant de l'intégrateur sont observés sur un oscilloscope numérique (Philips PM 3315) à large bande passante (125 MHz) et qui est relié au déclenchement de l'impulsion lumineuse.

(v) Enregistreur X-Y

Les signaux observés à l'oscilloscope sont finalement tracés sur un enregistreur X-Y.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

On se propose de donner dans ce chapitre les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes de capacitance (pour l'évaluation de l'épaisseur et de la conductivité de la Chl a) et de photoconductivité transitoire.

A) Épaisseur et conductivité de la Chl a

Les équations 33 à 36 décrites précédemment ont permis de calculer l'épaisseur et la conductivité de la Chl a et de la zone d'espace de charge. La figure 11b illustre la variation (à 0.01 Hz) de la capacité en fonction de la tension appliquée sur une cellule Al-Chl a-Al (no 4). Pour une polarisation nulle, on y trouve $C(0) \approx 65$ nF et l'on déduit la largeur de la zone d'espace de charge par l'équation 33, soit:

$$W(0) = \frac{\epsilon_r \epsilon_o A}{C(0)}$$

où $\epsilon_r = 3.5$ (Diarra, 1988) et l'aire de l'électrode est $A = 0.5 \text{ cm}^2$,

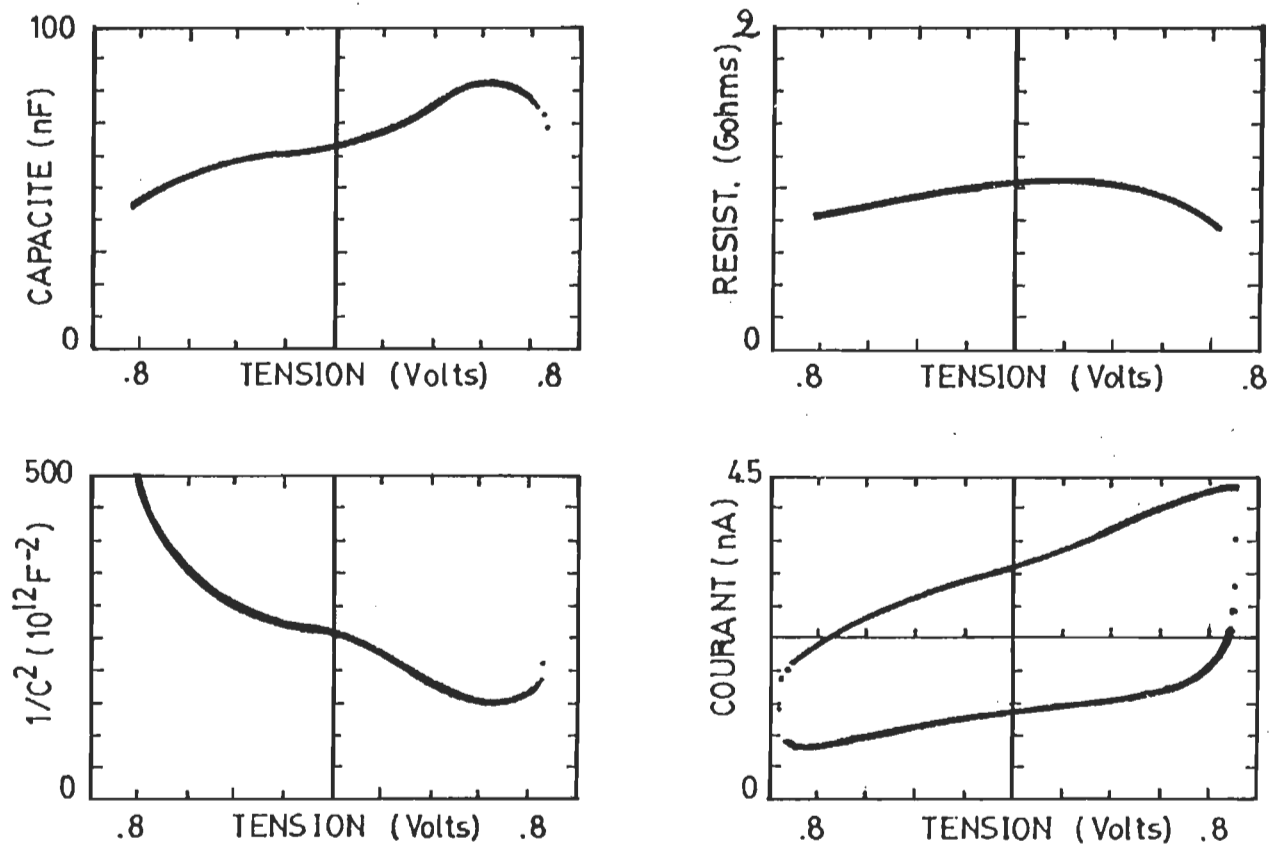


Figure 11. Caractéristiques de la zone de charge d'espace d'une cellule Al-Ch1 a-Al par la méthode de capacitance à 0.01 Hz.

il vient alors

$$W(0) = 238 \text{ \AA}^{\circ}$$

On évalue la conductivité associée à la zone de charge d'espace par l'équation 35, c'est-à-dire

$$\sigma_w = \frac{W}{R \cdot A}$$

la résistance R étant déterminée sur la figure 11a où $R \approx 1.3 \text{ G}\Omega$, on a

$$\sigma_w = 3.49 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

La figure 12 illustre les variations résistives et capacitives de la zone de neutralité électrique "bulk" en fonction de la tension. La valeur constante de la capacité, $C = 6.5 \text{ nF}$ obtenue sur la figure 12b permet de déduire l'épaisseur du "bulk" de Chl a telle qu'exprimée par l'équation 34, soit

$$\begin{aligned} d' &= \frac{\epsilon_r \epsilon_r A}{C} \\ &\approx 2400 \text{ \AA}^{\circ} \end{aligned}$$

Ainsi l'épaisseur totale, d, de la Chl a pour cet échantillon est

$$d = d' + W \approx 2640 \text{ \AA}^{\circ}$$

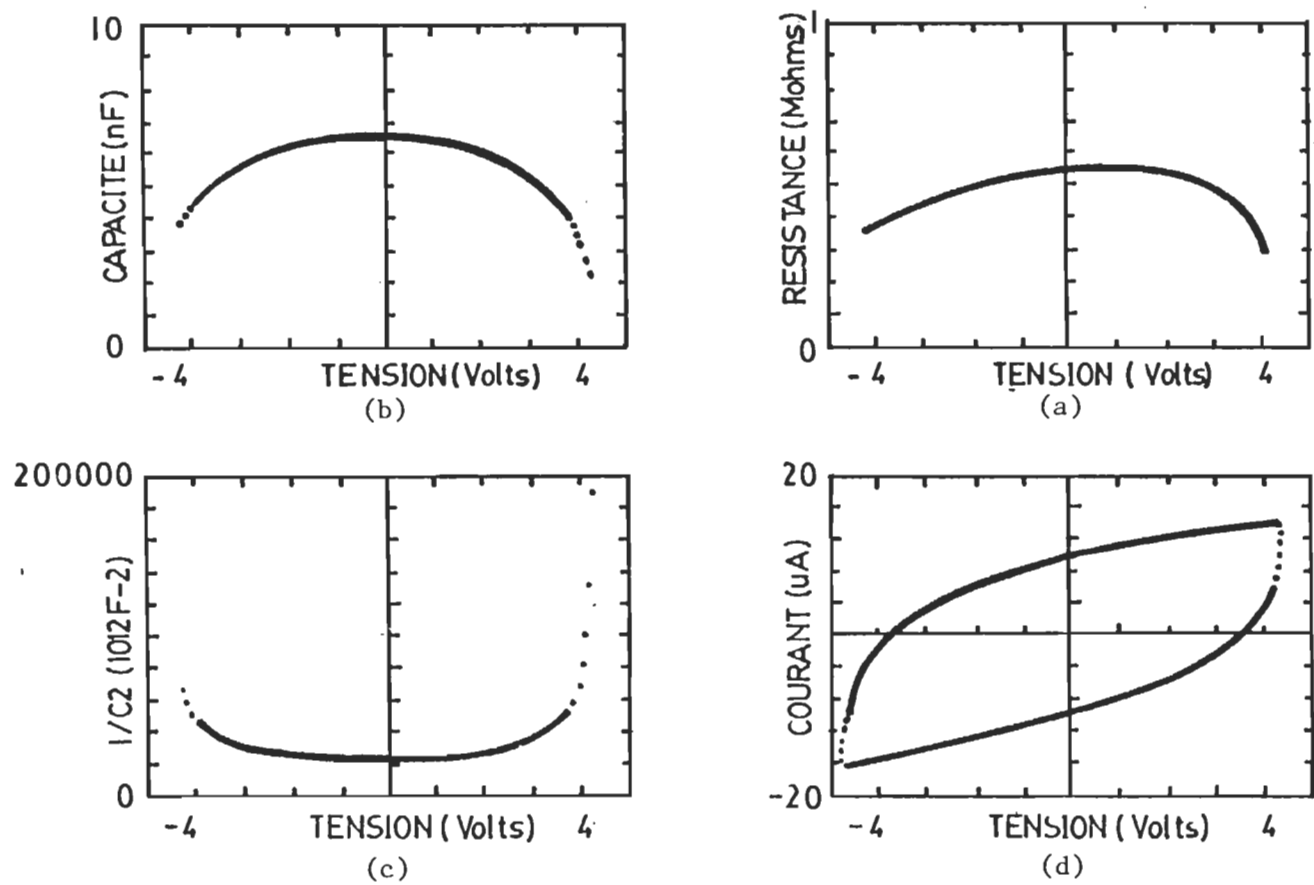


Figure 12. Mesure résistive (a) et capacitive (b et c) d'une cellule Al-Chl $\underline{a}$ -Al (#4) déduite de la caractéristique I-V à 100 Hz.

La conductivité du "bulk" de Chl a est déduite de la résistance $R_S = 540 \text{ k}\Omega$ (obtenue par la figure 12a) et est

$$\sigma_{\text{Chl } \underline{a}} = \frac{d'}{R_S A} = 8.8 \cdot 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Cette technique de capacitance nous a permis d'évaluer l'épaisseur et la conductivité de la Chl a pour différents échantillons. Le tableau 3 résume les valeurs de cinq de ces cellules qui seront utilisées pour les mesures de photoconductivité transitoire. On note que ces caractéristiques sont fiables et reproductibles car elles ne varient pas de plus d'un ordre de grandeur d'une cellule à l'autre.

B) Formes transitoires et temps de transit

Les mesures de photoconductivité ont été effectuées sur les différents échantillons, Al-Chl a-Al et Ag-Chl a-Ag, dont les épaisseurs sont connues.

La forme typique de la charge intégrée est indiquée sur la fig. 13b. Elle révèle deux temps: (i) la partie initiale entre $t = 0$ et $t_1 \approx 5 \text{ } \mu\text{s}$ correspond à la photogénération et au déplacement des trous et des électrons sous l'effet du champ électrique qui est intense proche de l'électrode illuminée (en fait dans la zone d'espace de

Tableau 3

Épaisseur et conductivité de la Chl a mesurées pour différentes cellules

Lamelle Paramètres	#1 Ag-Chl <u>a</u> -Ag	#2 Al-Chl <u>a</u> -Al	#3 Al-Chl <u>a</u> -Al	#4 Al-Chl <u>a</u> -Al	#5 Al-Chl <u>a</u> -Al
$W(0)$ (Å)	645 ± 129	458.50 ± 57.50	474 ± 43	215 ± 43	428.60 ± 145.00
σ_w ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$2.23 \pm 2.08 \cdot 10^{-15}$	$2.09 \pm 1.55 \cdot 10^{-15}$	$3.16 \pm 2.87 \cdot 10^{-15}$	$3.49 \pm 1.54 \cdot 10^{-15}$	$2.59 \pm 2.16 \cdot 10^{-15}$
d' (μm)	0.34 ± 0.00	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.028	0.24 ± 0.02	0.39 ± 0.03
$\sigma_{\text{Chl } \underline{a}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$1.55 \pm 0.17 \cdot 10^{-11}$	$8.92 \pm 0.30 \cdot 10^{-11}$	$9.50 \pm 1.70 \cdot 10^{-11}$	$8.80 \pm 0.80 \cdot 10^{-11}$	$4.98 \pm 1.52 \cdot 10^{-11}$
d (μm)	0.41 ± 0.00	0.17 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.43 ± 0.03

Remarques: 1) les mesures de $W(0)$ et σ_w sont effectuées à des fréquences ≤ 0.01 Hz.
 2) l'épaisseur, d' , et la conductivité, $\sigma_{\text{Chl } \underline{a}}$, de la Chl a sont déterminées à une fréquence de 100 Hz.

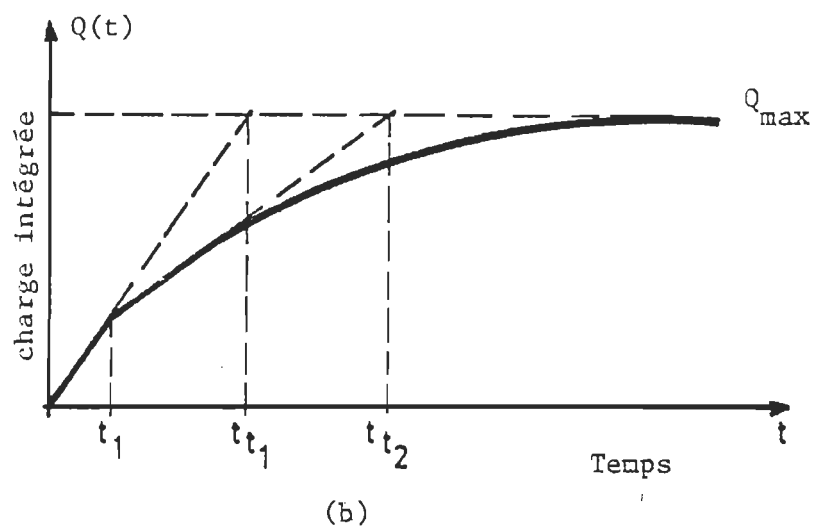
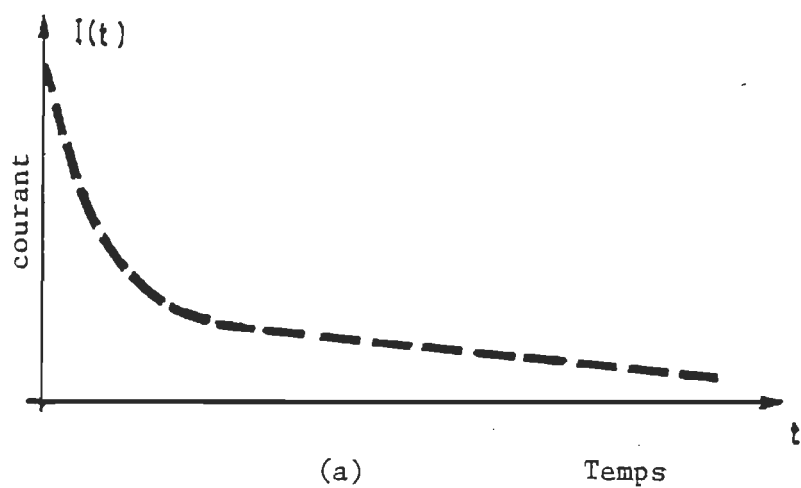


Figure 13. Formes transitoires du courant (a) et de la charge intégrée (b) suite à une impulsion lumineuse.

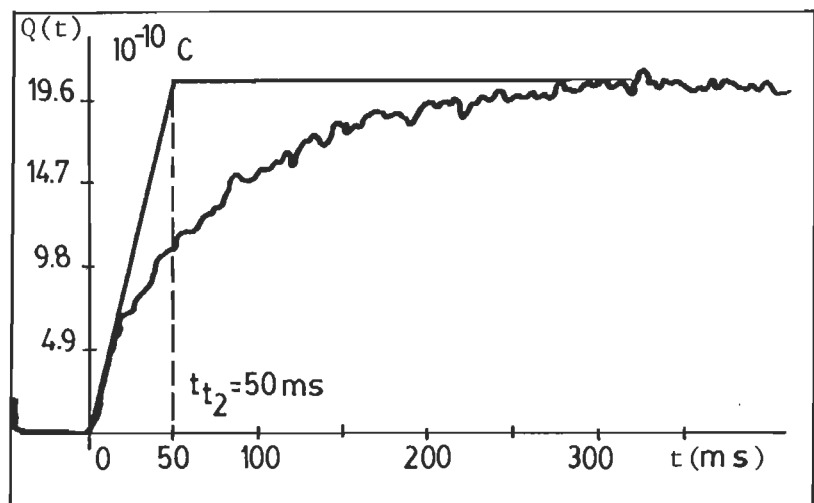
charge). (ii) Au delà de t_1 , la figure indique le déplacement très lent des trous, ce qui correspond à leur diffusion dans la région neutre de la Chl a ("bulk") où le champ électrique est faible.

Il apparaît ainsi difficile de définir un temps de transit, t_{tr} , unique, donc la nécessité d'étudier les deux temps, t_{t1} et t_{t2} , en fonction du champ électrique se révèle indispensable pour la détermination de la mobilité des porteurs.

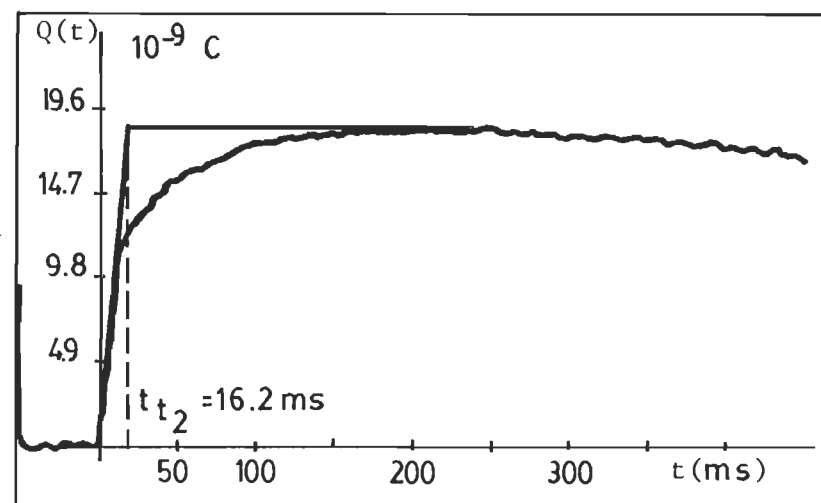
Nous définissons t_{t1} comme l'instant correspondant à l'intersection des tangentes initiales ($t = 0$) et finale ($Q = Q_{max}$) à la courbe de la réponse intégrée de la charge, il est représentatif du groupe de porteurs le plus rapide (Marshall et Owen, 1971); t_{t2} désigne quant à lui l'intersection de la pente à $t = t_1$ et la tangente à la courbe à $Q = Q_{max}$; et définit le déplacement, très lent, des porteurs dans la Chl a (5 à 30 ms).

La forme du courant transitoire apparaît à la fig. 13a où la forme exponentielle n'apparaît que partiellement, et cela probablement en raison de la nature dispersive du transport des porteurs dans le pigment.

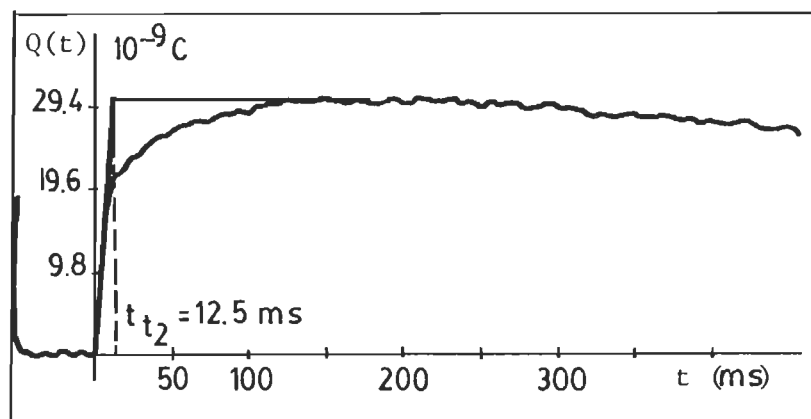
Nous utilisons la technique d'extrapolation des tangentes à la réponse intégrée du signal pour déterminer le temps de transit et cela à cause de la forme arrondie (fig. 14a) qui ne révèle plus de coupure nette que l'on devrait observer en l'absence d'effets de piégeage.



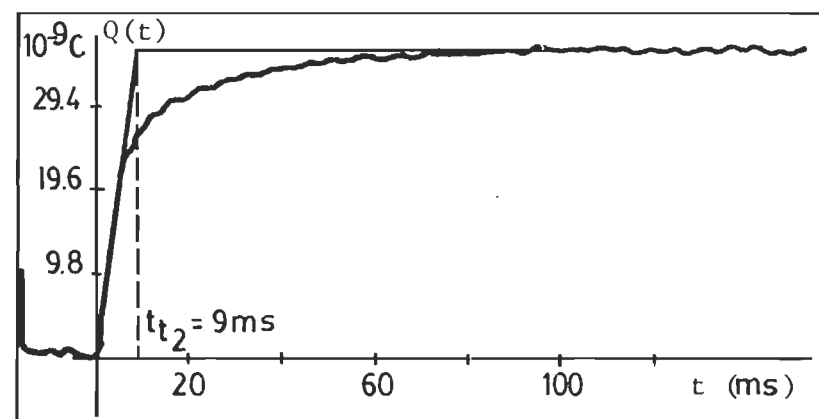
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 14. Réponse intégrée de la charge en fonction du temps pour une tension appliquée $V_a = 5$ V(a), 15 V(b), 20 V(c) et 25 V(d) sur la cellule Ag-Chl a-Ag (#1).

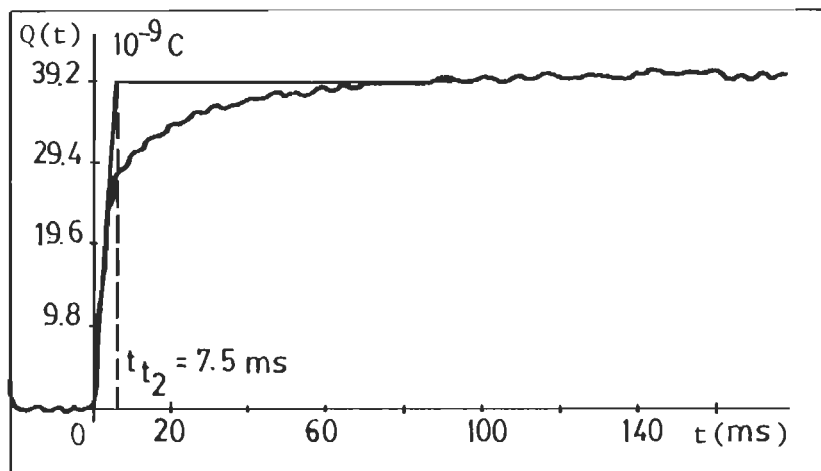
Cependant, la forme de la charge intégrée dépend du champ électrique appliqué:

- Pour de faibles champs électriques, beaucoup de porteurs (les trous) sont perdus au cours du transit. C'est ce qu'indiquent les formes arrondies où $Q_{\max}$ qui est la hauteur maximale de la charge intégrée (ou le nombre de porteurs collectés) est relativement faible. Toutefois lorsque le champ électrique augmente, le nombre de trous collectés devient de plus en plus élevé, tel qu'indiqué sur les figs 14 (b,c,d) et 15 (a,b,c,d).
- Pour des champs électriques élevés, la forme arrondie devient plus linéaire comme l'indique la fig. 15d et le temps de transit, t_{t2} , se définit par le changement de pente.

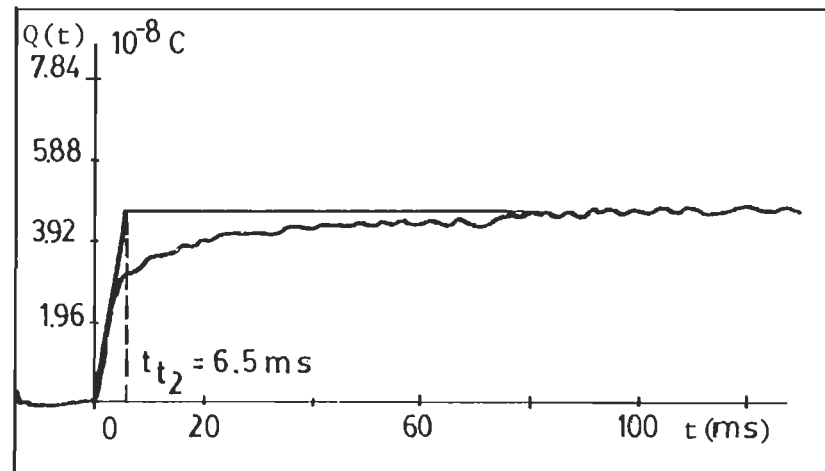
Comme prévu, on remarquera sur les figs 14 et 15 que le temps de transit diminue lorsque le champ électrique devient de plus en plus intense, et cette dépendance permet d'évaluer la mobilité.

C) Mobilités effectives des porteurs (trous)

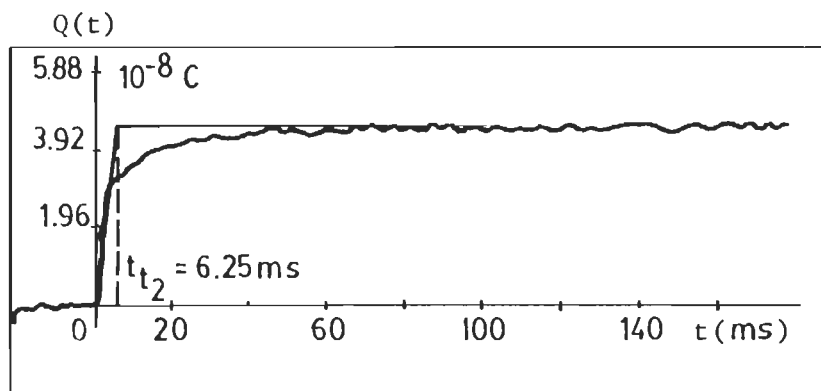
L'équation 24 décrite au chapitre précédent établit une relation entre le temps de transit et le champ électrique qui est:



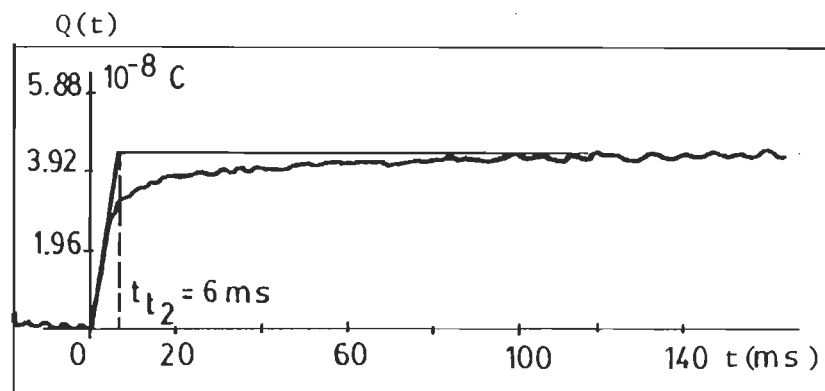
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 15. Charge intégrée en fonction du temps pour une tension appliquée $V_a = 30 \text{ V}$ (a), 35 V (b), 37.5 V (c) et 40 V (d) sur la cellule Ag-Chl a-Ag (#1).

$$\frac{1}{t_{tr}} = \frac{\mu^*}{d^2} V_a$$

Ainsi lorsque le champ électrique appliqué augmente, la vitesse $v_d = \mu^* E_A$ des porteurs croît, réduisant ainsi le temps de transit. Le tableau 4 obtenu d'une cellule Ag-Chl a-Ag illustre la variation du temps de transit en fonction du potentiel appliqué, la courbe qui en résulte est indiquée par la figure 16 dont la pente permet d'évaluer la mobilité:

$$\text{pente} = \frac{d(1/t_{t2})}{dV_a} = \frac{\mu_2^*}{d^2} = 4.55 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

et

$$\mu_2^* = 0.76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

De la même façon, la fig. 17 présente l'inverse du temps de transit en fonction du potentiel électrique appliqué sur une cellule Al-Chl a-Al, sa pente définit la mobilité pour cet échantillon, soit

$$\mu_2^* = d^2 \frac{d(1/t_{t2})}{dV_a} = 0.24 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

Le tableau 5 résume pour cet échantillon le temps de transit en fonction du potentiel appliqué.

Les mesures de mobilités effectives, μ_2^* , ont été effectuées sur les autres échantillons Al-Chl a-Al, et les valeurs déterminées sont:

Tableau 4

Charge (trous) collectée et temps de transit en fonction du potentiel appliquée
sur une cellule Ag-Chl a-Ag, # 1 ($N_{ph} \approx 1.3 \cdot 10^{12}$ photons)

Potentiel appliqué V_a (V)	Temps de transit t_{t2} (ms)	Charge collectée Q (C)	Rendement quantique η de collection des trous
5.00	50.0 ± 1.3	$2.20 \cdot 10^{-9}$	1.06%
10.00	25.0 ± 1.3	$8.33 \cdot 10^{-9}$	4.02%
15.10	16.7 ± 1.3	$1.96 \cdot 10^{-8}$	9.47%
17.50	13.5 ± 0.5	$2.20 \cdot 10^{-8}$	10.63%
20.00	12.5 ± 1.3	$2.94 \cdot 10^{-8}$	14.23%
25.00	9.0 ± 0.5	$3.53 \cdot 10^{-8}$	17.05%
30.00	7.5 ± 0.5	$3.68 \cdot 10^{-8}$	17.78%
35.00	6.5 ± 0.5	$4.10 \cdot 10^{-8}$	19.80%
37.50	6.3 ± 0.5	$4.40 \cdot 10^{-8}$	21.20%
40.00	6.0 ± 0.5	$4.56 \cdot 10^{-8}$	21.96%

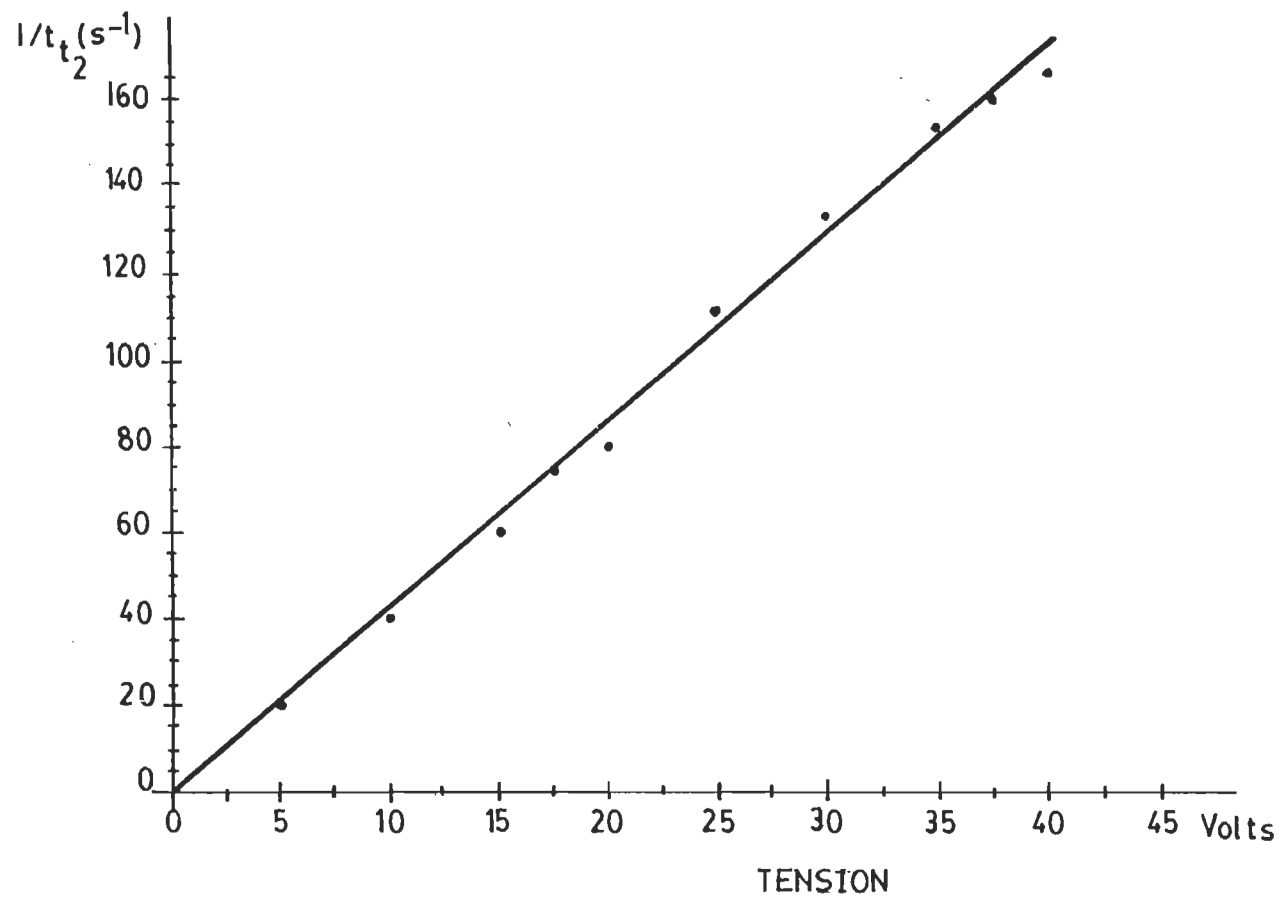


Figure 16. Dépendance de l'inverse du temps de transit, $1/t_{t2}$, en fonction de la tension appliquée sur une cellule Ag-Chl a-Ag.

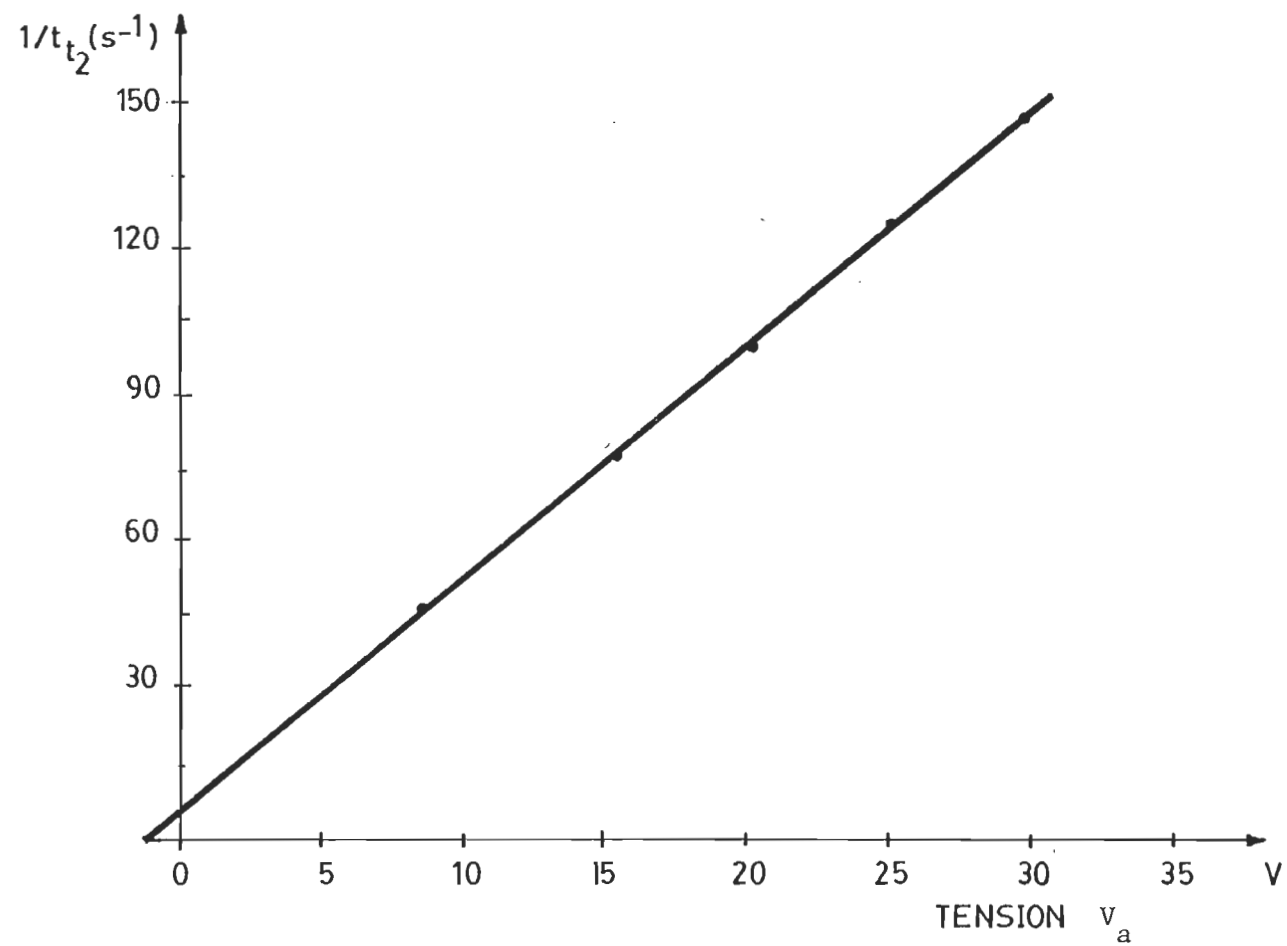


Figure 17. Inverse du temps de transit en fonction de la tension appliquée sur une cellule Al-Chl a-Al (# 4).

Tableau 5

Charge (trous) collectée et temps de transit en fonction de la tension appliquée
sur une cellule Al-Chl a-Al, # 4 ($N_{ph} \approx 1.3 \cdot 10^{12}$ photons)

Potentiel appliqué V_a (V)	Temps de transit t_{t2} (ms)	Charge collectée Q (C)	Rendement quantique η de collection des trous
5	a	$4.90 \cdot 10^{-9}$	2.36%
10	17.0 ± 1.3	$1.84 \cdot 10^{-8}$	8.87%
15	12.5 ± 1.3	$3.09 \cdot 10^{-8}$	14.89%
20	10.0 ± 1.3	$3.41 \cdot 10^{-8}$	21.25%
25	8.0 ± 1.3	$5.80 \cdot 10^{-8}$	27.95%
30	6.7 ± 1.3	$6.95 \cdot 10^{-8}$	33.49%

a: transit non achevé

$$0.28 \cdot 10^{-8} \leq \mu_2^* \leq 2.36 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

Bien qu'il y ait une variation (d'un ordre de grandeur environ) ces résultats sont reproductibles pour un même échantillon et indépendants de la nature du contact car la mobilité est une caractéristique du matériau.

Remarque: on note que la droite de la fig. 17 (qui permet de calculer la mobilité) ne passe pas par l'origine. Ce décalage pourrait s'expliquer par l'existence d'une tension de diffusion, V_b , aux bornes de la jonction Schottky Al-Chl a de l'ordre de 0.7 à 0.8 V. Cette tension se superposant à la tension appliquée, l'équation (24) devient:

$$\frac{1}{t_{tr}} = \frac{\mu^*}{d^2} (V_a + V_b)$$

La technique d'extrapolation des tangentes telle que définie précédemment nous a aussi permis de déterminer le temps de transit, t_{t1} , du groupe de porteurs rapides, la fig. 18 illustre la variation de charge en fonction du temps pour une tension de 20V appliquée à la cellule Al-Chl a-Al (# 4). Comme la pente à la charge maximale n'est pas observable, on se propose de calculer la pente initiale et de déterminer le temps de transit, t_{t1} , par son intersection avec la charge maximale.

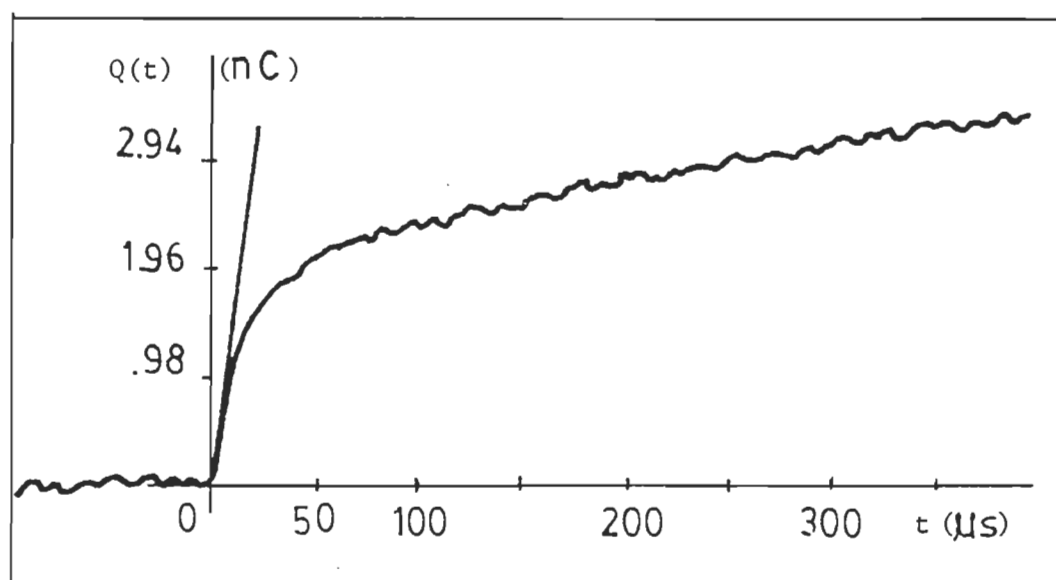


Figure 18. Charge intégrée des porteurs (trous) rapides en fonction du temps (cellule #4).

La pente initiale a est déterminée sur la fig. 18 où

$$a = \frac{dQ}{dt} = 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ C/s}$$

En considérant une variation linéaire de la charge en fonction du temps pour ces porteurs rapides, on aura:

$$Q(t) = at$$

et l'intersection avec la charge maximale $Q_{\max} = 3.41 \cdot 10^{-8} \text{ C}$ (tableau 5 à 20V) définit le temps de transit t_{t1} des porteurs rapides, soit

$$t_{t1} = \frac{Q_{\max}}{a} = \frac{3.41 \cdot 10^{-8}}{3.25 \cdot 10^{-4}} = 104.6 \text{ } \mu\text{s}$$

Ce qui suggère une mobilité effective μ_1^* pour les porteurs rapides que l'on calcule par

$$\begin{aligned} \mu_1^* &= \frac{d^2}{t_{t1}} V_a \\ &= 3.21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s pour } E_a = 4.87 \cdot 10^5 \text{ V/cm} \end{aligned}$$

Une mobilité $0.83 \cdot 10^{-4} \leq \mu_1^* \leq 3.24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ associée aux porteurs rapides a été ainsi déterminée pour les différents échantillons de type Al-Chl a-Al.

D) Durée de vie des porteurs

La durée de vie des porteurs τ est déterminée grâce à la courbe de charge intégrée en fonction du temps telle qu'indiquée par la fig. 19b (cellule # 1) où

$$Q_1 = CV_1 (t_1 = 3.75 \text{ ms}) = 9.9 \text{ nC}$$

$$Q_2 = CV_2 (t_2 = 7.50 \text{ ms}) = 16.1 \text{ nC}$$

$$Q_3 = CV_3 (t_3 = 11.25 \text{ ms}) = 19.2 \text{ nC}$$

Et de l'équation 29 on déduit le temps de vie τ , soit

$$\tau = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{Q_3 - Q_2}{Q_2 - Q_1}} \quad (37)$$

$$= 5.41 \text{ ms}$$

Remarque: la durée de vie a été aussi déterminée par des mesures de courant en régime transitoire. Il s'agit essentiellement d'utiliser le déclin du photocourant après extinction de l'excitation lumineuse (qui est impulsionnelle) pour déterminer le temps moyen de disparition des électrons ou des trous excédentaires injectés.

La figure 19a illustre la variation du photocourant I_{ph} en fonction du temps pour une cellule Ag-Chl a-Ag (#1) En ayant recours au modèle gaussien, cette dépendance est exprimée par

$$I_{ph}(t) = I_i \exp(-t/\tau) \quad (38)$$

où I_i est le photocourant initial (maximal). La détermination de la durée de vie, τ , peut s'effectuer graphiquement en évaluant la constante de temps ce qui donne

$$\tau = 6.93 \pm 0.25 \text{ ms}$$

Ces deux différentes méthodes d'évaluation de la durée de vie aboutissent ainsi approximativement aux mêmes résultats.

E) Rendement quantique

Le rendement quantique est une mesure du nombre de charge maximale collectée, Q_{max} , sur le nombre de photons absorbé par la Chl a, N_{ph} , soit:

$$\eta = \frac{Q_{max}/q}{N_{ph}}$$

Tout comme la charge maximale, le rendement quantique de collection dépend du champ électrique appliqué (Raman et al., 1964).

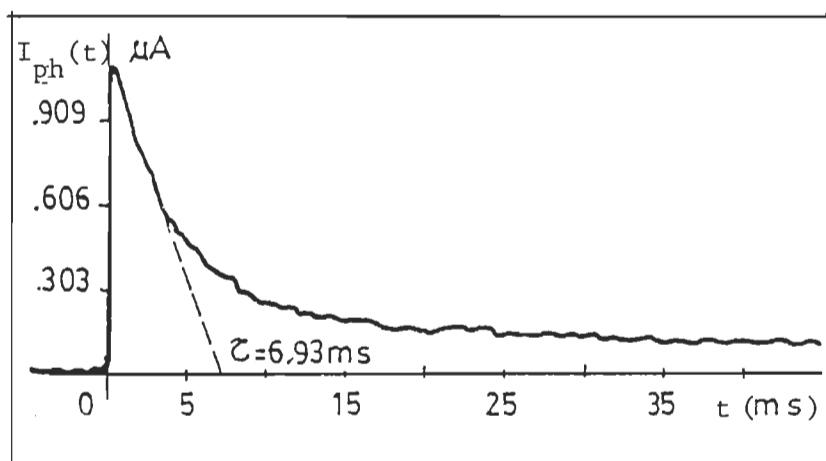
La figure 20 illustre la forte dépendance du champ électrique au rendement quantique de collection des porteurs, ceci s'explique par le fait que la vitesse d'entraînement des porteurs $v_d = \mu^* E_A$ croît avec une augmentation du champ électrique et conséquemment, plus de porteurs peuvent être collectés car leur longueur de dérive $\mu \tau E_A$ est accrue. Lorsque le champ électrique devient intense, le rendement de collection des trous est

$$\eta_t (E_A = 1.2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}) \approx 0.49$$

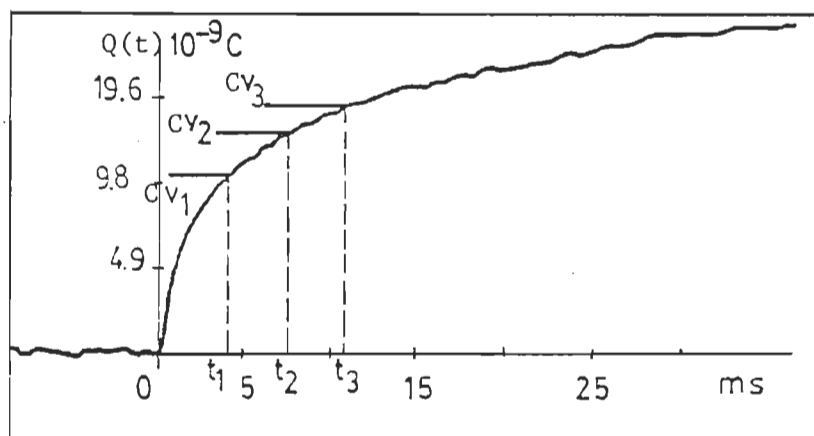
et celui des électrons est

$$\eta_e (E_A = 1.2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}) = 0.21$$

Ces rendements inférieurs à l'unité pourraient s'expliquer par le piègeage des porteurs, car les courbes de charge intégrée (fig. 15) diffèrent de celle obtenue théoriquement (fig. 6c) en absence de piège. En se basant sur le rendement quantique de collection des électrons et des trous dans la Chl a indépendamment de la nature des contacts, on a pu mettre en évidence que celui des trous est le plus grand (fig. 20 et tableau 6) classant ainsi la Chl a dans la catégorie des semiconducteurs



(a)



(b)

Figure 19. Déclin du photocourant (a) et charge intégrée (b) en fonction du temps (cellule #1).

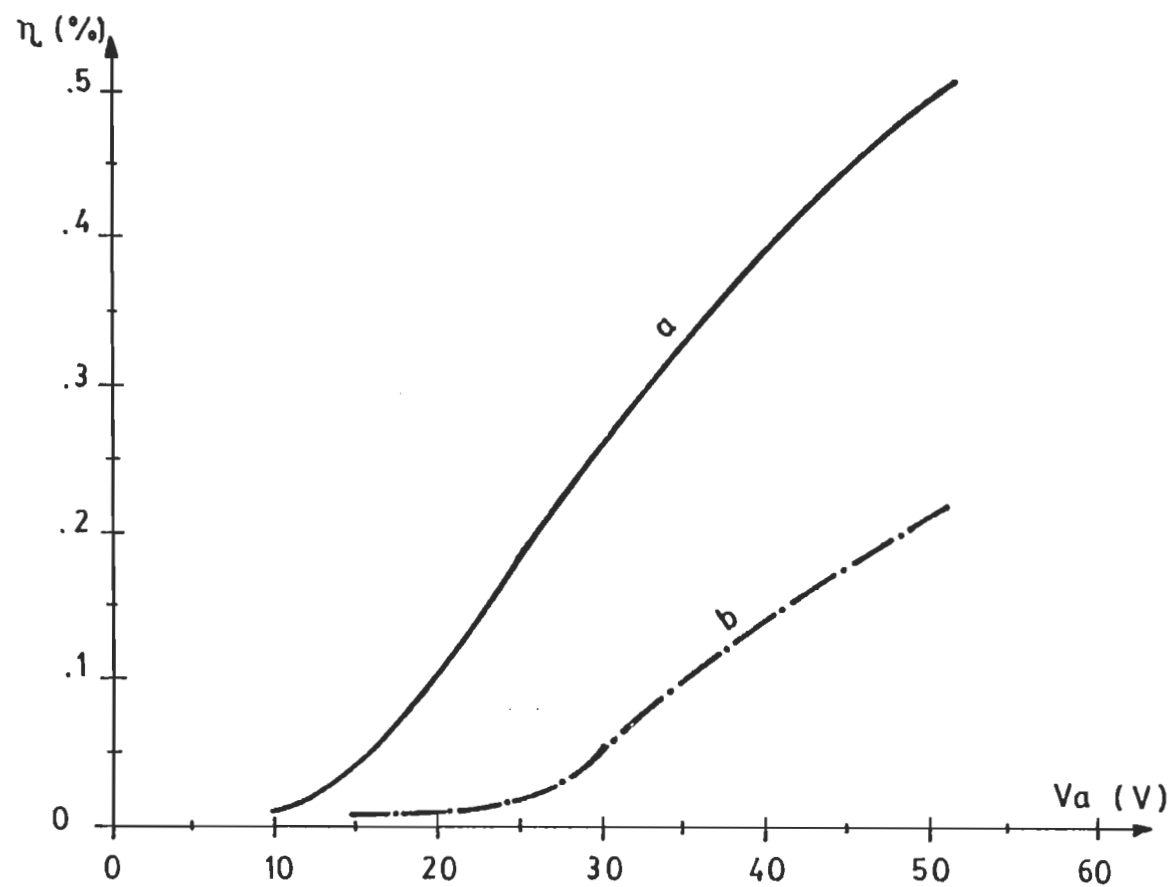


Figure 20. Variation du rendement quantique de collection des trous (a) et des électrons (b) en fonction de la tension appliquée sur la cellule Ag-Chl a-Ag (#1).

Tableau 6

Rendement quantique des électrons et des trous en
fonction de la tension appliquée ($N_{ph} \approx 1.3 \cdot 10^{12}$ photons)

Potentiel appliqué V_a (V)	Rendement quantique η de collection des trous	Rendement quantique η de collection des électrons
10	1.16%	0.24%
15	4.02%	0.52%
20	10.63%	1.23%
25	18.21%	1.54%
30	26.09%	5.30%
40	39.76%	14.20%
50	49.75%	21.26%

de type p. Notons que ces résultats sur le type de semiconductivité confirment ceux de Terenin et al. (1959) de même que ceux de Rosenberg et Camiscoli (1961).

F) Autres paramètres

D'autres paramètres relatifs aux porteurs dans la Chl a sont évaluables à partir des résultats décrits précédemment, à savoir le coefficient de diffusion, les longueurs de diffusion et de dérive des porteurs, ils sont évalués pour les porteurs (trous) lents et ceci en considérant la mobilité μ_2^* qui leur est associée.

(1) Coefficient de diffusion, D_2

Ce coefficient est exprimé par la relation d'Einstein soit:

$$\begin{aligned} D_2 &= \mu_2^* \frac{kT}{q} \\ D_2 &= 0.26 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned} \quad (39)$$

Sa faible valeur pourrait justifier celle de la composante du courant de diffusion qui est de l'ordre du nanoampère.

(ii) Longueur de diffusion, L_d (diffusion length)

C'est la distance parcourue par les porteurs de charge par diffusion durant leur durée de vie; on l'exprime par

$$L_d = (D_2 \tau)^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

Pour les différents échantillons étudiés, cette distance varie entre 120 Å et 207 Å et est en accord avec celle rapportée par Bromberg et al. (1974).

(iii) Longueur de dérive, L (drift length)

Elle définit la distance parcourue par un porteur sous l'action d'un champ électrique, soit:

$$L = \mu_2^* \tau E \quad (41)$$

fréquemment, on l'évalue par unité de champ, soit

$$L = \mu_2^* \tau \quad (42)$$

et qui est de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$ pour les différents échantillons étudiés. Cette longueur de dérive par unité de champ dite "Schubweg" est un important paramètre qui distingue les bons photoconducteurs ($\mu\tau \geq 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$) des mauvais ($\mu\tau \leq 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$) (Galluzi, 1985).

Le tableau 7 récapitule les principaux résultats obtenus sur la Chl a.

Tableau 7

Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus

Mesures de capacitance

Conductivité de la Chl <u>a</u> $\sigma_{\text{Chl } \underline{a}} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Épaisseur de la Chl <u>a</u> d (μm)	Conductivité de la zone de charge d'espace $\sigma_w (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Épaisseur de la zone de charge d'espace W ($\text{\AA}$)
0.16 - 0.95 $\cdot 10^{-10}$	0.16 - 0.43	2.09 - 3.49 $\cdot 10^{-15}$	215 à 645

Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Mesures transitoires

Mobilités $\mu_1 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Mobilités $\mu_2 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Durée de vie $\tau (\text{ms})$	Coefficient de diffusion $D_2 (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	Longueur de diffusion L ($\text{\AA}$)	Schubweg $\mu\tau$ (cm^2/V)
0.83 - 3.24 $\cdot 10^{-4}$	0.28 - 2.36 $\cdot 10^{-8}$	6.93 - 20.79	0.73 - 6.14 $\cdot 10^{-10}$	120 - 207	0.19 - 4.91 $\cdot 10^{-10}$

CHAPITRE V

DISCUSSION

A) Mobilités effectives

Pour l'étude des résultats expérimentaux, nous avons supposé l'uniformité du champ électrique appliqué, E_a , sur le matériau pour évaluer la mobilité effective des porteurs. Cependant, celui-ci varie avec le champ électrique, ceci peut s'expliquer par le fait que pour de faibles intensités, le champ électrique se trouve plutôt localisé dans la zone d'espace de charge (en raison de sa faible conductivité) car

$$E_a = \frac{J}{\sigma_w} + \frac{J}{\sigma_{Chl \ a}} \quad (43)$$

où J est la densité du courant qui circule dans la cellule sous l'action du champ électrique appliqué. Par contre, l'uniformité du champ électrique est plausible pour de fortes intensités de champ.

Cette prévision se trouve confirmée par les mouvements, très rapides, des porteurs dans la zone d'espace de charge et lents dans le "bulk" (mouvement dû à la diffusion) et cela pour de faibles champs

électriques. C'est ce qui a nécessité la définition des deux mobilités μ_1^* (pour les porteurs rapides) et μ_2^* (pour les porteurs lents).

De façon générale, la mobilité effective des porteurs dépend de la densité des trappes ou pièges, N_t , présents dans le matériau. Si la totalité des porteurs (libres et piégés) dans le matériau bougent avec une mobilité effective, μ^* , la conductivité serait identique à celle mesurée lorsque seuls les porteurs libres, n_o , bougent avec une mobilité microscopique, μ_o , ce qui se traduit (Marshall, 1977) par la relation

$$n_o \mu_o = (n_o + n_t) \mu^* \quad (44)$$

d'où

$$\mu^* = \frac{n_o}{n_o + n_t} \mu_o$$

où n_t est la densité des porteurs piégés. Cette densité étant supérieure de façon générale à celle des porteurs libres ($n_o < n_t$), il vient alors

$$\mu^* \approx \frac{n_o}{n_t} \mu_o \quad (45)$$

on constate ainsi que plus le matériau est le siège d'une densité élevée de pièges, plus faible sera sa mobilité effective.

En considérant le modèle de la théorie des bandes (bien que l'application de cette théorie aux semiconducteurs organiques ne soit pas encore prouvée) on pourrait exprimer la mobilité en fonction du niveau des pièges dans la bande interdite.

En effet la densité des porteurs libres étant exprimée par

$$n_o = N_c \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right) \quad (46)$$

et celle des pièges par

$$n_t = N_t \exp \left(\frac{E_F - E_o}{kT} \right) \quad (47)$$

où N_c et N_t désignent, respectivement, la densité effective d'états dans la bande de conduction E_C et dans la bande correspondant au niveau énergétique E_o des pièges, E_F étant le niveau de Fermi.

La mobilité effective exprimée par l'équation (45) devient alors

$$\begin{aligned} \mu^* &= \mu_o \frac{N_c}{N_t} \exp \left(\frac{E_o - E_c}{kT} \right) \\ &= \mu_o \frac{N_c}{N_t} \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) \end{aligned} \quad (48)$$

où $E_t = E_c - E_o$ désigne la profondeur des pièges.

Une étude de l'effet de la température sur la mobilité effective des porteurs dans le cas de la Chl a s'avère ainsi nécessaire pour constater si la dépendance exponentielle est vérifiée comme l'indique l'équation (48). Néanmoins on pourrait attribuer la faible mobilité des porteurs dans la Chl a par la densité élevée des pièges ainsi que leur profondeur. A titre de comparaison, la fig. 21 donne un aperçu de la mobilité et de la conductivité de certains matériaux organiques; on pourrait y insérer celles de la Chl a qui est du même ordre de grandeur.

B) Durée de vie

La présence des pièges occasionne une durée de vie qui peut être plus ou moins long dépendamment de la densité des pièges et du temps de dépiégeage, c'est-à-dire, le temps mis par les porteurs dans les pièges, ceci expliquerait la variation non exponentielle des porteurs de charge en fonction du temps et une durée de trainage (que nous associons à la durée de vie) très longue, compliquant ainsi singulièrement la définition et les mesures de durées de vie des porteurs. Notons que certains auteurs (A. Rose, 1966) l'associent au temps de réponse.

La durée de vie, τ , mesurée au cours de nos différentes expériences est assez élevée (ordre des millisecondes) et peut être associée plutôt

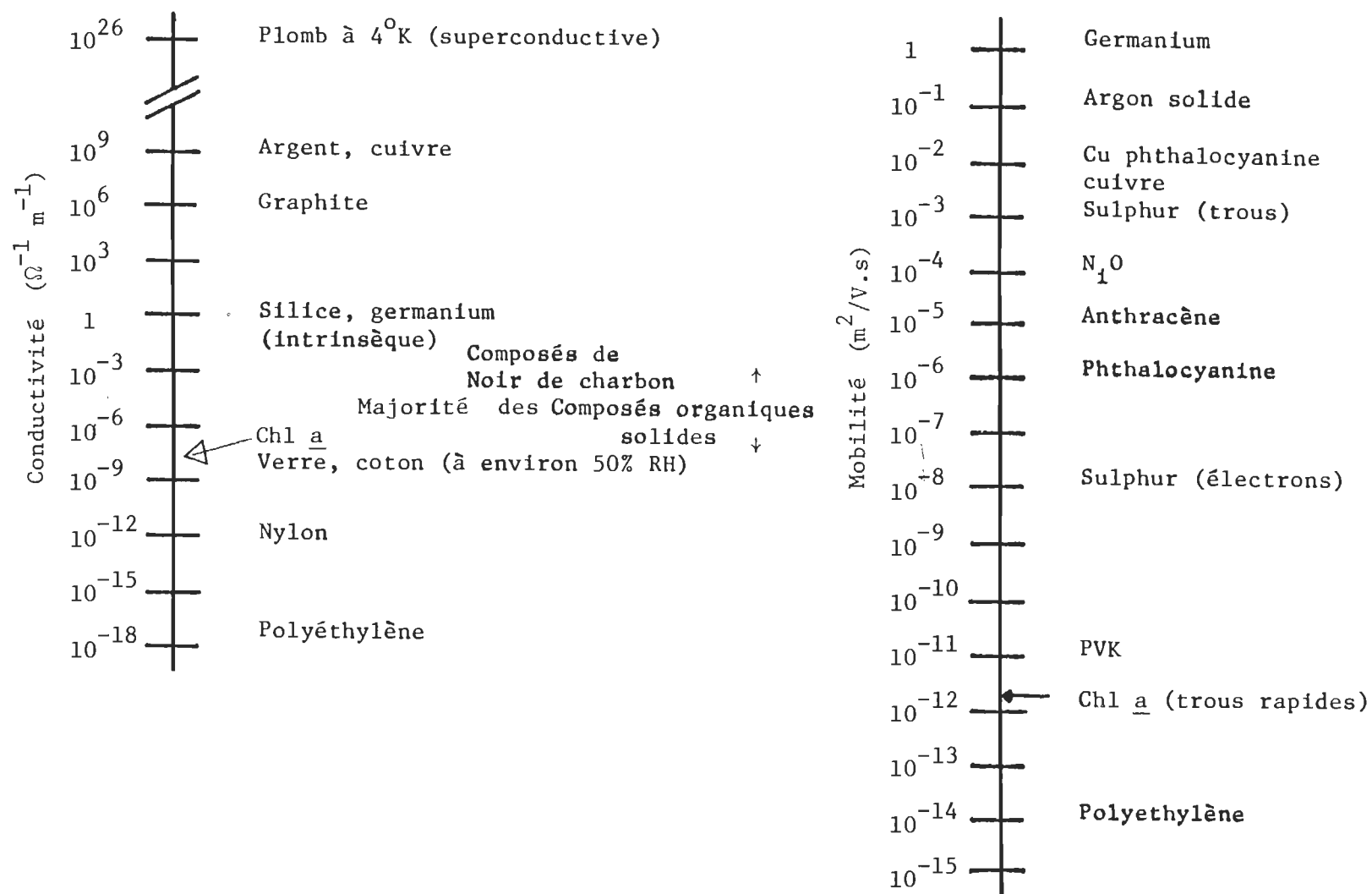


Figure 21. Conductivité et mobilité des porteurs de charge de certains matériaux organiques et inorganiques.

au temps de dépiègeage, τ_r . En effet ces deux temps sont reliés (Marshall et Owen, 1975) par la relation:

$$\tau = \frac{n_o}{n_t} \tau_r \quad (49)$$

Dans le cas de la Chl a ou la constante de temps de la charge intégrée est associable au temps de dépiègeage, il devient difficile de déduire la durée de vie τ des porteurs sans la détermination du facteur $\frac{n_o}{n_t}$ dans l'équation (53); néanmoins on peut prévoir que la durée de vie sera plus petite que le temps de dépiègeage car $\frac{n_o}{n_t} \ll 1$.

De même nous nous sommes basés sur le modèle gaussien (qui suppose une répartition uniforme des pièges dans le pigment et une variation des porteurs photogénérés, n_o , suivant une relation $n_o \exp(-\frac{t}{\tau})$) pour analyser nos courbes de charge ou de courant. Or, une analyse plus poussée nous révèle que ces courbes ne sont pas parfaitement exponentielles (voir fig. 13a) rendant ainsi plausible l'hypothèse d'un modèle de transport dispersif ou transport par sauts entre les états localisés.

Néanmoins, il est encore prématuré de tirer des renseignements généraux sur le caractère discret ou plus ou moins continu des niveaux énergétiques permis tout comme sur les mécanismes de conduction qui sont mis en jeu. Cependant, l'effet de la température sur la mobilité (qui fera l'objet d'étude au laboratoire de photoconduction) devrait permettre d'éclaircir les mécanismes de conduction dans ce pigment. Mentionnons que pour ces futures mesures transitoires, il serait approprié

d'utiliser un champ électrique impulsionnel qui maintiendrait l'uniformité de celui-ci dans le matériau (la Chl a).

CONCLUSION

On a pu constater que la technique de photoconductivité transitoire est un outil essentiel pour l'investigation des matériaux à haute résistivité. En outre, elle présente des avantages sur les techniques alternatives (technique d'effet Hall, mesure de capacitance en DLTS) par sa simplicité! Toutefois, elle n'a pas levé les controverses qui demeurent sur certains points relatifs à la conduction.

A la lumière des résultats expérimentaux, on peut énumérer certains paramètres qui sont limitatifs à une efficacité de conversion énergétique pour les piles photovoltaïques, car il est indispensable d'obtenir:

- une longueur de diffusion, L_d , plus grande que l'épaisseur du pigment, d , pour permettre aux porteurs d'être collectés (Galluzzi, 1985), soit

$$L_d = (D\tau)^{\frac{1}{2}} \geq d \quad (50)$$

et cette longueur n'est que de $207 \text{ \AA}$ compromettant ainsi une bonne collection des porteurs dans les piles où l'épaisseur du pigment varie de $500 \text{ \AA}$ (en monocouche) à $3000 \text{ \AA}$ (en électrodéposition). On peut aussi traduire ce phénomène en terme de résistance, assez élevée, du pigment. Quoique cela ne puisse pas justifier en totalité la grande faiblesse de l'efficacité de conversion énergétique.

- Un bon rendement quantique de photogénération des porteurs. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-2} à 0.1% pour nos différentes cellules et serait aussi responsable dans une large mesure de la faible efficacité de conversion.

Outre ces différents paramètres, la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium qui contribue à accroître la résistance interne de la pile est néfaste et l'utilisation d'une électrode dénuée d'isolant s'avère importante à cette étape pour voir son rôle.

Nos objectifs principaux ont été atteints dans la mesure où cette étude nous a permise de dégager d'une part quelques unes des possibilités offertes par la technique de photoconductivité transitoire et d'autre part d'évaluer certains paramètres photoélectriques reliés au transport des charges dans la Chl a.

BIBLIOGRAPHIE

Arsenault, E. Travaux non publiés (1985).

Bromberg, A., C.W. Tang et A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 60 (1974) 4058.

Corker, G.A. and I. Lundström. Photochem. Photobiol. 26 (1977) 139.

Cox, G.A. and P.C. Knight. J. Phys. C.: Solid State Phys 7 (1974) 146.

Diarra, A. Thèse de doctorat (1988), Université du Québec à Trois-Rivières.

Dodelet, J.P., J. Le Brech and R.M. Leblanc. Photochem. Photobiol. 29 (1979) 1135.

Eley, D.D. Nature 162 (1948) 819.

Galluzzi, F. J. Phys. D: Appl. Phys. 18 (1985) 685.

Gudden, B. et R.W. Pohl. Z. Phys. 6 (1921) 248.

Green, M.A. and A.W. Blakers. J. Appl. Phys. 58 (1985) 4402.

Harrisson, S.E. and G. Heilmeyer. Phys. Rev. 132 (1963) 2010.

Hecht, K. Z. Phys. 77 (1932) 235.

Jones, R., R.H. Tredgold and J.E. O'Mullane. Photochem. Photobiol. 32
(1980) 223.

Kasap, S.O. and C. Juhasz. J. Phys. D.: Appl. Phys. 18 (1985) 703.

Kepler, R.G. Phys. Rev. 119 (1960) 1226.

Lawrence, M.F., J.P. Dodelet et L.H. Dao. J. Phys. Chem. 88 (1984) 950.

Leblanc, O.H., Jr. J. Chem. Phys. 33 (1960) 626.

Marshall, J.M. Phil. Mag. 36 (1977) 959.

Marshall, J.M. and A.E. Owen. Phil. Mag. 24 (1971) 1281.

Marshall, J.M. and A.E. Owen. Phil. Mag. 31 (1975) 1341.

Michel, A.E. Phys. Rev. 121 (1961) 968.

Mott, N.F. and E.A. Davis. "Electronic processes in non crystalline materials", second edition, Clarendon Press, Oxford, 1979.

Nelson, R.C. J. Chem. Phys. 27 (1957) 864.

Pai, D.M. J. Chem. Phys. 52 (1970) 2285.

Pai, D.M. "Photoconductivity in Polymers". Ed. A.V. Patsis and D.A. Seanor, Technomac (1976) pp. 28.

Parent, L. Thèse de maîtrise (1983) Université du Québec à Trois-Rivières.

Pfister, G. et Scher, H. Advances in Physics 27 (1978) 747.

Pochettino, A. Atti Accad. Naz. Lincei 15 (1) (1906) 355; 15 (2) (1906) 17.

Raman, R., B. Azarraga and S.P. McGlynn. J. Chem. Phys. 41 (1964) 2516.

Ramo, S. Proc of the I.R.E. 27 (1939) 584.

Rose, A. "Photoconduction: modèle et problèmes annexes". Dunod, Paris, 1966.

- Rosenberg, G. and J.F. Camiscoli. J. Chem. Phys. 35 (1961) 982.
- Scharfe, M.E. Phys. Rev. B 2 (1970) 5025.
- Scher, H. and E.W. Montroll. Phys. Rev. B 12 (1975) 2455.
- Smith, W. D'après le livre de M. Rodot: "Les Matériaux semi-conducteurs", Vol. 2, page 9, Edition Dunod (1965).
- Spear, W.E. and J. Mort. Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 130.
- Spear, W.E. Journal of Non-crystalline Solids 1 (1969) 197.
- Street, R.A. Phys. Rev. B 27, (1983) 4924.
- Street, R.A. Phys. Rev. B 32 (1985) 3910.
- Sze, S.M. "Physics of semiconductor devices", Ed. John Wiley and sons (1969).
- Tang, C.W. and A.C. Albrecht. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 25 (1974) 53.
- Tang, C.W. and A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 62 (1975) 2139.

Terenin, A., E. Putseiko, and I. Akinov. Disc. Faraday Soc. 27 (1959) 83.

Twarowski, A.J. and A.C. Albrecht. J. Chem. Phys. 70 (1979) 2255.

Westgate, C.R. and G. Warfield. J. Chem. Phys. 46 (1967) 94.

ANNEXE I

La méthode de mesure, proposée par Twarowski et Albrecht (1979), pour caractériser les piles photovoltaïques à la Chl a, consiste à appliquer une tension triangulaire aux bornes de la pile et à mesurer le courant qui y circule.

La cellule est représentée par un condensateur en parallèle avec une résistance (fig. 22) et le courant total $i(t)$ est la somme des courants circulant dans la résistance i_R et dans la capacité i_C soit:

$$i(t) = i_R + i_C$$

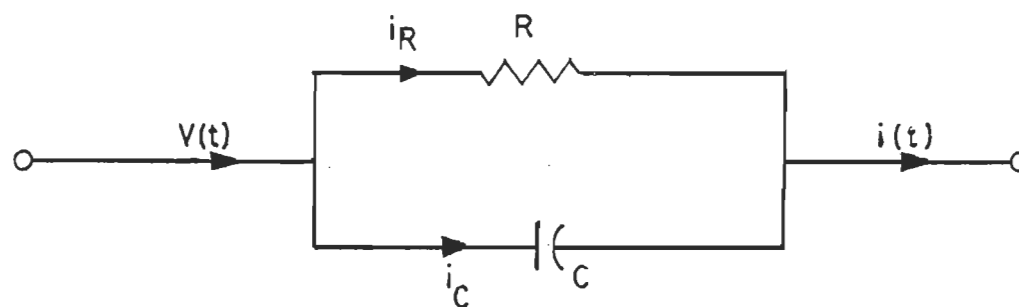
$$i(t) = \frac{V(t)}{R} + C \frac{dV(t)}{dt}$$

$$\frac{dV}{dt} = 4 V_o f \text{ pour la pente positive}$$

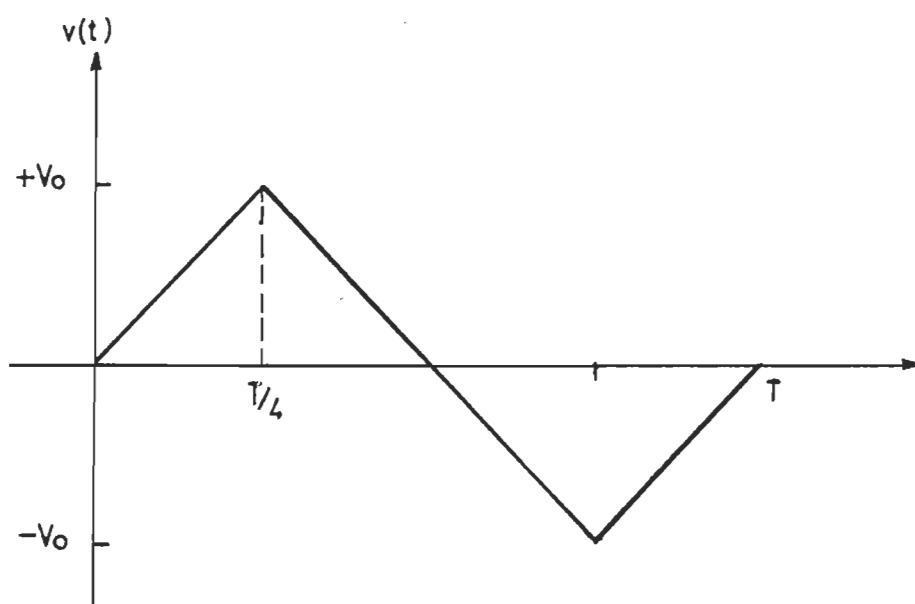
$$\frac{dV}{dt} = -4 V_o f \text{ pour la pente négative}$$

$$i(t) = \frac{V(t)}{R} \pm 4 V_o f C$$

le courant $i^+(t)$ représente le courant total lorsque $\frac{dV}{dt} > 0$ et $i^-(t)$ représente le courant total lorsque $\frac{dV}{dt} < 0$



(a)



(b)

Figure 22. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque de Chl a (a) et tension triangulaire appliquée à ses bornes (b).

Ainsi
$$i^+ = \frac{V}{R} + 4 V_o f C \quad (51)$$

$$i^- = \frac{V}{R} - 4 V_o f C \quad (52)$$

En sommant (51) et (52) on aura:

$$R = \frac{2V}{i^+ + i^-} \quad (53)$$

et en soustrayant (51) à (52), il vient:

$$C = \frac{i^+ - i^-}{8 V_o f} \quad (54)$$

A haute fréquence, on mesure la résistance et la capacité du "bulk" à savoir la Chl_a , entre les électrodes, il s'ensuit que leurs valeurs doivent ainsi être constantes. Cette prévision est confirmée par les mesures effectuées à 100 Hz où la capacité, $C(V)$, et la résistance sont constantes (fig. 12).

A basse fréquence, c'est plutôt la zone d'espace de charge qui est mesurée et l'on constate que les valeurs capacitives varient avec la tension comme l'attestent les mesures à 0.01 Hz (fig. 11).