

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

THESE PRESENTEE A
UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE

PAR
ANDRE DESORMEAUX

PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAIQUES ET ÉLECTRIQUES DE CELLULES À BASE DE
CHLOROPHYLLE a, CHLOROPHYLLE b ET D'UNE PORPHYRINE DE ZINC

OCTOBRE 1989

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

A Geneviève

RESUME

Cette étude porte sur l'influence de la structure moléculaire et de l'épaisseur du pigment sur les propriétés photovoltaïques et électriques de cellules à base de pigments organiques (chlorophylle a, chlorophylle b et porphyrine de zinc). La technique Langmuir-Blodgett fut utilisée pour disposer les pigments entre deux électrodes métalliques semi-transparentes, soit l'aluminium et l'argent, afin de simuler l'organisation structurale des molécules dans les membranes biologiques. Une étude préalable aux mesures photovoltaïques consistait à analyser les propriétés monomoléculaires d'une série de dérivés de porphyrine. L'effet de la nature du groupement polaire et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée liée à l'anneau porphyrine sur les propriétés des monocouches de pigments sont présentés. Il est montré qu'une faible modification de la structure moléculaire des porphyrines affecte considérablement les propriétés de surface et spectrales des films monomoléculaires. L'amplitude du potentiel de surface des films de porphyrine est principalement gouvernée par les processus de conjugaison mésomérique pouvant s'établir entre le groupement hydrophile et l'anneau conjugué de la molécule. La présence de longues chaînes hydrocarbonées, n'étant pas directement liées aux groupements polaires, ainsi que la flexibilité des groupes hydrophiles constituent les principaux facteurs pour la formation d'un film monomoléculaire stable et dépourvu de fortes structures agrégées. Les propriétés photovoltaïques des pigments organiques présentent tous de faibles photocourants de court-circuit et de hautes valeurs de phototen-

sion en circuit-ouvert (jusqu'à 1,1 V). Les faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique des cellules (0,001 à 0,030 %) sont attribuées à la grande résistance interne des cellules (30-1000 M Ω cm²). Ces résultats suggèrent que les faibles propriétés photovoltaïques des cellules sont extrinsèques à la structure moléculaire du pigment et seraient plutôt reliées à la présence d'une couche isolante à la jonction rectifiante aluminium/pigment. Par ailleurs, un traitement théorique des spectres d'action a mis en évidence la présence de réflexions multiples internes de la lumière dans le pigment qui altèrent considérablement les caractéristiques photovoltaïques. La caractérisation de la jonction métal/semi-conducteur fut effectuée à l'aide de la méthode oscillographique à basse fréquence. Une augmentation de la valeur de la capacité et de la résistance sont observées lors de l'abaissement de la fréquence de l'onde triangulaire indiquant ainsi que l'on sonde de façon plus importante les propriétés électriques de la jonction Schottky. De plus, l'illumination du pigment tend à polariser la jonction pour ainsi augmenter la capacité tout en diminuant la résistance offerte par le système. Finalement, de fortes variations dans les relations $1/C^2$ -tension ont été observées vis-à-vis la fréquence, l'intensité lumineuse et l'amplitude de la tension. L'origine de ces distortions est attribuée à un effet de polarisation de la couche isolante présente à l'interface aluminium/pigment.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur Roger M. Leblanc, pour son aide et tout le support apportés. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également monsieur Jean-Joseph Max pour tous ses judicieux conseils ainsi que pour l'aide dont il a fait preuve tout au long de ce projet de recherche.

J'exprime ma gratitude à monsieur Michel Ringuet pour la synthèse et la purification de tous les dérivés de porphyrine utilisés dans le cadre de cette étude.

Je tiens aussi à remercier monsieur Jean-Luc Brousseau pour l'aide apportée au niveau des mesures expérimentales.

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	iii
REMERCIEMENTS.	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES.	ix
CHAPITRES	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	1
1.2 Objectifs du travail.	6
1.3 Théorie de l'effet photovoltaïque	10
2. MATERIEL ET METHODES	20
2.1 Produits utilisés	20
2.2 Technique des couches monomoléculaires.	23
2.2.1 Isothermes de pression et de potentiel de surface	25
2.2.2 Films Langmuir-Blodgett	26
2.3 Préparation des cellules photovoltaïques.	27
2.4 Systèmes de mesures	30
2.4.1 Mesures photovoltaïques	30
2.4.2 Mesures électriques	31
2.5 Méthodes spectroscopiques	32
3. RESULTATS ET DISCUSSION.	34
3.1 Films monomoléculaires des dérivés de porphyrine.	34
3.1.1 Isothermes de pression et de potentiel de surface	34

3.1.2 Films Langmuir-Blodgett	51
i) Dépôt des films monomoléculaires	51
ii) Caractéristiques spectrales	54
3.2 Influence de la structure moléculaire sur les propriétés des cellules photovoltaïques.	68
3.2.1 Caractéristiques à l'obscurité.	68
3.2.2 Caractéristiques sous illumination.	69
3.2.3 Influence de l'intensité lumineuse sur le photocourant.	74
3.2.4 Spectres d'action	78
i) Mesures expérimentales.	78
ii) Calcul théorique.	85
3.3 Effet de l'épaisseur du pigment sur les propriétés photovoltaïques des cellules de chlorophylle <u>b</u>	97
3.3.1 Caractéristiques à l'obscurité.	97
3.3.2 Caractéristiques sous illumination.	99
3.3.3 Spectres d'action	102
i) Mesures expérimentales.	102
ii) Calcul théorique.	107
3.4 Propriétés électriques des cellules photovoltaïques	113
3.4.1 Représentation du circuit électrique.	113
3.4.2 Influence de la structure moléculaire	116
3.4.3 Effet de l'épaisseur du pigment	127
4. CONCLUSION	135
REFERENCES	139
ANNEXE A	151

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	page
1. Caractéristiques des produits utilisés	24
2. Propriétés monomoléculaires des dérivés de porphyrine.	50
3. Caractéristiques des spectres d'absorption des dérivés de porphyrine dans une solution de chloroforme et sous forme de monocouche.	66
4. Propriétés photovoltaïques des cellules de chl <u>a</u> , chl <u>b</u> et du dérivé de porphyrine (IV)	73
5. Propriétés photovoltaïques des cellules de chl <u>b</u> en fonction de l'épaisseur du pigment.	98
6. Propriétés électriques des cellules photovoltaïques de chl <u>a</u> , chl <u>b</u> et du dérivé de porphyrine (IV).	125
7. Propriétés électriques des cellules photovoltaïques de chl <u>b</u> en fonction de l'épaisseur du pigment.	132

LISTE DES FIGURES

FIGURES	page
1. Effet des impuretés sur la structure des bandes énergétiques d'un réseau cristallin de silicium. Représentation d'un semi-conducteur a) intrinsèque, b) extrinsèque type-n et c) extrinsèque type-p.	13
2. Diagramme d'énergie d'un système Al/semi-conducteur type-p/Ag a) avant contact et b) après contact.	15
3. Diagramme des bandes énergétiques d'une jonction de Schottky a) en circuit-ouvert, b) sous polarisation directe et c) sous polarisation inverse.	17
4. Structure des molécules de chlorophylle <u>a</u> et chlorophylle <u>b</u> . . .	21
5. Structures moléculaires des dérivés de porphyrine	22
6. Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque	28
7. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (....) des porphyrines avec les groupements polaires: A) hydroxyméthylène (I), B) carboxyle (II) et C) carboéthoxyle (III).	35

8. Spectres infrarouges des porphyrines avec les groupements A) acide (II) et B) ester (III) dans l'état solide et C) du film monomoléculaire de la porphyrine avec la fonction ester	38
9. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (....) A) de la porphyrine (III) et B) de son complexe métallique (IV).	42
10. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (....) de la porphyrine (V).	45
11. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (....) de la porphyrine (VI)	47
12. Spectre d'absorption de la porphyrine avec la fonction alcool (I) dans une solution de chloroforme $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.	56
13. Spectres d'absorption de la porphyrine avec le groupement acide (II) dans une solution de chloroforme $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—)	58
14. Spectres d'absorption de la porphyrine avec le groupement ester (III) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).	59
15. Spectres d'absorption du complexe métallique de porphyrine (IV) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—)	61

16. Spectres d'absorption de la porphyrine (V) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (——) 63

17. Spectres d'absorption de la porphyrine (VI) dans une solution de chloroforme $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (——) 64

18. Courbes de photocourant en fonction de la phototension pour les cellules photovoltaïques de chl a (——), chl b (----) et de la porphyrine (IV) (.....) respectivement illuminées à 678, 656 et 600 nm. 71

19. Variation du photocourant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules photovoltaïques de chl a (——), chl b (----) et de la porphyrine (IV) (.....) respectivement illuminées à 678, 656 et 600 nm. 75

20. Spectre d'absorption (——) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque de chl a illuminée du côté des électrodes d'aluminium (----) et d'argent (.....). 79

21. Spectre d'absorption (——) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque de chl b illuminée du côté des électrodes d'aluminium (----) et d'argent (.....). 80

22. Spectre d'absorption (——) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque du dérivé de porphyrine (IV) illuminée du côté des électrodes d'aluminium (----) et d'argent (.....) 81

23. Spectres d'action non-corrigé (—) et corrigé (----) du système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté de l'électrode d'aluminium. Le spectre d'absorption de la chl b (---) et le profil de l'intensité lumineuse incidente (....) sont présentés 84
24. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour un passage lumineux (----) pour le système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent. Le profil d'intensité lumineuse incidente (....) correspondant à chacun des spectres est présenté. 88
25. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (----) pour le système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent. Le profil d'intensité lumineuse global (....) correspondant à chacun des spectres est présenté. 89
26. Profil du rendement quantique de génération de charge du système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes d'aluminium (—) et d'argent (----) et spectre d'absorption de la chl b (....) 93
27. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (----) pour le système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique 0,350, 0,195 et 0,070 % pour les régions de longueurs d'onde 400-460, 500-658 et 698-790 nm. 96

28. Spectres d'absorption des films Langmuir-Blodgett de chl b comportant 22 (—), 44 (----), 80 (---) et 120 (....) monocouches 103
29. Spectres d'action des cellules photovoltaïques de chl b comportant 22 (—), 44 (----), 80 (---) et 120 (....) monocouches illuminées du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent 105
30. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour un passage lumineux (----) et pour les réflexions internes de la lumière (....) pour une cellule Al/120 monocouches chl b/Ag illuminée du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent 108
31. Profil du rendement quantique de génération de charge d'une cellule Al/120 monocouches chl b/Ag illuminée du côté des électrodes d'aluminium (—) et d'argent (----) et spectre d'absorption de la chl b (....) 110
32. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (----) pour le système Al/120 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique 0,160, 0,100 et 0,025 % pour les régions de longueurs d'onde 400-500, 540-658 et 698-790 nm. 112
33. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour les cellules photovoltaïques de chl a (....), chl b (----) et du

- dérivé de porphyrine (IV) (—) à une fréquence de 100 Hz à l'obscurité 117
34. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour les cellules photovoltaïques de chl a (.....), chl b (----) et du dérivé de porphyrine (IV) (—) à une fréquence de 0,01 Hz à l'obscurité 119
35. Courbes A) courant-tension, B) résistance-tension, C) capacité-tension et D) $1/C^2$ -tension du système Al/120 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (.....) et sous illumination (■■■■) à une fréquence de 0,01 Hz. 122
36. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour le système Al/22 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (.....) et sous illumination (■■■■) à une fréquence de 0,01 Hz. 129
37. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour le système Al/120 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (.....) et sous illumination (■■■■) à une fréquence de 0,01 Hz. 130

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Problématique

Le processus photochimique primaire de la photosynthèse est la séparation de charge induite par l'absorption lumineuse de la chlorophylle a (chl a) (Govindjee, 1975). Etant donné la haute efficacité de conversion énergétique dans les plantes (Bolton, 1978), on peut supposer que les centres réactionnels possèdent les constituants appropriés dans une organisation adéquate pour faciliter les mécanismes de transduction énergétique. Les propriétés photovoltaïques et électriques des molécules de chl a ont été largement étudiées en relation avec les mécanismes primaires de la photosynthèse (p.ex. Tang et Albrecht, 1975a,c; Corker et Lundström, 1977-1978; Dodelet et al., 1979-1980; Jones et al., 1980). Dans ces études, le pigment fut déposé sous différentes formes (amorphe, microcristalline, films Langmuir-Blodgett,...) entre deux électrodes métalliques semi-transparentes et de façon générale, les cellules photovoltaïques présentaient que de faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique (0,02-0,20 %). Pour tenter d'améliorer les mécanismes de transduction énergétique de ces systèmes, les molécules de chl a furent mélangées avec différents intermédiaires photosynthétiques afin de reproduire partiellement les conditions rencontrées in vivo (Lawrence et al., 1981; Dodelet et al., 1981; Diarra et al., 1986). Toutefois, les valeurs d'efficacité de conversion énergétique de ces mélanges de pigments

étaient du même ordre de grandeur que celles observées pour les cellules photovoltaïques de chl a pure.

Comment expliquer les faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique de ces cellules à base de pigments photosynthétiques en regard à l'habileté des plantes pour les mécanismes de séparation de charge? Ceci peut être attribuable à l'organisation moléculaire du pigment dans les cellules photovoltaïques comparativement au système in vivo où les mécanismes de transduction d'énergie s'effectuent via de nombreux intermédiaires. Toutefois, les faibles propriétés photovoltaïques des cellules peuvent également être reliées à un paramètre intrinsèque au pigment telle sa structure moléculaire, qui en fait un mauvais semi-conducteur en soi, ou encore à une mauvaise organisation structurale du pigment dans les cellules photovoltaïques de sorte que les mécanismes de transduction énergétique sont peu efficaces. Les faibles valeurs de conversion énergétique peuvent être également reliées à un paramètre extrinsèque au pigment, par exemple, au choix des électrodes métalliques, aux conditions expérimentales inappropriées ou encore à la présence d'une couche isolante de grande résistance présente dans la majorité des cellules photovoltaïques de type métal/pigment/métal. Cette couche isolante est généralement formée par une couche d'oxyde métallique et dans certains cas, par une monocouche d'acide gras servant de base hydrophobe lors de la déposition des couches monomoléculaires de pigments.

L'effet de cette couche isolante sur les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules est sujet à controverse dans la littérature. De faibles propriétés photovoltaïques ont été observées pour des cellules à base de phthalocyanines lorsque l'aluminium était utilisé comme élec-

trode (Fan et Faulkner, 1978 a-b; Dodelet et al., 1982). Ceci fut attribué à la présence d'une couche interfaciale d'oxyde d'aluminium qui donne de mauvaises propriétés de rectification au contact aluminium/pigment. Par ailleurs, une amélioration des propriétés rectificatrices de la jonction aluminium/pigment et une augmentation de l'efficacité de conversion énergétique ont été observées en limitant la corrosion de l'électrode d'aluminium par un traitement au dichromate (Lawrence et al., 1984). Ainsi, il apparaît que cette couche isolante soit à l'origine des faibles caractéristiques photovoltaïques observées sur les cellules. Cependant, il a été montré que la présence d'une couche interfaciale d'oxyde entre le métal et le semi-conducteur peut augmenter considérablement l'efficacité de conversion énergétique. A titre d'exemple, les meilleures performances de différentes structures de merocyanines furent obtenues à partir d'un contact $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{pigment}$ (Morel et al., 1984). Ceci fut interprété par la présence d'interactions s'établissant entre le groupement polaire du pigment et la couche d'oxyde pour ainsi favoriser les mécanismes de transduction énergétique dans les cellules. De plus, il fut noté que la présence d'une couche d'oxyde sur l'électrode d'aluminium était nécessaire pour permettre une évaporation efficace et uniforme de la contre-électrode (Stanberry et al., 1985). Cette caractéristique fut attribuée à une variation de la morphologie du pigment selon qu'il est déposé sur une surface oxydée ou non.

La présence d'une couche isolante à l'interface métal/semi-conducteur peut donc fortement altérer les propriétés photovoltaïques et électriques du système. Cette couche interfaciale tend à augmenter le poten-

tiel de barrière des cellules pour ainsi produire une tension en circuit-ouvert plus élevée (Kipperman et Omar, 1976; Loutfy et al., 1982). Il fut noté que la présence d'une monocouche d'acide stéarique pouvait augmenter la phototension en circuit-ouvert du semi-conducteur inorganique GaP de 400 à 900 mV sans toutefois altérer significativement le photocourant de court-circuit (Tredgold et Jones, 1981). Le rôle exact de cette couche interfaciale n'est pas clairement compris à ce jour. Cependant, un paramètre déterminant qui semble contrôler l'efficacité de conversion énergétique dans les cellules de type métal/isolant/semi-conducteur (MIS) est l'épaisseur de cette couche isolante. En effet, un courant de conduction par effet tunnel peut circuler significativement entre le métal et le semi-conducteur lorsque l'isolant est suffisamment mince. Ce courant par effet tunnel diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur de la couche isolante. Il a été montré que l'utilisation d'une couche d'oxyde supérieure à 20 Å dans les cellules au silicium tend à réduire la probabilité de courant par effet tunnel pour ainsi augmenter considérablement la résistance en série du système (Lillington et Townsend, 1976; Shewchun et al., 1977). Toutefois, en diminuant l'épaisseur de cette couche d'oxyde, une forte augmentation de l'efficacité de conversion énergétique est observée. Dans ce cas, l'effet tunnel survient à une vitesse telle que la résistance via ce processus devient non-significative.

Les cellules photovoltaïques à base de pigments chlorophylliens et de ses dérivés présentent généralement une grande résistance interne qui peut être reliée aux faibles efficacités de conversion énergétique. Nous avons vu que la présence d'une couche isolante à l'interface mé-

tal/pigment peut être à l'origine de la grande résistance interne observée dans les cellules photovoltaïques. Cependant, la présence de longues chaînes hydrocarbonées sur la structure moléculaire du pigment peut aussi amener une résistance additionnelle à la cellule pour ainsi limiter davantage l'efficacité des mécanismes de transduction énergétique dans le pigment. Par conséquent, l'utilisation de molécules possédant de courtes chaînes hydrocarbonées peut améliorer les processus de transfert énergétique dans les cellules photovoltaïques. L'utilisation de porphyrines synthétiques pour de telles études comporte deux principaux avantages: i) il est possible d'obtenir les propriétés physicochimiques désirées en modifiant la structure moléculaire du pigment et ii) les porphyrines synthétiques sont généralement beaucoup moins photosensibles que les pigments chlorophylliens. Par conséquent, les porphyrines ainsi que les composés analogues, telles les phthalocyanines ont été largement utilisées dans le cadre d'études photovoltaïques (p.ex. Kampas et Gouterman, 1977; Loutfy et Sharp, 1979; Yamashita et al., 1982; Hor et al, 1983; Bardwell et Bolton, 1984; Meier et al., 1986).

L'influence de la structure moléculaire du pigment sur la performance de merocyanines comme convertisseurs d'énergie solaire a été récemment étudiée (Morel et al., 1984; Piechowski et al., 1984). Dans ces études, les techniques d'évaporation thermique et de déposition de films par évaporation du solvant ont été utilisées pour disposer le pigment entre les électrodes d'aluminium et d'argent. Il est montré que la structure moléculaire du pigment joue un rôle important dans les mécanismes de transduction énergétique des cellules photovoltaïques. A titre d'exemple, la substitution d'un groupement NO_2 par un atome d'hydrogène

sur la structure des merocyanines mène à une variation de l'efficacité quantique de génération de charge de 0,01 à 3,80 %. La faible performance du pigment comportant le groupement NO_2 est interprétée comme étant due à la présence de sites de conversion interne pour les processus de torsion ou de photodissociation. De plus, seulement en inversant la position de deux groupements sur la molécule, une variation de plus d'un ordre de grandeur fut observée dans l'efficacité quantique de génération de charge. Ainsi, de faibles modifications de l'organisation structurale des molécules peuvent fortement affecter les propriétés photovoltaïques des cellules solaires. Il est donc intéressant d'analyser les propriétés photovoltaïques et électriques des molécules de chlorophylle b (chl b) dont la structure diffère de la chl a seulement par la présence d'un groupement aldéhyde, au lieu d'un groupement méthyl, sur l'anneau conjugué. Cette faible différence au niveau de la structure moléculaire affecte considérablement le profil du spectre d'absorption du pigment. De plus, les molécules de chl b constituent un pigment accessoire important pour le transfert d'énergie lumineuse aux centres réactionnels dans les plantes vertes (Govindjee, 1975).

1.2 Objectifs du travail

Le projet de recherche porte essentiellement sur l'analyse des propriétés photovoltaïques et électriques de différents pigments organiques à l'état pur. Les pigments utilisés sont les molécules de chl a, chl b et d'un complexe de porphyrine. Les pigments chlorophylliens ont été utilisés à cause de leurs fortes implications au niveau des mécanismes primaires de la photosynthèse. Les molécules de porphyrine furent uti-

lisées étant donné la possibilité de synthétiser des structures possédant de courtes chaînes hydrocarbonées sur l'anneau conjugué de la molécule. De plus, la structure de base des porphyrines est semblable à celle de la chlorophylle. De cette façon, nous pourrions analyser l'influence de la structure moléculaire du pigment sur les propriétés de transduction énergétique des cellules photovoltaïques.

La technique Langmuir-Blodgett sera utilisée pour déposer les couches monomoléculaires de pigments entre deux électrodes métalliques semi-transparentes, soit l'aluminium et l'argent. L'utilisation de cette technique est particulièrement intéressante dans le cadre de cette étude car ce système modèle produit une organisation moléculaire ordonnée qui peut faciliter les mécanismes de transduction d'énergie dans le pigment. Toutefois, une limitation de cette technique réside dans le fait que plusieurs films de porphyrine possédant de courtes chaînes hydrocarbonées sont instables à l'interface air/eau et la présence de diluants est souvent nécessaire pour stabiliser le film monomoléculaire (Adler, 1979; Vandevyver et al., 1982; Bull et Bulkowski, 1983; McArdle et Ruaudel-Teixier, 1985; Beswick et Pitt, 1988). La présence de longues chaînes hydrocarbonées sur la molécule est souvent nécessaire pour assurer une orientation et une organisation structurale du film monomoléculaire à l'interface air/eau. Par ailleurs, il fut montré que la nature des interactions des molécules de porphyrine dans les couches monomoléculaires varie selon la pression de surface (Miller et al., 1985). De plus, différentes espèces chargées ont été détectées dans les films de porphyrine selon le pH de la sous-phase (Bardwell et Bolton, 1984; Ringuet et al., 1986). Ainsi, afin de bien caractériser l'organisation structurale des

molécules de porphyrine dans notre système, une étude préalable aux mesures photovoltaïques consistera à analyser les propriétés monomoléculaires des dérivés de porphyrine. Dans cette étude, les propriétés de surface des monocouches de pigment seront déterminées à partir des isothermes de pression et de potentiel de surface. De plus, les caractéristiques spectrales des films monomoléculaires de porphyrine, déposés sur substrats solides par la technique Langmuir-Blodgett, seront analysées. A partir de cette étude, nous pourrons obtenir des informations sur la stabilité du film à l'interface air/eau, sur l'orientation des molécules ainsi que sur la nature des interactions moléculaires dans les films de porphyrine autant à l'interface air/eau que sur substrats solides. Suite à cette étude, nous allons utiliser la porphyrine qui nous semble la plus susceptible de présenter de bonnes caractéristiques photovoltaïques.

Les propriétés photovoltaïques des cellules seront déterminées à partir des mesures de photocourant en court-circuit, de phototension en circuit-ouvert, d'efficacité de conversion énergétique et de rendement quantique de génération de charge. La résistance interne des cellules sera évaluée à partir des courbes de photocourant en fonction de la phototension pour différentes résistances de charge appliquées à la cellule. L'influence de l'intensité lumineuse sur le photocourant sera analysée à différentes longueurs d'onde. La détermination des spectres d'action, suite à l'illumination des cellules du côté de chaque électrode métallique, nous permettra d'obtenir des informations sur les mécanismes de génération de charge dans le pigment. De plus, un traitement théorique des spectres d'action sera effectué afin d'apporter une interprétation

des mesures expérimentales sur une base satisfaisant les principes théoriques.

Les propriétés électriques des cellules seront déterminées à partir de la méthode de mesures d'ondes triangulaires à basse fréquence (Twarowski et Albrecht, 1979). Cette méthode consiste à appliquer une tension triangulaire d'amplitude et de fréquence donnée à la cellule et de mesurer simultanément le courant circulant dans la pile en fonction de la tension appliquée. A partir de ces courbes courant-tension, les valeurs de résistance et de capacité de jonction seront évaluées pour différentes tensions et fréquences. De plus, si la capacité mesurée est associée à une barrière de type Schottky, alors le graphique de l'inverse de la capacité au carré ($1/C^2$) en fonction de la tension appliquée devrait donner une droite qui nous permettra de déterminer les paramètres tels que le potentiel de barrière, la largeur de la zone de désertion et la densité de porteurs de charge. Finalement, l'influence de l'épaisseur du pigment sur les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules de chl b sera analysée.

Tel que mentionné précédemment, la présence d'une couche isolante à l'interface métal/pigment peut fortement altérer les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules. Cette couche interfaciale est formée dans notre cas par les couches d'oxyde d'aluminium et de chrome ainsi que par une monocouche d'arachidate de cadmium servant de base hydrophobe pour la déposition des films Langmuir-Blodgett de pigments. Une attention particulière sera donc portée tout au long de cette étude à cette couche isolante présente dans nos cellules photovoltaïques. Nous croyons que cette programmation de recherche permettra de mieux carac-

tériser les mécanismes de génération de porteurs de charge et de transduction énergétique impliqués dans les cellules photovoltaïques à base de pigments organiques.

1.3 Théorie de l'effet photovoltaïque

Les notions théoriques des processus de photoconduction étant vastes et complexes, nous allons seulement présenter les principes de base de l'effet photovoltaïque.

La théorie quantique prédit que les électrons d'un atome isolé sont distribués dans des niveaux d'énergie discrets. Toutefois, lorsqu'un groupe d'atomes interagissent entre eux, comme dans un cristal, les orbitales de chaque atome se recouvrent et les niveaux d'énergie sont séparés en orbitales liantes ou anti-liantes, appelées bandes d'énergie (Mickey, 1981). La distribution des électrons dans ces niveaux d'énergie est décrite par la fonction de Fermi ($f(E)$), laquelle attribue la probabilité qu'un état énergétique soit occupé par un électron:

$$f(E) = \frac{1}{\exp((E-E_f)/kT)+1} \quad (1)$$

où E représente le niveau énergétique d'un état permis, E_f est le niveau de Fermi, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Le niveau de Fermi est par définition l'énergie à laquelle la probabilité qu'un état soit rempli par un électron est $\frac{1}{2}$. Le niveau de Fermi peut également être défini comme le plus haut niveau énergétique qu'un électron puisse posséder au zéro absolu.

Les propriétés électriques d'un matériau sont intimement reliées à la structure des bandes énergétiques. La bande d'énergie complètement remplie d'électrons au niveau énergétique le plus élevé correspond à l'état fondamental des électrons de valence et est appelée bande de valence (Bv). Par ailleurs, la bande de conduction (Bc) du matériau réfère à la bande d'énergie permise qui est vide ou partiellement remplie d'électrons. La bande interdite (Bi) séparant ces deux niveaux énergétiques varie selon la nature du matériau utilisé. Dans le cas d'un isolant, l'énergie de la bande interdite est si élevée que sous des conditions expérimentales normales, très peu d'électrons dans la bande de valence peuvent être excités jusqu'à la bande de conduction. Toutefois, dans le cas des matériaux conducteurs, la bande de conduction est très près ou peut même recouvrir la bande de valence. Par conséquent, seulement une faible énergie est nécessaire pour exciter les électrons dans la bande de conduction. Les semi-conducteurs possèdent des structures de bandes d'énergie similaires aux isolants, sauf que la largeur de la bande interdite est beaucoup plus faible. Les électrons peuvent donc être excités dans la bande de conduction au moyen d'une énergie thermique ou optique pour éventuellement contribuer au courant électrique. Lorsque les électrons sont excités dans la bande de conduction, ces derniers laissent des sites vacants (trous) dans la bande de valence. Les électrons de la bande de valence peuvent alors combler ces sites vacants laissant de nouveaux trous aux positions préalablement occupées. Ainsi, les processus de conduction dans les semi-conducteurs sont reliés à deux types de porteurs de charge, soit les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Lorsque la conduction est exclusivement attribuable aux électrons excités de la bande de valence à la bande de

conduction, le semi-conducteur est dit intrinsèque.

La conduction d'un semi-conducteur peut être accrue par l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin. L'introduction de ces atomes, appelés dopants, affecte la périodicité du réseau cristallin du semi-conducteur pour ainsi entraîner la formation de niveaux énergétiques additionnels dans et entre les bandes permises. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit extrinsèque et les porteurs majoritaires (électrons ou trous) sont déterminés par le choix du dopant. La figure 1 montre l'effet de l'insertion de différents dopants sur la structure des bandes d'énergie d'un cristal de silicium. Dans le cas d'un réseau cristallin de silicium pur (fig. 1A), chacun des quatre électrons de valence de l'atome est partagé avec autant d'atomes voisins par le biais de liens covalents. Dans ce cas, le niveau de Fermi du semi-conducteur est situé exactement au milieu de la bande interdite et le matériel possède autant d'électrons que de trous pour la conduction.

La substitution de quelques atomes de silicium par des atomes de phosphore introduit des électrons en surplus dans le réseau (fig 1B). En effet, le phosphore possède cinq électrons de valence mais seulement quatre d'entre eux sont nécessaires pour former les liens covalents avec les atomes de silicium adjacents. L'électron en surplus entraîne la formation d'un niveau énergétique donneur (E_D) très près de la bande de conduction. Etant donné que cet électron est retenu que par l'attraction coulombienne au noyau du dopant, il peut être excité dans la bande de conduction avec une énergie beaucoup plus faible que celle requise pour qu'un électron de la bande de valence puisse traverser la totalité de la bande interdite. Les porteurs majoritaires étant les électrons négatifs,

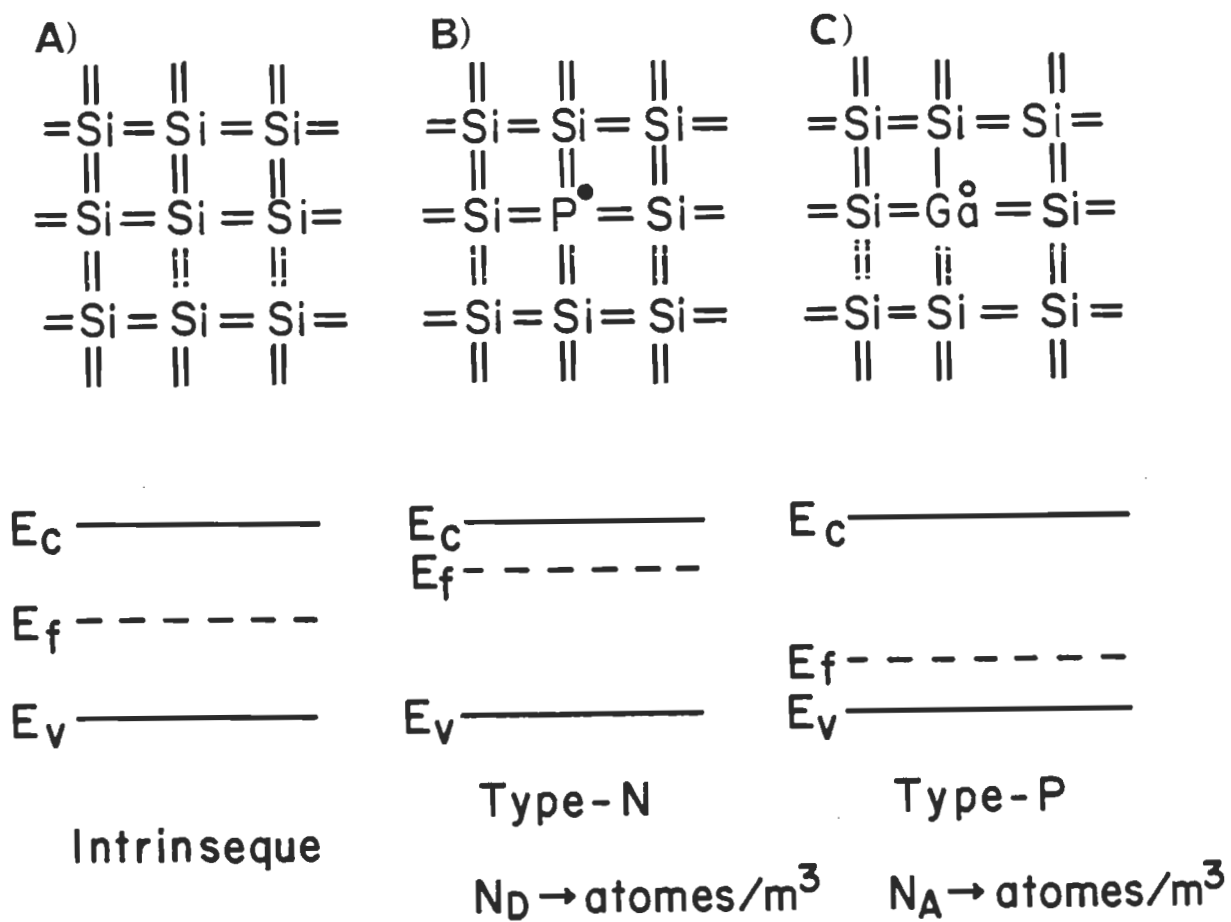


Figure 1. Effet des impuretés sur la structure des bandes énergétiques d'un réseau cristallin de silicium. Représentation d'un semi-conducteur a) intrinsèque, b) extrinsèque type-n et c) extrinsèque type-p.

le matériau est référé comme un semi-conducteur de type-n. De façon similaire, les atomes de silicium peuvent être substitués par des atomes possédant un électron de valence inférieur, tel le gallium (fig. 1C). Dans ce cas, le manque d'électron entraîne la formation d'un niveau d'énergie accepteur (E_A) près de la bande de valence. Par conséquent, les électrons de la bande de valence peuvent être excités au moyen d'une faible énergie dans ce niveau accepteur créant ainsi un nombre égal de trous dans la bande de valence. La conduction survient lorsque les électrons de la bande de valence comblent les trous pour laisser derrière eux de nouveaux sites vacants. Les porteurs majoritaires étant dans ce cas les trous positifs, le matériau est référé comme un semi-conducteur de type-p. Le niveau de Fermi des semi-conducteurs extrinsèques est déplacé vers les niveaux d'énergie donneurs ou accepteurs selon la nature de l'impureté.

L'absorption d'énergie lumineuse par un semi-conducteur peut donc générer des porteurs de charge négatifs (électrons) et positifs (trous). Or, ces électrons et trous vont éventuellement se recombiner en dissipant l'énergie absorbée sous forme de chaleur ou par émission de photons. Dans le cas des cellules solaires, la recombinaison de ces électrons et trous est évitée par la présence d'un champ électrique inhérent à la cellule qui sépare les porteurs de charge pour ainsi générer un courant électrique. Pour illustrer cet effet, la figure 2 montre le diagramme d'énergie d'un système Al/semi-conducteur type-p/Ag. Avant contact, chaque composé possède un niveau de Fermi qui lui est propre. L'aluminium possède une faible fonction de travail ($\phi=4,17$ eV; Rivière, 1969) et tend à former un contact rectifiant avec les molécules de chl a,

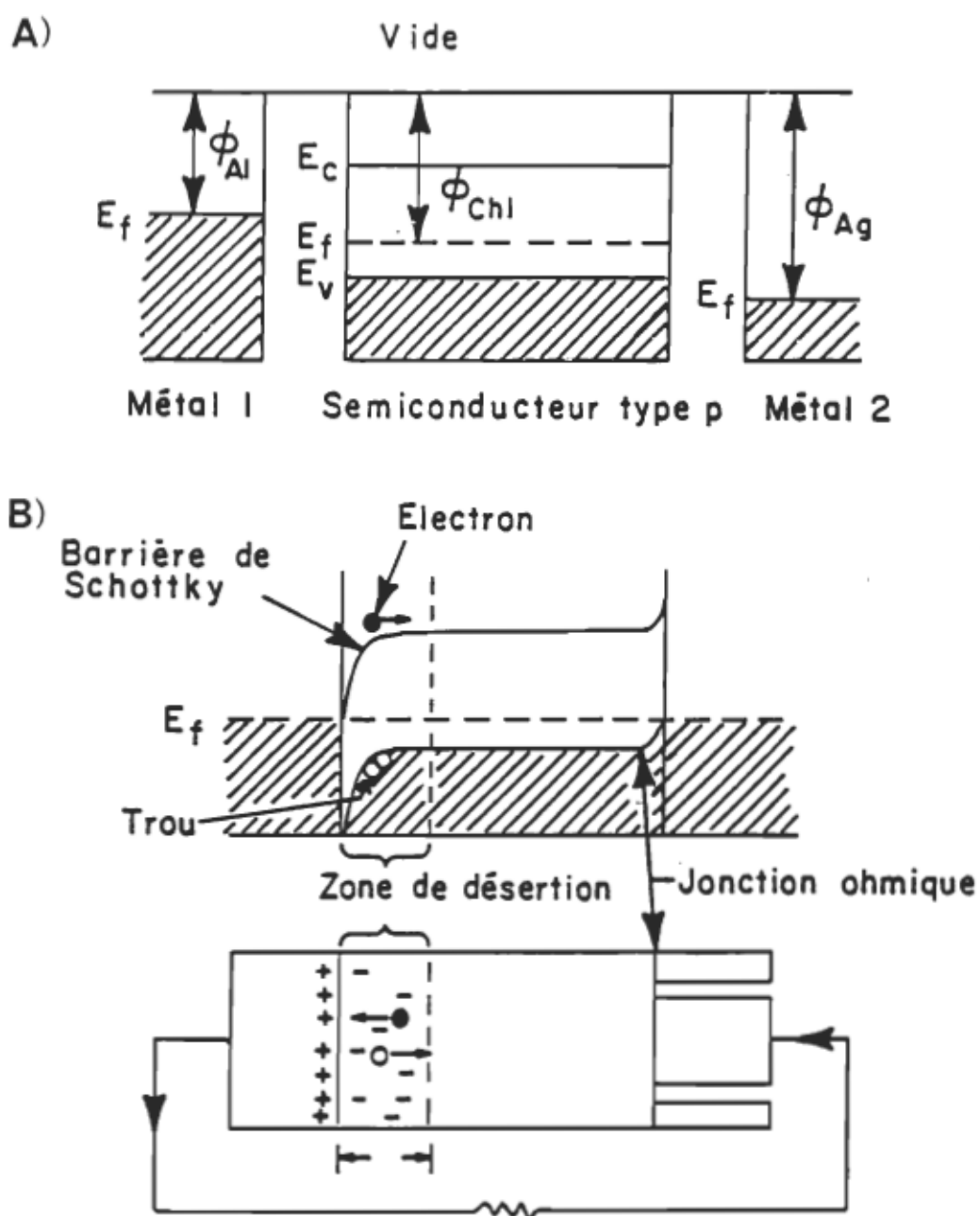


Fig. 2. Diagramme d'énergie d'un système Al/semi-conducteur type-p/Ag a) avant contact et b) après contact.

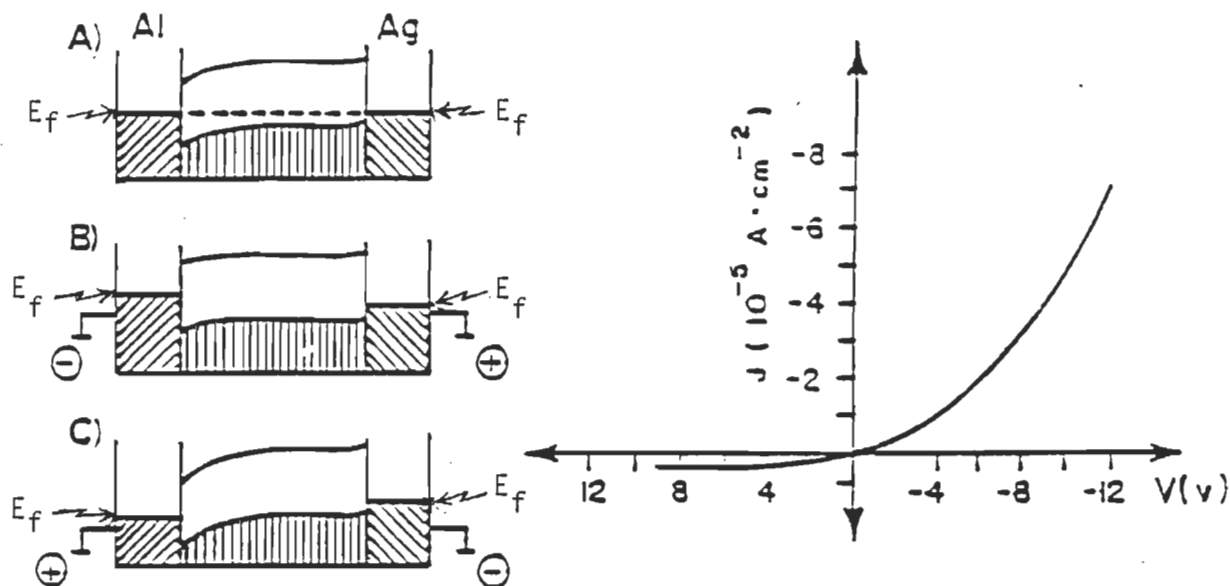
un semi-conducteur de type p (Terenin et al., 1959). La fonction de travail est définie comme l'énergie requise pour extraire un électron du matériau. Le niveau de Fermi du semi-conducteur de type-p se situe près de la bande de valence et possède une fonction de travail se situant entre celles des électrodes métalliques. Lorsque ces trois composantes sont mises en contact, un transfert d'électrons s'effectue de l'aluminium au semi-conducteur et du semi-conducteur à l'argent pour ainsi équilibrer le niveau de Fermi à travers toute la cellule. Il est à noter qu'un transfert de trous s'effectue également dans le sens inverse. Ce déplacement de charges a pour effet de créer un champ électrique à l'interface aluminium/semi-conducteur formant ainsi une zone désertée de porteurs de charge libres (W). Le transfert de charges continue jusqu'à ce que le courant de diffusion dû au gradient de concentration de porteurs soit contrebalancé par le champ électrique interne. Les électrons étant les porteurs minoritaires dans un semi-conducteur de type-p, il y aura formation d'une barrière de type Schottky à la jonction aluminium/pigment et un contact plutôt ohmique à l'interface pigment/argent. Ainsi, les porteurs de charge générés dans la zone de désertion seront alors séparés par le champ électrique inhérent à la cellule.

L'expression reliant le courant (I) à la tension (V) appliquée à la cellule photovoltaïque est donnée par l'équation modifiée de Shockley:

$$I = I_0 (e^{q(V-IR)/nkT} - 1) \quad (2)$$

où I_0 est le courant de saturation, q , la charge élémentaire, R , la résistance en série de la cellule, n , le facteur d'idéalité, k , la constante de Boltzmann et T , la température. La figure 3 montre l'effet

-- Courbes I/V



Equation modifiée de Shockley

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q (V - IR)}{nkT} \right) - 1 \right]$$

I courant
 I_0 courant de saturation
 R résistance en série
 n facteur d'idéalité
 k const. de Boltzmann
 T température (K)
 q charge élémentaire

Figure 3. Diagramme des bandes énergétiques d'une jonction de Schottky a) en circuit-ouvert, b) sous polarisation directe et c) sous polarisation inverse.

d'une polarisation externe sur le courant circulant à l'obscurité d'une cellule solaire de type Schottky. Si aucune tension n'est appliquée aux bornes de la cellule, les composantes sont alors dans les conditions d'équilibre. Dans ce cas, le courant dû au champ électrique interne est égal à celui de la diffusion dû au gradient de concentration des porteurs et aucun courant n'est généré par la cellule. L'application d'un champ électrique dans la direction opposée au champ interne de la cellule (i.e. la borne négative à l'électrode d'aluminium) a pour effet de diminuer le potentiel de barrière de la cellule. Les électrons pourront alors surmonter plus aisément la barrière d'énergie, ainsi, le courant augmentera de façon exponentielle avec la tension appliquée à la cellule telle qu'indiquée par l'équation modifiée de Shockley. Par contre, l'application d'une polarisation inverse aux bornes de la cellule (i.e. borne négative à l'électrode d'argent) a pour effet d'augmenter le potentiel de barrière de la jonction rectifiante. Par conséquent, les électrons n'auront pas l'énergie suffisante pour surmonter cette barrière énergétique ainsi, seulement les électrons excités thermiquement dans le semi-conducteur pourront générer un courant. Or, comme les électrons sont les porteurs minoritaires dans un semi-conducteur de type-p, la cellule photovoltaïque produira un très faible courant, appelé courant de saturation.

Nous avons analysé jusqu'à maintenant les différents processus de base à l'origine de la génération et de la séparation des porteurs de charge dans les cellules solaires. Toutefois, les caractéristiques photovoltaïques et électriques de ces cellules sont dépendantes de plusieurs facteurs (couche isolante, états de surface, pièges, mobilité des por-

teurs de charge...Sze, 1969; Meier, 1974)). Ces nombreux paramètres rendent souvent l'interprétation des mesures très ardue. Ainsi, il est important dans le cadre de cette étude, d'effectuer des mesures de façon systématique, car, toutes variations des conditions expérimentales, si faibles soient-elles, peuvent fortement altérer les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules à base de pigments organiques.

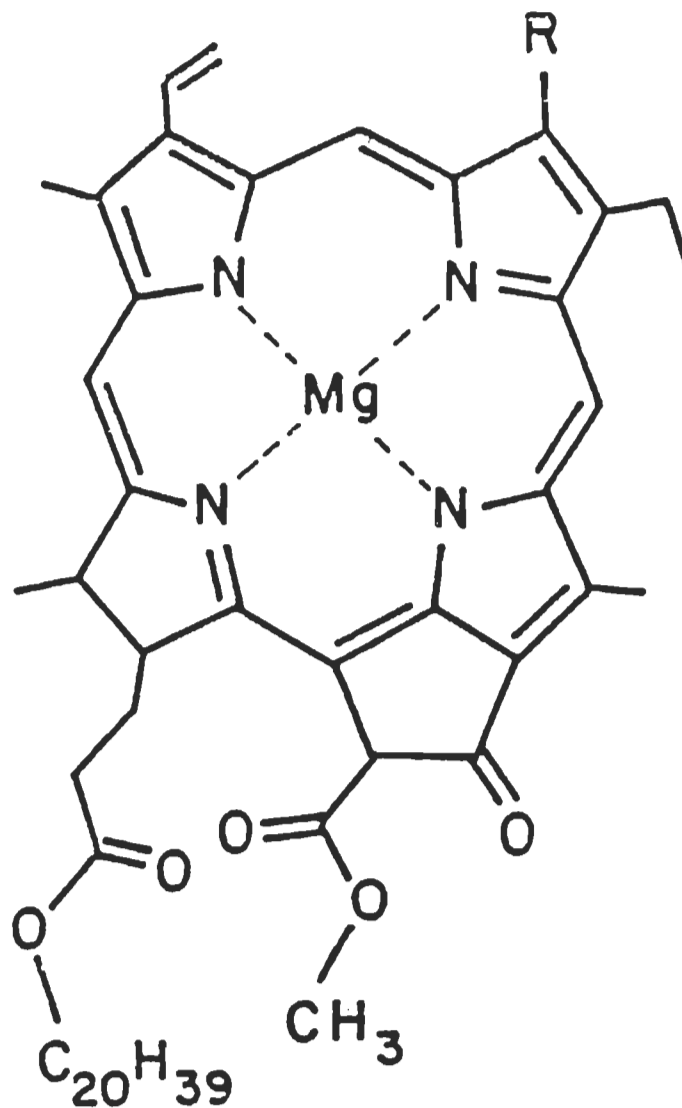
CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1 Produits utilisés

Deux classes de pigment ont été utilisées dans le cadre de cette étude, soit les pigments chlorophylliens et les porphyrines synthétiques. Les structures moléculaires de ces pigments sont respectivement présentées aux figures 4 et 5. Les molécules de chl a furent extraites des feuilles d'épinards selon la méthode d'Omata et Murata (1980). La première étape de cette méthode consiste à extraire partiellement la chl a par précipitation au dioxane. Par la suite, les molécules de chl a sont séparées des autres pigments photosynthétiques par chromatographie sur colonne sépharose CL-6B. La pureté de la chl a fut vérifiée par chromatographie sur couches minces, chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et par les caractéristiques des isothermes de pression de surface (Tancrede et al., 1982). Les molécules de chl b proviennent de Sigma et furent utilisées sans purification supplémentaire.

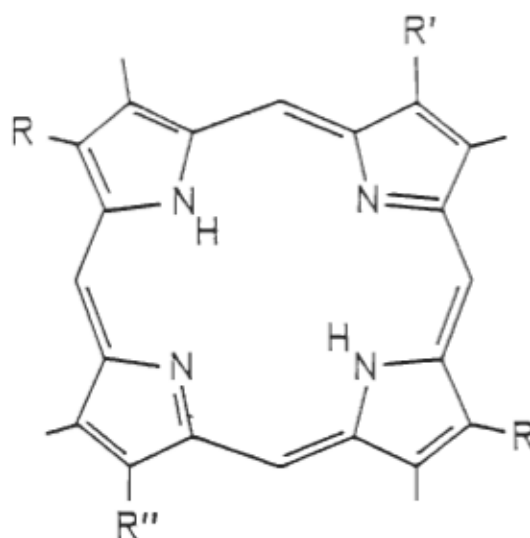
Tous les dérivés de porphyrine utilisés furent synthétisés dans le laboratoire du Professeur Ringuet. Les dérivés ont été purifiés par recristallisation dans différents solvants jusqu'à l'obtention d'une seule tâche en chromatographie sur couches minces. La forme dication du dérivé de porphyrine (V1) fut obtenue en dissolvant la molécule sous forme de base libre dans un mélange tétrahydrofurane/acide chlorhydrique (1:1) suivie d'une dilution avec de l'eau, filtration, puis recristallisation



Chlorophyll a — $R = \text{CH}_3$

Chlorophyll b — $R = \text{CHO}$

Figure 4. Structure des molécules de chlorophyll a et chlorophyll b.



	R	R'	R''	FORME
(I)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	CH ₂ OH	BASE LIBRE
(II)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	COOH	BASE LIBRE
(III)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	BASE LIBRE
(IV)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	COMPLEXE METALLIQUE (Zn)
(V)	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	CO ₂ C ₁₈ H ₃₇	BASE LIBRE
(VI)	C ₁₈ H ₃₇	CH ₂ CH ₂ COOH	CH ₂ CH ₂ COOH	DICATION

- (I) 12 - hydroxymethyl - 3,8,13,18 - tetramethyl - 2,7,17 - trihexyl - 21H,23H - porphine
 (II) 12 -carboxy -3,8,13,18 - tetramethyl -2,7,17 - trihexyl - 21H,23H - porphine
 (III) 12 -carboethoxy -3,8,13,18 - tetramethyl -2,7,17 - trihexyl - 21H,23H - porphine
 (IV) Zinc - 12 -carboethoxy -3,8,13,18 - tetramethyl -2,7,17 - trihexyl - porphine
 (V) 12 -carbooctadecoxy -3,8,13,18 - tetramethyl -2,7,17 - trihexyl - 21H,23H - porphine
 (VI) 7 -17 -dioctadecyl -3,8,13,18 - tetramethyl - 21H,23H - porphine - 2,12 -
 dipropanoic acid dihydrochloride

Figure 5. Structures moléculaires des dérivés de porphyrine.

du précipité dans un mélange chloroforme/méthanol. La forme dication des molécules de porphyrine fut vérifiée dans une solution de tétrahydrofurane par spectroscopie UV-visible. Il est à noter que tout au long de cette thèse, les dérivés de porphyrine seront référés numériquement de I à VI telle que dénotée à la figure 5. Le degré de pureté des produits est très important dans le cadre de cette étude, particulièrement lors de la détermination des propriétés de surface des couches monomoléculaires des pigments. La provenance des produits ainsi que leurs propriétés et/ou puretés sont présentés dans le tableau 1. La plupart des solvants organiques furent distillés avant usage afin d'éliminer le maximum de contaminants.

2.2 Technique des couches monomoléculaires

La technique des monocouches constitue le principal système modèle pour l'étude des propriétés monomoléculaires de substances amphiphiles. Lorsque ces molécules amphiphiles sont étalées à l'interface air/eau, les groupements polaires des molécules interagissent avec la phase aqueuse alors que les chaînes hydrocarbonées hydrophobes sont orientées de façon quasi-verticale par rapport à la surface aqueuse. Ainsi, l'utilisation de la technique des couches monomoléculaires dans le cadre de cette étude est particulièrement intéressante car, dans ce système modèle, les molécules sont disposées en état ordonné comme dans les modèles de membranes biologiques. L'état et les propriétés des films monomoléculaires sont principalement gouvernés par la structure moléculaire du composé, la température, la composition de la sous-phase ainsi que la pression de surface exercée latéralement sur le film. Il sera donc important de con-

Tableau 1

Caractéristiques des produits utilisés

Produit	Provenance	Propriété et/ou pureté
acide arachidique	Applied Sci. Lab. Inc.	≥99,0 %
acide chlorhydrique	Analar	réactif A.C.S.
acide sulfochromique	Fischer Sci. Co.	
acide sulfurique	Anachemia Chem. Ltd.	réactif A.C.S.
aluminium	Alfa	99,9 %
argent	Alfa	99,9 %
benzène	Anachemia Chem. Ltd.	99,5 % - distillé
bromure de potassium	Fischer Sci. Co.	
chloroforme	Anachemia Chem. Ltd.	réactif A.C.S. 99,5% - distillé
chlorure de cadmium	J.T. Baker Chem. Co.	anhydre
dichromate de potassium	Fischer Sci. Co.	
eau	Lab. U.Q.T.R.	distillée-déminéralisée résistivité: 18 MΩ·cm
éthanol	BDH Chemicals Ltd.	95,0 %
éther éthylique	Anachemia Chem. Ltd.	réactif A.C.S.
hydroxyde de sodium	Fischer Sci. Co.	réactif A.C.S.
paraffine	Fischer Sci. Co.	
sulfate de sodium	Fischer Sci. Co.	anhydre
tampon trizma HCl	Sigma	99,0 %
tampon trizma base	Sigma	99,9 %

server les mêmes conditions expérimentales afin d'éviter toute variation dans la conformation du film monomoléculaire, et ce, particulièrement dans le cadre d'une étude portant sur l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés photovoltaïques. Pour une meilleure compréhension des principes et applications entourant la technique des mono- et multicouches, le livre de Gaines (1966) constitue une excellente revue.

2.2.1 Isothermes de pression et de potentiel de surface

Les propriétés de surface des films monomoléculaires des dérivés de porphyrine ont été déterminées à partir des isothermes de pression et de potentiel de surface. Les dimensions et les diverses caractéristiques du bain de monocouche utilisé dans cette étude ont été décrites antérieurement (Munger, 1979; Ringuet et al., 1986, Munger et al., 1987). Toutes les mesures de pression et de potentiel de surface ont été effectuées en utilisant comme sous-phase, une solution tampon Tris-HCl (pH 8,0) à une concentration 10^{-3} M. La température de la sous-phase pour l'ensemble des expériences se situe à $18,5 \pm 1,5$ °C. Le solvant d'étalement utilisé pour tous les dérivés de porphyrine est le chloroforme. La présence de contaminants dans le solvant fut vérifiée selon la procédure développée par Tancrede et al. (1981). Pour ce faire, 50 ml de chloroforme distillé fut évaporé à sec dans un ballon de verre. Le résidu fut par la suite dissout dans 1 ml de chloroforme et 200 μ l de la solution furent déposés à l'interface air/eau. Suite à la compression, nous avons observé une réponse négligeable par rapport aux mesures expérimentales, soit une réponse inférieure à $0,3 \text{ mN m}^{-1}$ à une distance de 3 cm de la barrière fixe.

Les mesures de potentiel de surface des films monomoléculaires permettent d'obtenir des informations sur la nature des interactions et l'orientation des molécules sur la surface aqueuse. Ces mesures furent déterminées en utilisant une électrode ^{241}Am positionnée au dessus de la surface aqueuse (soit à ≈ 3 mm) et une électrode de platine plongeant dans la sous-phase. Une expérience typique consiste à déposer 125 μl d'une solution de porphyrine ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) à l'interface air/eau. Suite à une attente de 15 minutes, afin de permettre l'évaporation du solvant pour que les molécules puissent atteindre un état d'équilibre, le film monomoléculaire est comprimé à l'aide d'une barrière mobile à une vitesse de 2 cm min^{-1} , soit une vitesse de compression se situant entre 2,5 et 9,5 $\text{\AA}^2 \text{ molécule}^{-1} \text{ min}^{-1}$ selon le nombre de molécules déposées. Connaissant la quantité exacte de molécules étalées à l'interface air/eau ainsi que l'aire de la surface aqueuse entre la barrière mobile et la barrière fixe, nous pouvons mesurer la pression et le potentiel de surface en fonction de l'aire occupée par les molécules. Pour tous les dérivés de porphyrine, les expériences ont été effectuées sous lumière verte pour éviter la photodégradation des pigments.

2.2.2 Films Langmuir-Blodgett

Les films monomoléculaires des différents pigments organiques ont été transférés sur des lamelles de verre selon la technique Langmuir-Blodgett (Gaines, 1966). Les lamelles de verre, préalablement rendues hydrophiles par un lavage dans l'éthanol bouillant puis par immersion dans de l'acide sulfochromique durant quelques jours, furent assemblées 2 x 2 à l'aide de paraffine afin d'obtenir des couches monomoléculaires sur

un seul côté de la lamelle. Pour le transfert d'une seule monocouche de pigment, les lamelles de verre furent neutralisées avec une solution de NaOH 0,01N. La déposition des multicouches de pigment a été effectuée sur des lamelles rendues hydrophobes par la déposition de cinq monocouches d'arachidate de cadmium. Toutefois, il est à noter que pour la préparation des cellules photovoltaïques, une seule couche d'arachidate de cadmium fut utilisée comme base hydrophobe. Ces monocouches du sel de l'acide arachidique furent déposées à une pression de surface de 30 mN m^{-1} , en utilisant comme sous-phase, une solution tampon Tris-HCl 10^{-3}M (pH 8,0) dans laquelle du chlorure de cadmium fut ajouté. Le solvant utilisé pour déposer les molécules d'acide arachidique à l'interface air/eau fut le benzène. Les films Langmuir-Blodgett de porphyrine furent déposés à une pression de surface variant de 6 à 15 mN m^{-1} selon le dérivé de porphyrine utilisé. Pour ce qui est des couches monomoléculaires de chl a et chl b, celles-ci ont été transférées sur substrats solides à une pression de surface de 20 mN m^{-1} . Le solvant d'étalement utilisé pour les molécules de chl a et de chl b fut le benzène alors que le chloroforme a été utilisé pour tous les dérivés de porphyrine. Le transfert des films monomoléculaires de tous les pigments organiques fut effectué sur une solution tampon Tris-HCl 10^{-3}M (pH 8,0) en présence de lumière verte.

2.3 Préparation des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques ont été préparées en disposant les multicouches de pigment entre deux électrodes métalliques semi-transparentes, soit l'aluminium et l'argent. La représentation schématique d'une cellule photovoltaïque est présentée à la figure 6. La méthodolo-

cellule photovoltaïque

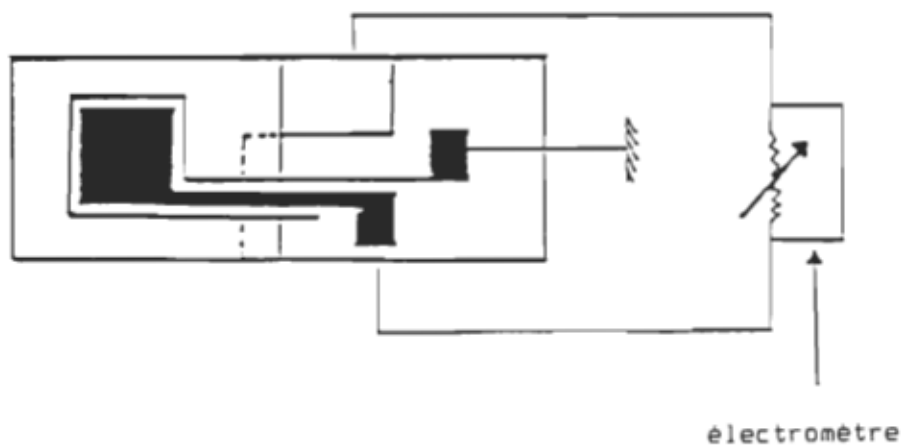
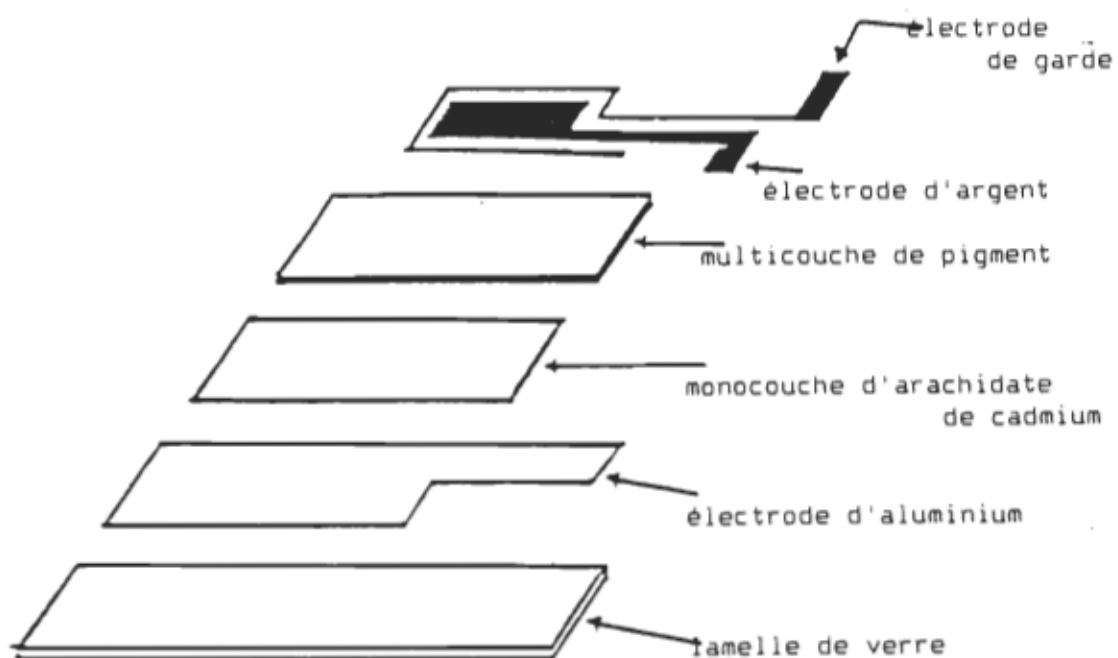


Figure 6. Représentation schématique d'une cellule photovoltaïque.

gie utilisée pour la fabrication de ces piles comporte plusieurs étapes. Dans un premier temps, un mince film d'aluminium ($\approx 70 \text{ \AA}$) est déposé sur une lamelle de verre selon les méthodes d'évaporation suivantes: i) par bombardement électronique sous vide (pression $< 10^{-6}$ Torr) ou ii) par production de plasma en présence d'argon (10^{-3} Torr). Les systèmes à vide utilisés pour ces deux types d'évaporation sont respectivement une pompe cryogénique Varian (modèle VK12B) et une pompe à diffusion Denton (modèle DV-502A). Une fois l'évaporation complétée, le système à vide est ramené à pression atmosphérique en présence d'azote. Les électrodes d'aluminium sont alors immédiatement immergées dans une solution de dichromate de potassium (10^{-6} M) durant 5 à 10 minutes afin d'arrêter le processus de corrosion de l'aluminium (Lawrence et al., 1984).

Les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules à base de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV) ont été analysées. Avant la déposition des multicouches de pigment, l'électrode d'aluminium fut rendue hydrophobe par la déposition d'une monocouche d'arachidate de cadmium. Les cellules photovoltaïques à base de chl a comportent 44 monocouches de pigment déposées sur la couche d'arachidate de cadmium. Cette épaisseur de pigment fut rapportée comme produisant le maximum d'efficacité de conversion énergétique pour les cellules photovoltaïques des films Langmuir-Blodgett de chl a (Lawrence et al., 1981). Pour les cellules contenant le dérivé de porphyrine (IV), 40 monocouches ont été déposées sur le substrat solide à une pression de surface de 12 mN m^{-1} . Finalement, pour les cellules contenant les molécules de chl b, des échantillons comportant 22, 44, 80 et 120 monocouches de pigment ont été analysés.

Les cellules photovoltaïques sont complétées en évaporant sous vide (pression $< 10^{-6}$ Torr) un mince film d'argent sur les multicouches de pigment. Une électrode de garde est également évaporée afin d'éviter les courants de surface. L'évaporation de l'électrode d'argent fut effectuée avec une pompe ionique Riber (modèle Uni-5p) ou une pompe cryogénique Varian (modèle VK12B). Cette évaporation est effectuée en appliquant une forte tension aux bornes d'un creuset de tungstène contenant l'argent. La surface active des cellules photovoltaïques est $0,45 \text{ cm}^2$. La gamme de transparence des électrodes d'aluminium et d'argent à 680 nm pour l'ensemble des cellules photovoltaïques sont respectivement de 13-38 % et 1-38 %. Les propriétés photovoltaïques et électriques de 6 à 10 cellules de chacun des pigments organiques ont été analysées.

2.4 Systèmes de mesures

2.4.1 Mesures photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques réalisées à partir des différents pigments organiques sont placées dans une cage de Faraday en acier inoxydable. Les cellules sont illuminées à l'aide d'une lampe tungstène-halogène de 50 W alimentée par une source de tension (Oriel Corp.). Le faisceau lumineux passe alors à travers un monochromateur (Jobin-Yvon) pour ensuite être focalisé sur le porte-échantillon avec une bande passante de 8 nm. L'énergie lumineuse émise par la lampe aux différentes longueurs d'onde (soit 0,1 à $24,0 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$) est mesurée à l'aide d'une photodiode reliée à un radiomètre (United Detector Technology 21A). Les courants et tensions développés par les cellules sont mesurés avec un

électromètre Keithley 616. La puissance générée par les cellules est mesurée en appliquant une résistance externe (0-1000 M Ω) au circuit. L'efficacité de conversion énergétique est alors obtenue en divisant le maximum de puissance développée par la cellule par la puissance de l'énergie lumineuse incidente. Dans certaines expériences, la cavité creuse du porte-échantillon est reliée à un bain thermostaté afin de contrôler la température de l'enceinte.

2.4.2 Mesures électriques

La méthode oscillographique à basse fréquence sera utilisée pour caractériser les propriétés électriques des cellules photovoltaïques (Twarowski et Albrecht, 1979). Dans cette méthode, une tension triangulaire d'amplitude et de fréquence donnée est appliquée aux bornes de la cellule, et le courant circulant dans la pile est mesuré en fonction de la tension appliquée. Les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques ont été déterminées à l'obscurité et sous illumination pour des fréquences variant de 0,005 à 100 Hz. Le courant généré par les cellules est mesuré à l'aide d'amplificateurs possédant des gains variant de 5×10^3 à 2×10^8 volts/ampère. Une moyenne de 5 à 100 courbes courant-tension ont été effectuées pour chaque mesure afin d'accroître la précision du signal. Le modèle utilisé pour déterminer les valeurs de résistance et de capacité à partir des courbes courant-tension est présenté à la section 3.4.1.

2.5 Méthodes spectroscopiques

Les spectres d'absorption des mono- et multicouches de pigment ont été déterminés en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer (modèle 533). Dû à la présence des électrodes métalliques semi-transparentes dans les cellules, les spectres d'absorption des multicouches de pigment ont été mesurés sur des lamelles de verre qui ont été ajoutées aux électrodes métalliques lors de la déposition des films Langmuir-Blodgett. Nous avons considéré les spectres d'absorption de ces échantillons comme étant similaires à ceux des multicouches de pigment présent dans les cellules solaires. Pour les échantillons comportant une seule monocouche de porphyrine, de deux à dix lamelles furent alignées dans le parcours optique afin d'obtenir une meilleure résolution des bandes d'absorption dans certaines régions spectrales.

Les spectres infrarouges des porphyrines ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer (modèle 1430). Le spectre infrarouge du film monomoléculaire du dérivé de porphyrine (III) étalé à l'interface air/eau fut déterminé selon la procédure suivante: 20 minutes après la déposition du dérivé de porphyrine sur la surface aqueuse, le film monomoléculaire est comprimé rapidement jusqu'au collapse à l'aide de deux barrières mobiles. Le film est alors récupéré de la surface aqueuse et est remis en solution dans le chloroforme. Cette procédure est effectuée à plusieurs reprises afin de récupérer suffisamment de substance pour permettre la détermination du spectre infrarouge. Par la suite, la solution est séchée sur du sulfate de sodium afin d'éliminer la présence d'eau. Après filtration et évaporation du solvant sous vide, le résidu

est remis en solution en présence de KBr en utilisant un minimum de solvant. Finalement, le solvant est évaporé sous un faible jet d'azote et le spectre infrarouge de la pastille de KBr est déterminé.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Films monomoléculaires des dérivés de porphyrine

Par la synthèse des porphyrines surfactantes, il nous est possible d'étudier directement l'influence de la structure moléculaire des porphyrines sur les propriétés des films monomoléculaires. Dans ce chapitre, une étude comparative des isothermes de pression de surface et de potentiel de surface d'une série de dérivés de porphyrine est présentée. L'emphase de l'étude est portée sur l'influence de la nature du groupement polaire et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée liée à l'anneau porphyrine sur les propriétés de surface et les propriétés électriques des films monomoléculaires à l'interface air/eau. De plus, les caractéristiques spectrales des films de porphyrine, déposés sur substrats solides par la technique Langmuir-Blodgett, sont présentées.

3.1.1 Isothermes de pression et de potentiel de surface

Les isothermes de pression de surface et de potentiel de surface des dérivés de porphyrine (I), (II) et (III) sont présentés à la figure 7. Ces molécules diffèrent seulement par la nature du groupement polaire liée à l'anneau conjugué de la molécule. De cette façon, il est possible d'étudier directement l'influence de ces groupements polaires hydrophiles sur les propriétés monomoléculaires des films de porphyrine.

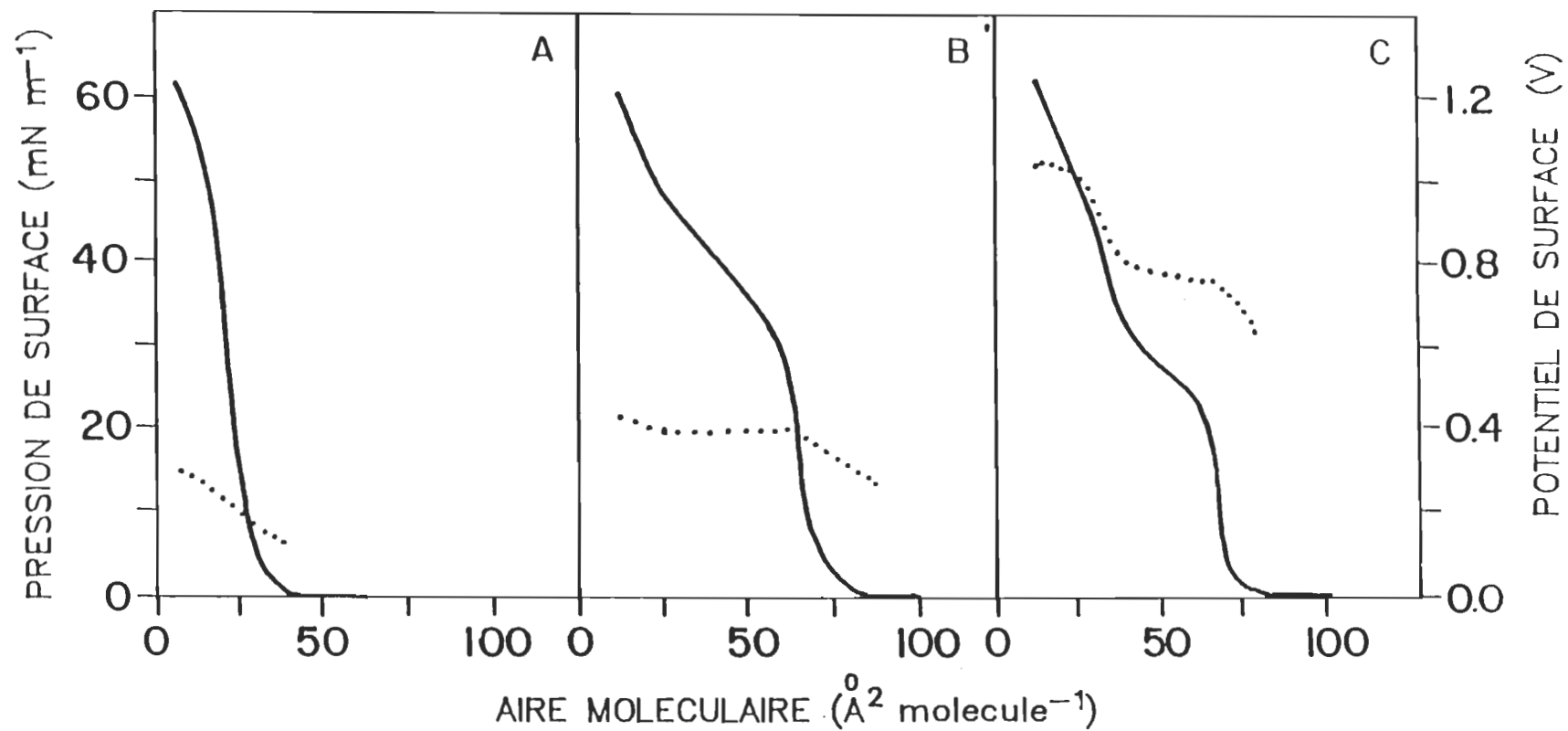


Figure 7. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (.....) des porphyrines avec les groupements polaires: A) hydroxyméthylène (I), B) carboxyle (II) et C) carboéthoxyle (III).

Les groupements polaires pour les porphyrines (I), (II) et (III) sont respectivement les groupes hydroxyméthylène, carboxyle et carboéthoxyle. La porphyrine possédant la fonction alcool comme groupement polaire (I) présente un isotherme de pression de surface caractéristique d'un film solide. L'aire moléculaire de la porphyrine se situe aux environs de $30 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$. De plus, l'isotherme de pression de surface ne présente aucun collapse apparent. A partir d'un modèle moléculaire CPK, l'aire moléculaire minimum que posséderait ce dérivé de porphyrine, si on considère le plan de l'anneau conjugué orienté perpendiculairement à la surface aqueuse, est de l'ordre de $60 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$. Cette valeur est de beaucoup supérieure à l'aire moléculaire limite mesurée dans la courbe de pression de surface. Ces résultats suggèrent la présence de fortes interactions moléculaires dans le film de porphyrine. La nature des interactions dans les films de porphyrine sera discutée plus à fond à la section 3.1.2 (ii).

En ce qui concerne les isothermes de pression de surface des porphyrines avec le groupement carboxyle (II) et ester (III), on peut noter la présence d'un collapse apparent survenant à une pression de surface de 29 et 22 mN m^{-1} , respectivement. Les aires moléculaires des porphyrines (II) et (III), respectivement de 70 et 69 $\text{\AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$, suggèrent une orientation quasi-verticale du plan de l'anneau porphyrine des molécules vis-à-vis la surface aqueuse. Ces aires moléculaires sont beaucoup plus élevées que la valeur obtenue pour la porphyrine avec la fonction alcool. Etant donné que ces trois dérivés de porphyrine sont sensiblement de même dimension, cette caractéristique laisse présager un degré d'interaction moindre dans les films monomoléculaires des porphyrines (II) et (III).

Outre ce degré d'interaction moindre, l'aire moléculaire plus élevée observée dans le cas de la porphyrine (II) peut être partiellement reliée aux processus de solvation des groupes carboxyliques ($pK_a \approx 5$) qui sont pour la plupart dissociés suite à l'étalement des molécules sur la surface aqueuse légèrement alcaline (pH 8,0). Dans le cas de la porphyrine (III), la fonction ester devrait être moins solvatée, mais, la présence du groupement éthyl sur la tête polaire peut contribuer à augmenter l'aire moléculaire en limitant l'approche des molécules environnantes. Il est à mentionner que la valeur de l'aire moléculaire des trois dérivés de porphyrine peut être influencée par la présence de liens hydrogènes s'établissant entre les doublets électroniques des atomes d'azote internes et les molécules d'eau. De cette façon, les films de porphyrine seraient moins compressibles dû à la présence des molécules d'eau entre les anneaux porphyrines des molécules.

Il est possible que la fonction ester de la porphyrine (III) s'hydrolyse sur la surface aqueuse de pH 8,0 pour ainsi mener à la forme acide (II). Afin de vérifier cette possibilité d'hydrolyse, nous avons comparé les spectres infrarouges des porphyrines (II) et (III) à l'état solide avec le film monomoléculaire de la porphyrine (III) étalée à l'interface air/eau (fig.8). Les bandes infrarouges du groupement carbonyle pour la forme acide (II) et ester (III) sont respectivement localisées à 1658 et 1688 cm^{-1} . Or, suite à la récupération du film monomoléculaire de la porphyrine (III) étalée à l'interface air/eau, on note une seule bande infrarouge localisée à 1690 cm^{-1} . Ces résultats indiquent clairement l'absence d'hydrolyse de la fonction ester dans le film monomoléculaire de la porphyrine (III).

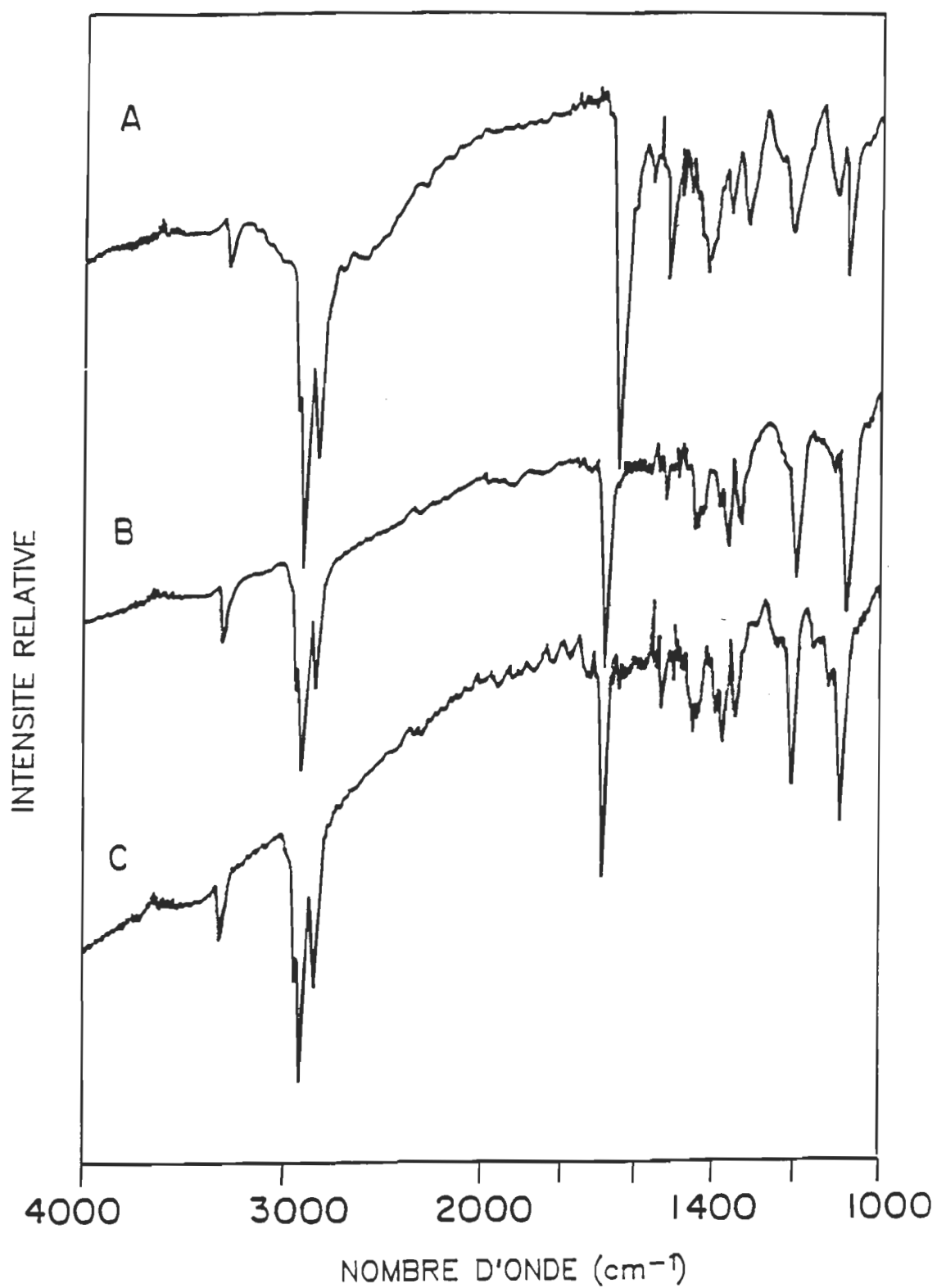


Figure 8. Spectres infrarouges des porphyrines avec les groupements A) acide (II) et B) ester (III) dans l'état solide et C) du film monomoléculaire de la porphyrine avec la fonction ester.

Les isothermes de potentiel de surface des films monomoléculaires des porphyrines (I), (II) et (III) sont présentés à la figure 7. Les mesures de potentiel de surface permettent de tirer des informations sur la nature et l'orientation des molécules à l'interface air/eau (Gaines, 1966). On peut noter dans le cas de la porphyrine avec le groupement alcool, un saut du potentiel de surface suivi d'un accroissement constant des valeurs de ΔV . Pour ce qui est des films monomoléculaires des porphyrines ayant respectivement les groupements acide et ester, le saut du potentiel de surface est suivi dans les deux cas, d'une stabilisation des valeurs de ΔV . Cependant, dans le cas de la porphyrine (III), on peut observer une seconde augmentation du potentiel de surface à une aire moléculaire de $40 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$. Cette caractéristique suggère la présence d'une transition de phase dans le film monomoléculaire de la porphyrine (III) aux faibles aires moléculaires.

Les valeurs du potentiel de surface du film de porphyrine avec le groupement COOEt (III) sont beaucoup plus élevées que celles des films de porphyrines comportant les fonctions CH_2OH (I) ou COOH (II). La valeur du potentiel de surface peut être considérée comme étant la somme de deux contributions: celle due à la projection de la résultante globale du moment dipolaire de la molécule (μ) sur un axe perpendiculaire au plan de la surface aqueuse, et celle provenant de la réorganisation des molécules de solvant à proximité du film monomoléculaire (Γ) (Gaines, 1966):

$$\Delta V = \frac{12 \pi \mu}{A + \Gamma} \quad (3)$$

où A correspond à l'aire moléculaire. Ainsi, les hautes valeurs du potentiel de surface observées dans le film monomoléculaire de la por-

porphyrine (III) peuvent être expliquées par des processus de conjugaison s'établissant entre le groupement carbonyle et l'anneau conjugué de la porphyrine. Cette délocalisation électronique a pour effet de laisser une charge partielle positive sur l'anneau porphyrine alors qu'une charge partielle négative est portée par le groupement carboxyle. Ainsi, si on considère que le plan de l'anneau porphyrine aux hautes pressions de surface est orienté de façon quasi-verticale avec la surface aqueuse, comme le suggère le profil des isothermes de pression de surface, alors la porphyrine (III) posséderait un fort moment dipolaire orienté perpendiculairement par rapport à la surface aqueuse. Dans le cas de la porphyrine (II), la présence d'une charge négative sur le groupe carboxyle dissocié permet un effet de résonance beaucoup plus efficace entre les deux liaisons C-O du carboxyle. Ceci a pour effet de diminuer les processus de conjugaison entre le groupement carboxyle et l'anneau porphyrine pour ainsi diminuer considérablement le moment dipolaire perpendiculaire de la molécule. Les faibles valeurs de potentiel de surface observées pour la porphyrine avec la fonction alcool (I) peuvent être expliquées par l'absence d'un système d'orbitales π sur le groupe polaire pour ainsi limiter la délocalisation électronique de l'anneau porphyrine vers le groupement électro-attracteur.

Les isothermes de pression de surface pour la décompression des films monomoléculaires des porphyrines (I), (II) et (III) ne suivent pas le profil des isothermes de compression. En effet, une chute rapide de la pression de surface fut observée lorsqu'on arrête la compression des films monomoléculaires à une pression de surface inférieure au collapse. Des résultats similaires ont été observés pour des molécules de por-

phyrine à courtes chaînes hydrocarbonées (Jones et al., 1983; Möhwald et al., 1986). De plus, la recompression des films de porphyrine suit de très près les isothermes de pression de surface obtenus lors de la décompression. Ceci laisse indiquer une présence de structures agrégées dans les films de porphyrine étalés à l'interface air/eau, lesquelles demeureraient sous formes agrégées même en diminuant la pression de surface. La présence d'agrégats dans les films de porphyrine peut être détectée si ces structures sont suffisamment grandes et espacées. Or, les mesures du potentiel de surface ont montrées de fortes fluctuations lors de la décompression et recompression des films monomoléculaires des porphyrines (II) et (III). Ces fluctuations peuvent être expliquées par la diffusion d'agrégats de porphyrine sous l'électrode ^{241}Am . Toutefois, dans le cas de la porphyrine avec la fonction alcool (I), les valeurs du potentiel de surface demeurent constantes lors des mesures de décompression et recompression laissant ainsi présager de grandes structures agrégées qui diffuseraient très lentement sur la surface aqueuse. Cette interprétation est appuyée par l'observation de larges agrégats dans le film de porphyrine (I) sur la surface aqueuse, lesquels sont visibles à l'oeil nu.

L'influence d'un atome métallique au centre de l'anneau porphyrine sur les propriétés de surface des molécules fut étudiée pour la porphyrine (III). La figure 9 montre les isothermes de pression et de potentiel de surface de la porphyrine avec la fonction ester (III) et de son complexe de zinc (IV). L'isotherme de pression de surface du complexe métallique se comporte davantage comme un film solide comparativement à la forme base libre. L'aire moléculaire limite pour les deux films de porphyrine est de $67 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$. De plus, le début de

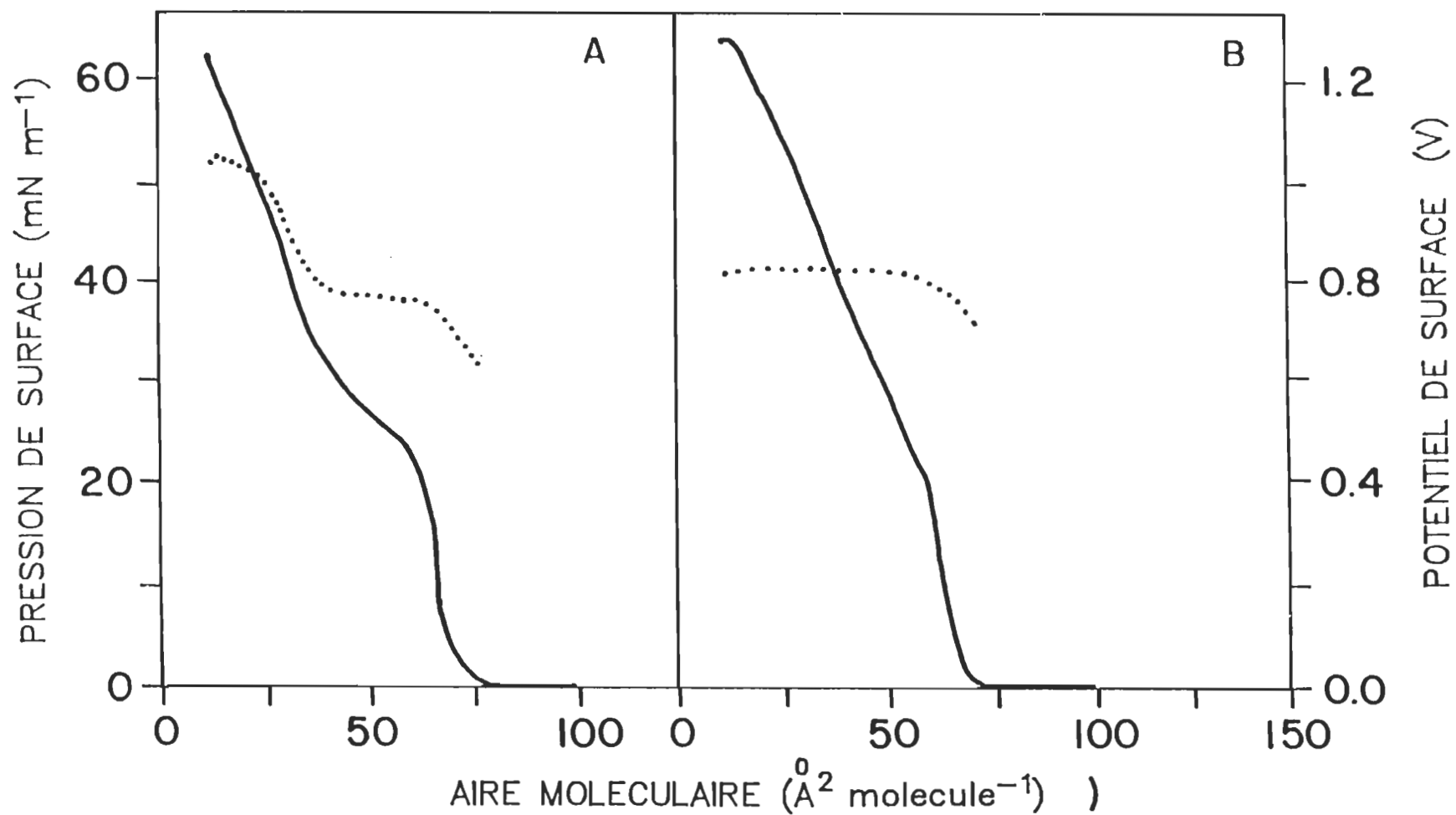


Figure 9. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (.....) A) de la porphyrine (III) et B) de son complexe métallique (IV).

l'accroissement de la pression de surface pour le complexe métallique survient à $68 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ comparativement à $80 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ pour la porphyrine sous forme de base libre. La présence de l'atome de zinc au centre de l'anneau porphyrine peut altérer la géométrie spatiale de la molécule. L'aire moléculaire plus faible observée pour le complexe métallique peut être expliquée par la présence d'interactions entre les orbitales vides de l'atome métallique et le groupement carbonyle d'une molécule adjacente pour ainsi resserrer le compact moléculaire du film de porphyrine. Ce type d'interaction a déjà été proposé dans les films monomoléculaires de chl a via l'atome de magnésium (Chapados et Leblanc, 1983). De plus, la présence de l'atome de zinc diminue la disponibilité des doublets électroniques des atomes d'azotes internes pour des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Il a été démontré que la tendance des complexes de zinc à s'associer avec les molécules comme cinquième ligand est très faible (Chapados et al., 1988). Cette caractéristique peut également contribuer à diminuer l'aire moléculaire de la porphyrine (IV) due à une meilleure compressibilité du film monomoléculaire. Le potentiel de surface du complexe métallique ne présente pas la transition aux faibles aires moléculaires telle que notée dans le film monomoléculaire de la porphyrine sous forme de base libre (IV). En effet, les valeurs du potentiel de surface demeurent constantes à partir de l'inflexion observée dans l'isotherme de pression de surface et ce, jusqu'à la fin de la compression du film. Finalement, tout comme les porphyrines précédentes, de fortes fluctuations ont été observées dans les valeurs du potentiel de surface lors des mesures de décompression et recompression du film monomoléculaire de la porphyrine (IV).

Les isothermes de pression et de potentiel de surface de la porphyrine (V) sont présentés à la figure 10. Cette molécule diffère de la porphyrine (III) seulement par la présence de la longue chaîne hydrocarbonée liée à la fonction ester. Cette modification de la structure moléculaire de la porphyrine altère considérablement le profil de l'isotherme de pression de surface. Le début de l'augmentation de la pression de surface survient à une aire moléculaire de $97 \text{ \AA}^2 \text{ molécule}^{-1}$ suivie d'un plateau où le film se condense sans augmentation importante de la pression de surface. Ce plateau est expliqué par un redressement de la chaîne hydrocarbonée qui s'oriente graduellement de façon verticale par rapport à la surface aqueuse lors de la compression du film. Les mesures de potentiel de surface demeurent toutefois constantes à partir de ce plateau, laissant ainsi présager la présence du collapse à une pression de surface se situant entre 3 et 7 mN m^{-1} . Cette faible pression de collapse est expliquée par la présence de la longue chaîne alkyle, directement liée au groupement ester, qui empêche le groupement hydrophile d'interagir efficacement avec les molécules d'eau de la sous-phase. Ainsi, dû au caractère lipophile de la porphyrine (V), seulement une faible pression de surface est requise pour détacher la fonction ester de la sous-phase. Les mesures de décompression du film de porphyrine présente également une chute rapide de la pression de surface et de fortes variations du potentiel de surface, lesquelles sont caractéristiques d'une présence de structures agrégées.

Nous avons considéré jusqu'à maintenant des molécules comportant un seul groupement polaire lié à l'anneau porphyrine. Cette caractéristique permet l'orientation du plan de l'anneau porphyrine de façon verticale

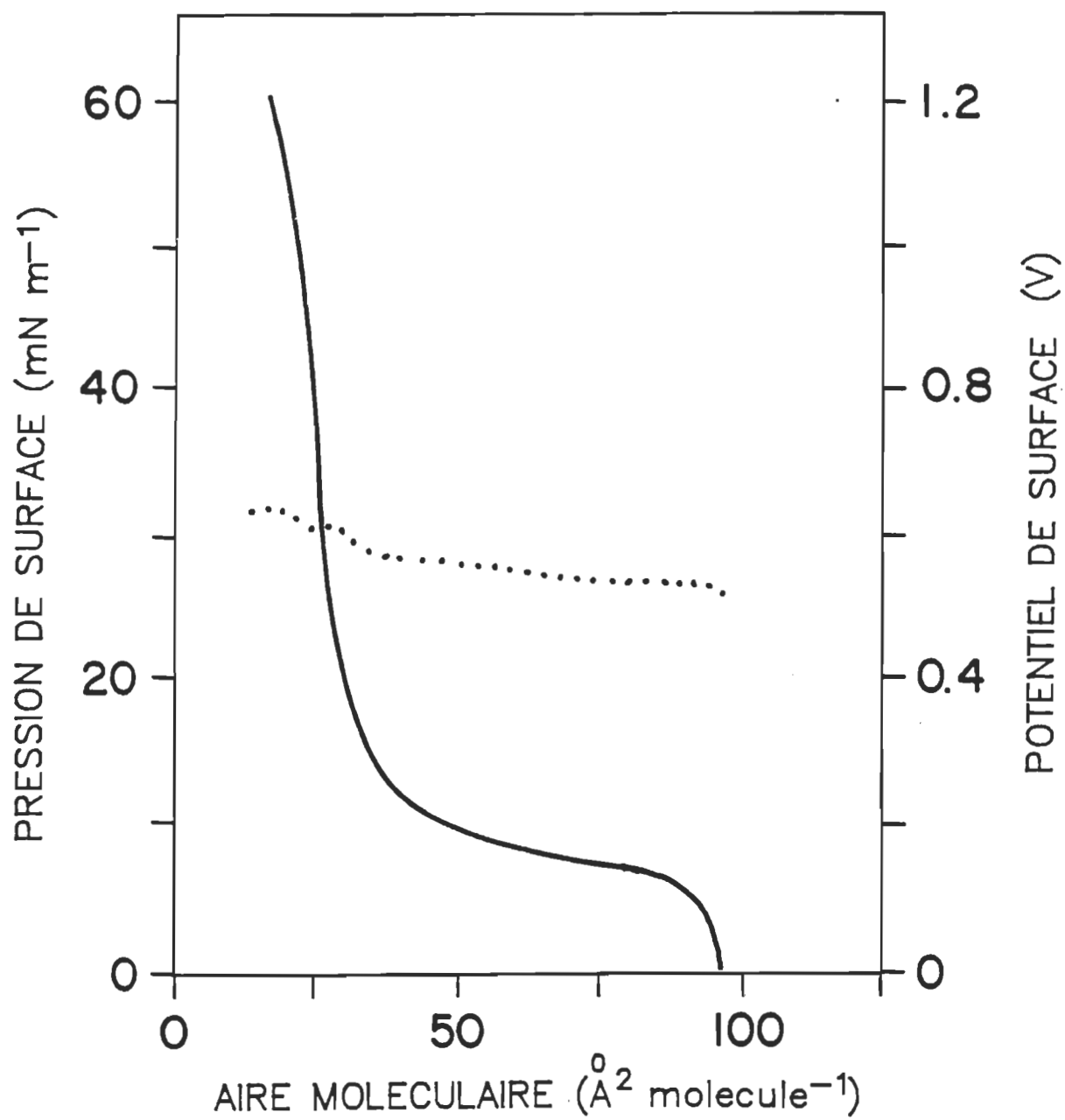


Figure 10. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (.....) de la porphyrine (V).

avec la surface aqueuse pour ainsi diminuer considérablement la surface occupée par la molécule. La porphyrine (VI) possède une structure moléculaire différente, étant liée de façon opposée sur l'anneau conjugué, par deux longues chaînes hydrocarbonées et deux groupements proprionyles. Etant donné que ces groupes proprionyles sont beaucoup plus flexibles que les têtes polaires des porphyrines antérieures, l'interaction de ces groupes hydrophiles avec les molécules d'eau de la sous-phase devrait être accrue. Il a été récemment démontré que les propriétés monomoléculaires de cette porphyrine varient fortement selon le pH et la température de la sous-phase (Ringuet et al., 1986). En fait, les études spectrophotométriques de ce film de porphyrine, déposé sur lamelles de quartz via la technique des monocouches de Langmuir-Blodgett, ont montré un équilibre acido-basique menant à différentes proportions de molécules sous forme de base libre et sous forme dication selon la variation du pH et de la température de la sous-phase (Ringuet et Gagnon, 1985).

Les isothermes de pression et de potentiel de surface de la porphyrine (VI) sont présentés à la figure 11. On peut noter que le début de l'augmentation de la pression de surface survient à une aire moléculaire beaucoup plus élevée que les molécules précédentes. Cette caractéristique est principalement attribuable à la présence des deux groupements proprionyles sur la molécule qui a pour effet d'orienter le plan de l'anneau porphyrine de façon horizontale avec la surface aqueuse. De plus, la solvation des groupes carboxyles, lesquels sont pour la plupart dissociés suite à l'étalement des molécules sur la surface aqueuse alcaline, peut également contribuer à l'augmentation de l'aire moléculaire.

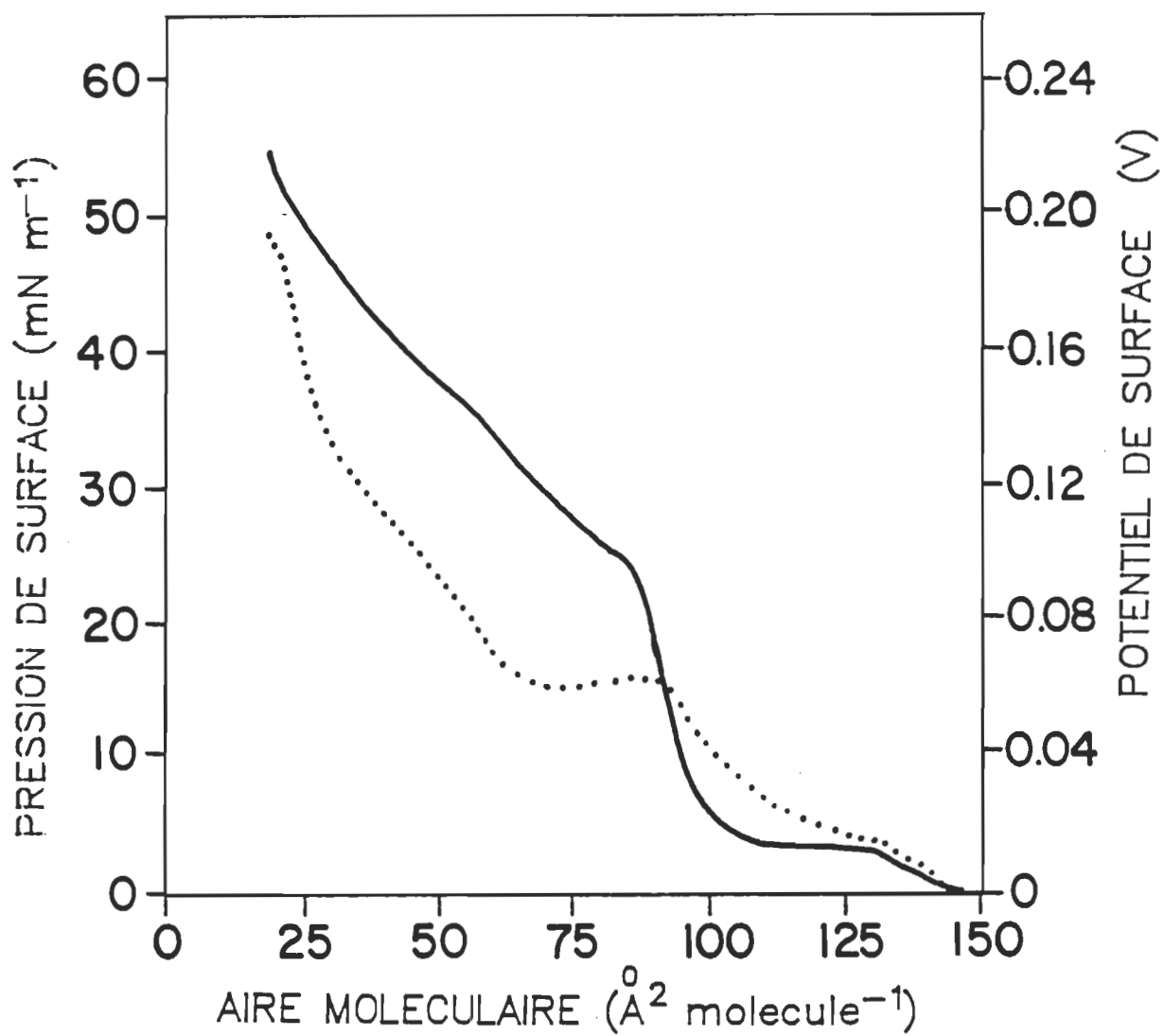


Figure 11. Isothermes de pression de surface (—) et de potentiel de surface (.....) de la porphyrine (VI).

laire. Le spectre d'absorption du film monomoléculaire de la porphyrine (VI), déposé sur substrats solides, montre une neutralisation de la forme dication (vide infra). On peut donc envisager l'hypothèse suivant laquelle la neutralisation de la forme dication a pour effet d'entraîner une solvation des espèces chargées à proximité des molécules pour ainsi contribuer à l'augmentation de l'aire moléculaire de la porphyrine. Finalement, la présence des deux longues chaînes alkyles sont aussi partiellement responsables pour l'aire moléculaire élevée du départ. Le plateau observé aux faibles pressions de surface est expliqué par l'extraction de l'un des deux groupements carboxyles de la sous-phase. Cette extraction du groupement polaire s'effectue à une pression de surface de 3 mN m^{-1} . Les molécules peuvent alors se compacter sans augmentation importante de la pression de surface pour ensuite se comporter comme un film liquide répandu. La pression de collapse de ce film de porphyrine est de 25 mN m^{-1} . Une pression de surface beaucoup plus élevée est donc requise pour extraire le second groupement carboxyle de la sous-phase.

En ce qui concerne les mesures de potentiel de surface du film monomoléculaire de la porphyrine (VI), on note une augmentation des valeurs de ΔV lors de l'extraction du premier groupe carboxyle de la sous-phase, suivie d'une stabilisation du potentiel de surface. Par la suite, un accroissement constant du potentiel de surface est observé jusqu'à la fin de la compression du film. Il est à noter que les valeurs du potentiel de surface sont très faibles comparativement au film de la porphyrine (II), laquelle possède également un groupe carboxyle comme tête polaire. Ceci est expliqué par la présence des deux carbones entre

le groupe carboxyle et l'anneau porphyrine qui empêche les processus de conjugaison pour ainsi diminuer considérablement le moment dipolaire perpendiculaire de la molécule. Finalement, contrairement aux molécules précédentes, les isothermes de pression de surface lors de la décompression et recompression du film monomoléculaire suivent de très près le profil de l'isotherme obtenu lors de la première compression. Des résultats similaires ont été observés en ce qui a trait aux mesures de potentiel de surface. De plus, le film de la porphyrine (VI) ne présente pas de larges fluctuations dans les valeurs du potentiel de surface lors des mesures de décompression et recompression du film. Le dérivé de porphyrine (VI) peut donc former un film monomoléculaire stable à l'interface air/eau qui serait dépourvu de fortes structures agrégées. La présence des deux longues chaînes alkyles, lesquelles ne sont pas directement liées aux groupements polaires de la molécule, ainsi que la flexibilité des groupes hydrophiles seraient à l'origine de la stabilité du film monomoléculaire sur la surface aqueuse.

Les propriétés monomoléculaires des différents dérivés de porphyrine utilisés dans le cadre de cette étude sont présentées dans le tableau 2. On peut noter que les faibles modifications de la structure moléculaire des porphyrines altèrent considérablement le comportement des films de porphyrine à l'interface air/eau. La nature du groupement polaire liée à l'anneau porphyrine constitue un facteur dominant pour les propriétés des molécules à l'interface air/eau. L'effet le plus frappant concerne la porphyrine avec la fonction alcool (I) où les aires moléculaires de ce film de porphyrine sont de beaucoup inférieures à la dimension moléculaire. Cette caractéristique laisse présager que le film de la por-

Tableau 2

Propriétés monomoléculaires des dérivés de porphyrine

porphyrine	Aire moléculaire (\AA^2 molécule $^{-1}$)			Potentiel de surface (V)	
	montée pression de surface	à $\pi = ()$ mN m^{-1}	au changement de pente (π)	ΔV à $\pi = ()$ mN^{-1}	ΔV maximum
I	40,0	24,2 (20) 27,5 (10)	—	0,234 (20) 0,210 (10)	0,332
II	90,0	65,0 (20) 68,7 (10)	62,5 (30,0)	0,403 (20) 0,380 (10)	0,443
III	80,0	63,0 (20) 66,2 (10)	63,5 (22,8)	0,769 (20) 0,757 (10)	1,055
IV	68,5	52,1 (20) 64,8 (10)	62,0 (19,0)	0,784 (20) 0,730 (10)	0,807
V	97,0	46,5 (10) 92,6 (5)	32,0 (11,2) 94,0 (6,4)	0,571 (10) 0,538 (5)	0,645
VI	145,5	84,0 (25) 89,2 (20) 94,6 (10)	86,8 (24,0) 97,5 (3,8) 132,0 (2,8)	0,062 (25) 0,062 (20) 0,057 (10)	0,195

pyrène (I) est totalement agrégé. La porphyrine (VI) présente des aires moléculaires beaucoup plus élevées que les autres molécules due à la présence des longues chaînes alkyles et des deux groupements propionyles qui oriente le plan de l'anneau conjugué de façon horizontale avec la surface aqueuse. De façon générale, les processus de solvation des charges présentes sur certains dérivés de porphyrine contribuent également à augmenter l'aire moléculaire de la porphyrine tout en modifiant possiblement le potentiel de surface global des films monomoléculaires. Finalement, les valeurs de potentiel de surface pour les différents dérivés de porphyrine sont principalement gouvernées par les processus de conjugaison mésomériques s'établissant entre le groupement polaire et l'anneau conjugué de la porphyrine.

3.1.2 Films Langmuir-Blodgett

i) Déposition des films monomoléculaires

Les films monomoléculaires des différents dérivés de porphyrine ont été déposés sur lamelles de verre via la technique Langmuir-Blodgett (Gaines, 1966). La déposition d'une seule monocouche a été effectuée sur des lamelles de verre hydrophile préalablement neutralisées avec une solution NaOH (0,01N) afin d'éviter la dégradation possible des molécules au contact des lamelles acides. Pour ce qui est des multicouches de porphyrine, celles-ci ont été déposées sur une base hydrophobe constituée de cinq monocouches d'arachidate de cadmium.

Le film de porphyrine avec la fonction alcool (I) n'a pu être déposé sur le substrat solide étant donné la grande instabilité des molécules

sur la surface aqueuse. Par ailleurs, les films monomoléculaires des autres dérivés de porphyrine (II-VI) ont tous présentés une excellente qualité de déposition lors du transfert d'une seule monocouche. La déposition des couches monomoléculaires de ces pigments a été effectuée à une pression de surface de 6 à 15 mN m⁻¹ selon le dérivé de porphyrine utilisé. Le rapport de déposition pour l'ensemble des mesures se situe à $1,00 \pm 0,10$. Ce rapport de déposition est défini comme le rapport de l'aire balayée à l'interface air/eau lors du transfert de la monocouche à l'aire recouverte par la (les) monocouche(s) sur la lamelle. Il est à noter que la stabilité des films de porphyrine (II-V) à l'interface air/eau fut atteinte seulement après une longue période d'attente (> 30 minutes). Cette caractéristique laisse présager un fort réarrangement de l'organisation moléculaire dans les films de porphyrine.

En ce qui a trait à la déposition des multicouches des dérivés de porphyrine II à V, le transfert des deux à cinq premières monocouches est caractérisé par une décroissance du rapport de déposition lors du mouvement ascendant de la lamelle de verre. Par la suite, les couches monomoléculaires du pigment sont transférées selon une déposition de type-X (i.e. les films de porphyrine se déposent seulement sur le mouvement descendant du substrat solide). Seul le film monomoléculaire du dérivé de porphyrine (VI) a présenté une déposition classique de type-Y. Dans ce type de déposition, les molécules sont transférées autant sur le mouvement descendant que sur le mouvement ascendant du substrat solide. Le mécanisme entourant la formation des films Langmuir-Blodgett de type-X n'est pas clairement élucidé à ce jour. Certains ont proposé un mécanisme pour lequel une fraction des molécules déposée lors du mouvement

descendant du substrat solide se retourne dans la sous-phase afin de former des interactions de type tête polaire-tête polaire avec les molécules adjacentes de la même couche (Langmuir, 1938; Honig, 1973). Par conséquent, lors du mouvement ascendant du substrat solide, seules les molécules ayant le groupement hydrophile sur la face externe de la couche pourront se lier avec les molécules du film à l'interface air/eau pour ainsi diminuer considérablement le rapport de déposition. En augmentant le nombre de déposition, une structure de plus en plus irrégulière est formée dans la multicouche. Il est proposé que cette structure non-uniforme augmente le processus de retournement des molécules expliquant ainsi la diminution croissante du transfert du film monomoléculaire lors du mouvement ascendant du substrat solide. De plus, il a été montré que des films Langmuir-Blodgett de type-X ou-Y peuvent être obtenus sélectivement en variant le pH et la composition ionique de la sous-phase (Blodgett, 1935; Stephens, 1972). Par ailleurs, selon Hasmonay et al. (1980), il n'est pas nécessaire d'invoquer un mécanisme de retournement pour expliquer la formation des films Langmuir-Blodgett de type-X. Le transfert irrégulier du film monomoléculaire lors du mouvement ascendant du substrat solide est expliqué par des interactions polaires non-favorables dues à la présence d'agrégats sur la couche sous-jacente. La distance entre les agrégats n'empêche pas le transfert du film monomoléculaire lors du mouvement descendant du substrat solide étant donné que le film est transféré de façon entière entre les agrégats. Ce dernier mécanisme pourrait expliquer nos résultats car les isothermes de potentiel de surface des porphyrines présentant une déposition de type-X suggèrent fortement la présence de larges structures agrégées dans le film monomoléculaire.

ii) Caractéristiques spectrales

L'anneau porphyrine possède un système d'électrons- π hautement conjugué favorisant l'absorption de l'énergie lumineuse. Les dérivés de porphyrine non-substitués avec les azotes internes sous forme dication ainsi que les complexes métalliques présentent une symétrie planaire carrée de type D_{4h} (Gouterman, 1978). Les spectres d'absorption de ces porphyrines sont caractérisés par la présence de deux bandes d'absorption dans la région comprise entre 500 et 600 nm. La bande moins énergétique, $Q(0,0)$, provient de la transition électronique de l'état singulet excité de plus faible énergie alors que la bande d'absorption de plus grande énergie, $Q(1,0)$, inclut un mode d'excitation vibrationnelle. Outre ces deux bandes, une bande de Soret très intense, $B(0,0)$, apparaît aux environs de 400 nm provenant de la transition électronique du second état singulet excité. Dans le cas des dérivés de porphyrine sous forme de base libre, la présence des deux hydrogènes, diagonalement opposés au centre de l'anneau conjugué, confère une symétrie rectangulaire de type D_{2h} à la molécule. Les spectres d'absorption de ces molécules présentent alors un dédoublement des bandes $Q(0,0)$ et $Q(1,0)$ dû aux transitions polarisées le long de chaque axe non-équivalent. Ces axes sont respectivement dénotés x et y selon si la polarisation s'effectue le long des azotes protonés ou imines. Les quatre bandes visibles résultantes (I, II, III et IV), classifiées selon une énergie croissante dans le spectre visible, sont respectivement référées aux bandes $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ et $Q_y(1,0)$ (Bergeron et al., 1967). Les termes étio, rhodo, oxo-rhodo et phyllo ont été utilisés afin de classifier la forme spectrale

selon l'intensité relative de ces quatre bandes d'absorption (Smith, 1975). La variation de l'intensité de ces bandes satellites est reliée aux différents groupements liés au macrocycle conjugué.

L'état d'agrégation des dérivés de porphyrine a un impact direct sur l'aire moléculaire des porphyrines à l'interface air-eau. Nous avons donc analysé les spectres d'absorption des porphyrines en solution et sous forme de monocouches. Le spectre d'absorption du dérivé de porphyrine avec la fonction alcool (I) dans une solution de chloroforme est présenté à la figure 12. Ce spectre est typique d'une forme étio présentant des bandes d'absorption selon l'ordre $IV > III > II > I$. Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption dans la région de faible énergie a été amplifiée afin de mieux visualiser les caractéristiques spectrales. Le coefficient d'extinction molaire du maximum d'absorption dans la région bleue varie entre $1,3$ et $1,7 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour tous les dérivés de porphyrine non-métalliques (voir tableau 3). Ces valeurs sont de 10 à 15 fois plus élevées que celles observées pour les bandes satellites. Tel que mentionné précédemment, le film de la porphyrine (I) n'a pu être déposé sur lamelle de verre dû à la grande instabilité des molécules à l'interface air-eau. En effet, une chute rapide de la pression de surface fut observée en arrêtant la compression de ce film de porphyrine à différentes pressions de surface. Cette diminution de la pression latérale est attribuée à de fortes interactions entre les molécules de porphyrine via des liaisons hydrogènes entre les doublets électroniques des atomes d'azote internes d'une molécule et la fonction alcool d'une autre molécule, pour ainsi favoriser l'empilement des molécules. Cette interprétation est supportée par l'observation de

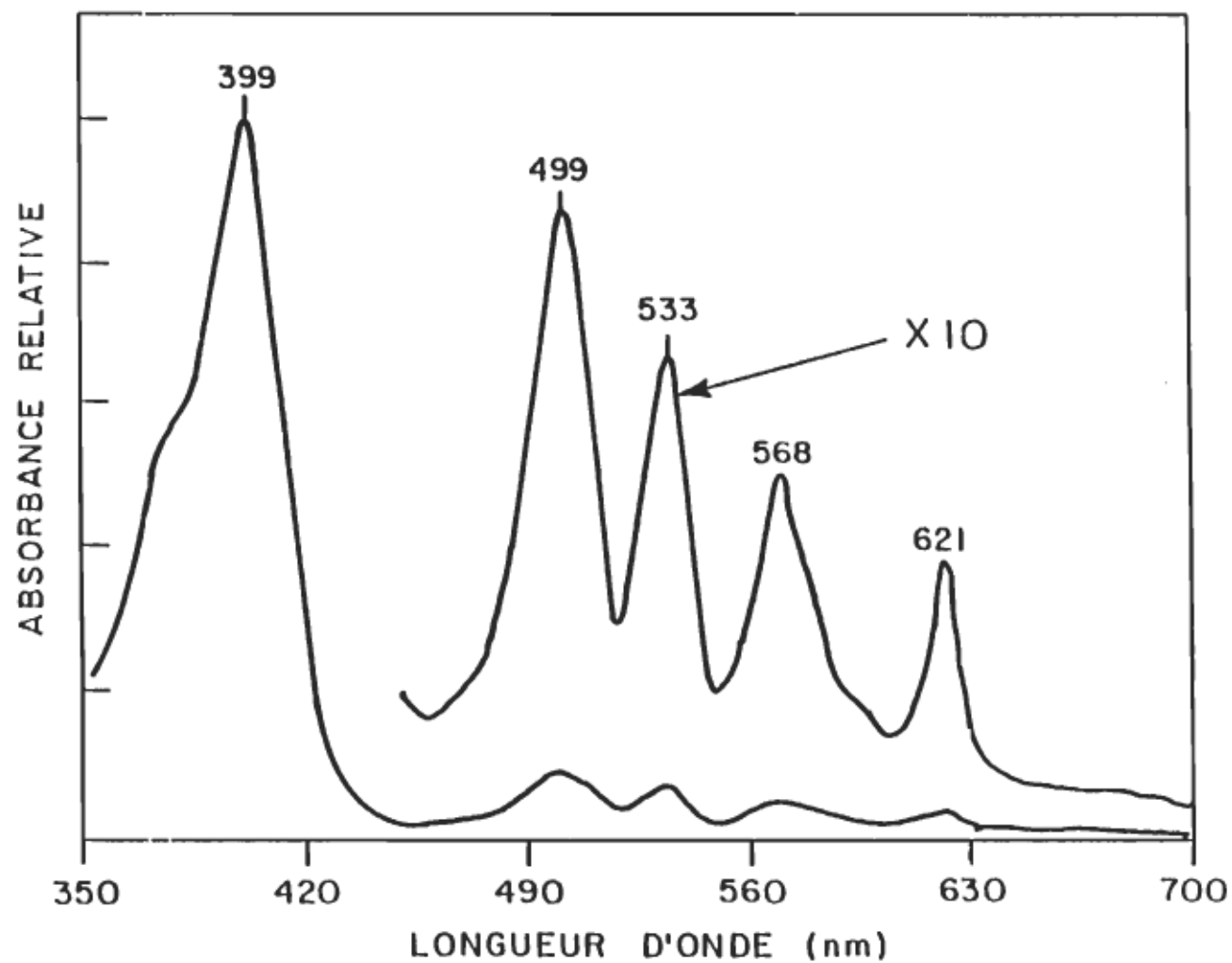


Figure 12. Spectre d'absorption de la porphyrine avec la fonction alcool (I) dans une solution de chloroforme $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

larges structures agrégées dans le film de porphyrine, visibles à l'oeil nu. Toutefois, ce type d'interaction n'a pas lieu ni dans le film de porphyrine (II), où les groupements carboxyles sont dissociés, ni dans le film de la porphyrine (III). Les figures 13 et 14 présentent respectivement les spectres d'absorption des dérivés de porphyrine (II) et (III) dans une solution de chloroforme et sous forme de monocouche. Le profil spectral de ces dérivés de porphyrine en solution est typique d'une forme rhodo (III>IV>II>I) généralement observée dans le cas des porphyrines porteuses d'un seul groupe électro-attracteur. La présence du groupement polaire sur l'anneau conjugué cause un déplacement des maxima d'absorption vers les longueurs d'onde de plus faible énergie. Il est à noter qu'une dissociation des groupements polaires dans un milieu basique entraînerait une neutralisation de l'effet électro-attracteur du groupement pour ainsi mener à une forme spectrale de type étio. Les coefficients d'extinction molaire des porphyrines (II) et (III) présentent des valeurs se situant autour de $1,7 \times 10^5$ et $1,4 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹ pour la bande de Soret et les bandes satellites, respectivement.

Les caractéristiques spectrales des films monomoléculaires des dérivés de porphyrine (II) et (III) présentent d'importantes modifications par rapport aux spectres en solution. Les spectres des monocouches de porphyrine, déposées sur substrats solides via la technique Langmuir-Blodgett, sont caractérisés par la présence d'une large bande spectrale dans la région bleue du spectre visible et par un fort déplacement des maxima d'absorption. Ces caractéristiques laissent présager la présence de fortes structures agrégées dans les films monomoléculaires des dérivés de porphyrine (II) et (III), lesquelles seraient similaires si l'on se

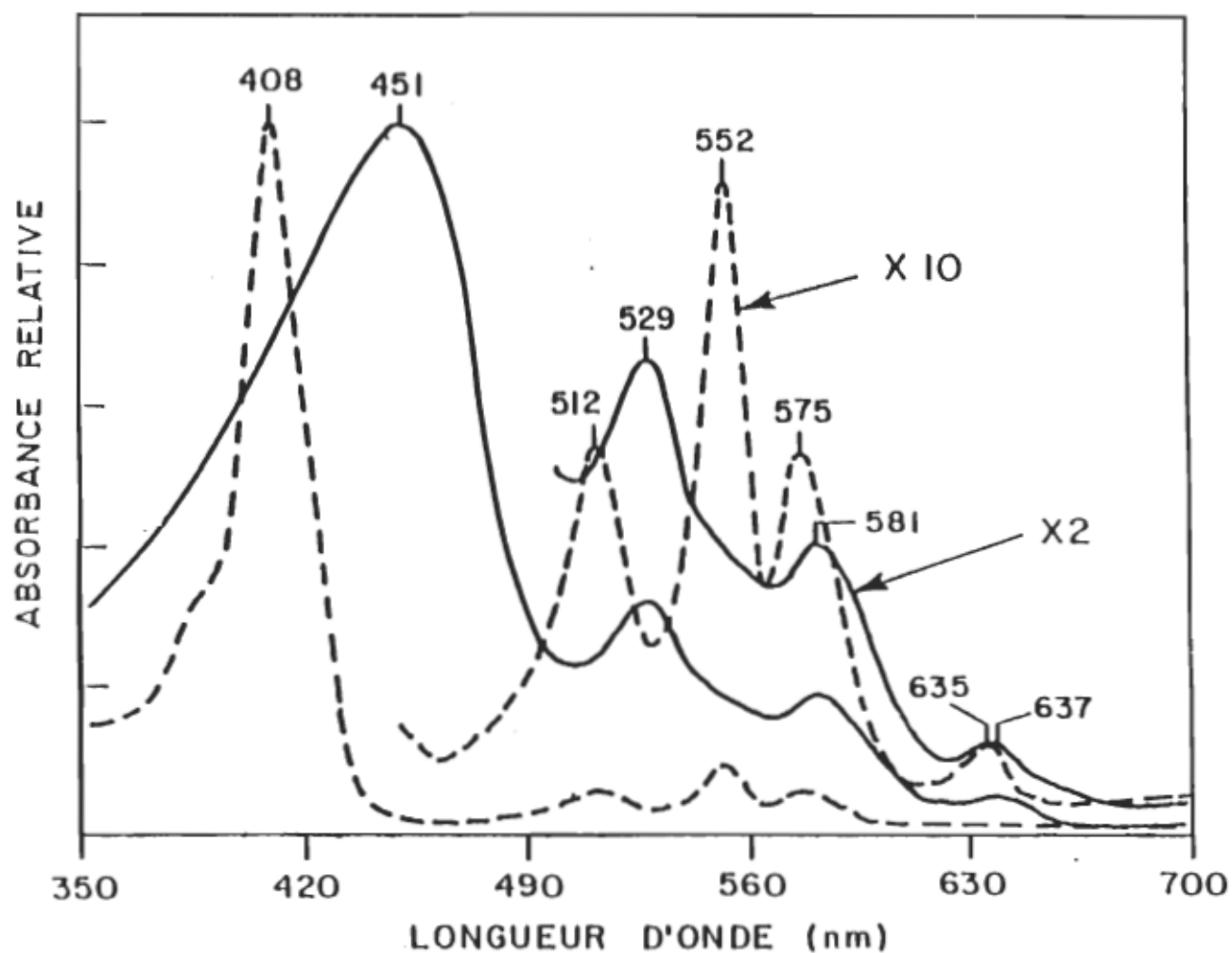


Figure 13. Spectres d'absorption de la porphyrine avec le groupement acide (II) dans une solution de chloroforme $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).

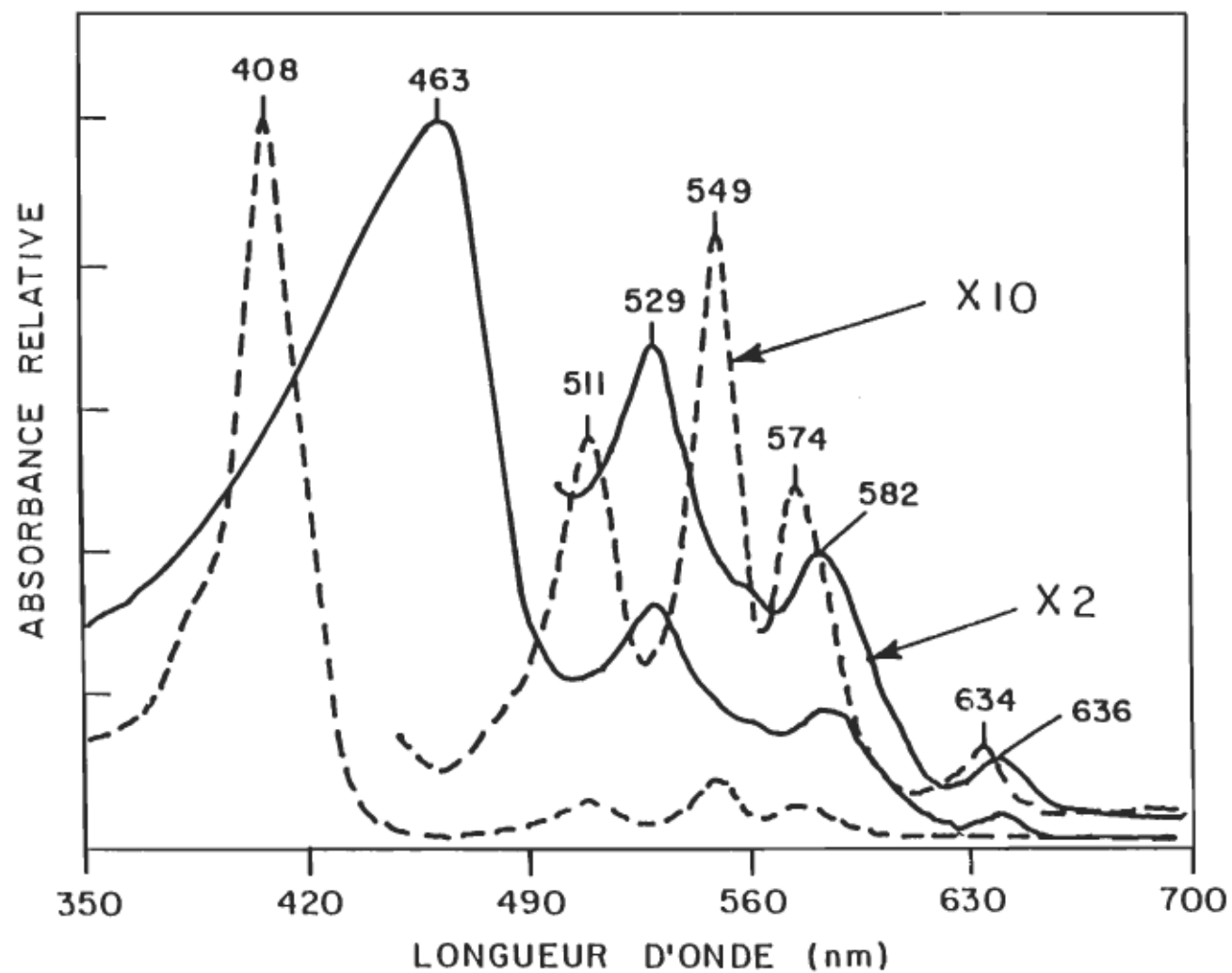


Figure 14. Spectres d'absorption de la porphyrine avec le groupement ester (III) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).

fie à la position des bandes d'absorption. Des résultats similaires ont été observés en littérature pour des monocouches de porphyrine possédant différents groupements ester sur l'anneau conjugué (Bergeron et al., 1967). Ces derniers ont proposé que la position et l'intensité des maxima d'absorption sont reliées à la grande différence des forces d'oscillateurs des transitions Q et B dû à l'orientation préférentielle des molécules à l'interface air/eau. Le profil spectral des monocouches de pigment présenteraient alors un déplacement bathochromique des composantes Q_x et un déplacement hypsochromique des composantes Q_y . De plus, la bande de Soret ne serait plus visible dû à un déplacement des composantes B_x et B_y , respectivement vers le rouge et le bleu. Toutefois, une étude approfondie portant sur la détermination des spectres d'absorption en lumière polarisée s'avérerait à ce point nécessaire pour expliquer les caractéristiques spectrales des films de porphyrine. Les coefficients d'extinction molaire des films monomoléculaires des dérivés de porphyrine (II) et (III) au maximum d'absorption sont respectivement de 7,46 et $8,07 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs furent obtenues à partir de la loi de Beer appliquée aux films monomoléculaires (Désormeaux, 1986). Dans ce calcul, la concentration du film de porphyrine à une pression de surface donnée est considérée comme étant égale à l'inverse de l'aire moléculaire occupée par la molécule sur la surface aqueuse divisée par le nombre d'Avogadro.

Les spectres d'absorption du complexe métallique de la porphyrine avec la fonction ester (IV) ne comportent que deux bandes satellites dû à la symétrie carrée D_{4h} de la molécule du cycle de porphyrine non-substitué (fig. 15). On peut noter un déplacement bathochromique des bandes

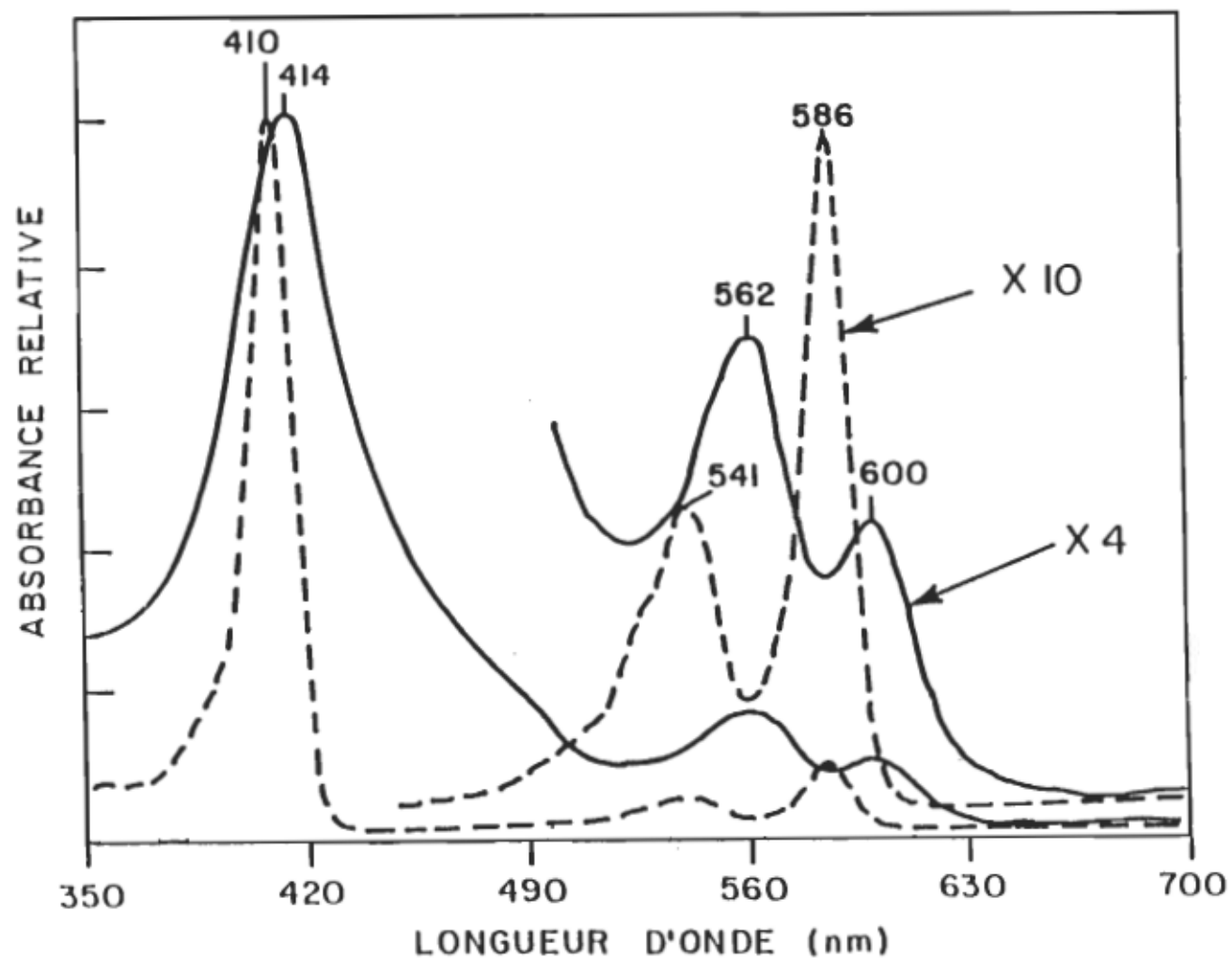


Figure 15. Spectres d'absorption du complexe métallique de porphyrine (IV) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).

d'absorption du film de porphyrine par rapport au spectre en solution. La similitude entre les spectres de la porphyrine en solution et sous forme de monocouche laisse présager un degré d'interaction beaucoup plus faible entre les molécules dans le film monomoléculaire. Finalement, le coefficient d'extinction molaire de la solution du complexe métallique pour le maximum d'absorption dans la région bleue est beaucoup plus élevé que les autres dérivés de porphyrine avec une valeur se situant à $2,8 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En ce qui concerne les spectres d'absorption du dérivé de porphyrine (V), une forme spectrale caractéristique du type rhodo est observée autant pour la solution que pour le film monomoléculaire de la porphyrine (fig. 16). Le spectre de la monocouche de pigment est caractérisé par un dédoublement de la bande de Soret et par un déplacement bathochromique de 10 à 12 nm des bandes d'absorption des transitions électroniques Q par rapport au spectre de la solution. Ces caractéristiques spectrales sont typiques d'une présence de petits agrégats dans le film de porphyrine (Gouterman, 1978). Il est à noter que la présence de la longue chaîne hydrocarbonée liée à la fonction ester de la molécule altère fortement le profil spectral du film monomoléculaire comparativement à celui de la porphyrine (III) qui ne possède qu'un groupement éthyl sur la fonction polaire. Etant donné la ressemblance entre le profil spectral de la solution et celui de la monocouche du dérivé de porphyrine (V), on peut avancer que la présence de la longue chaîne alkyle limite le degré d'agrégation entre les molécules dans le film de porphyrine à l'interface air/eau.

La figure 17 montre les spectres d'absorption du dérivé de porphyrine (VI) dans une solution de chloroforme et sous forme de mono-

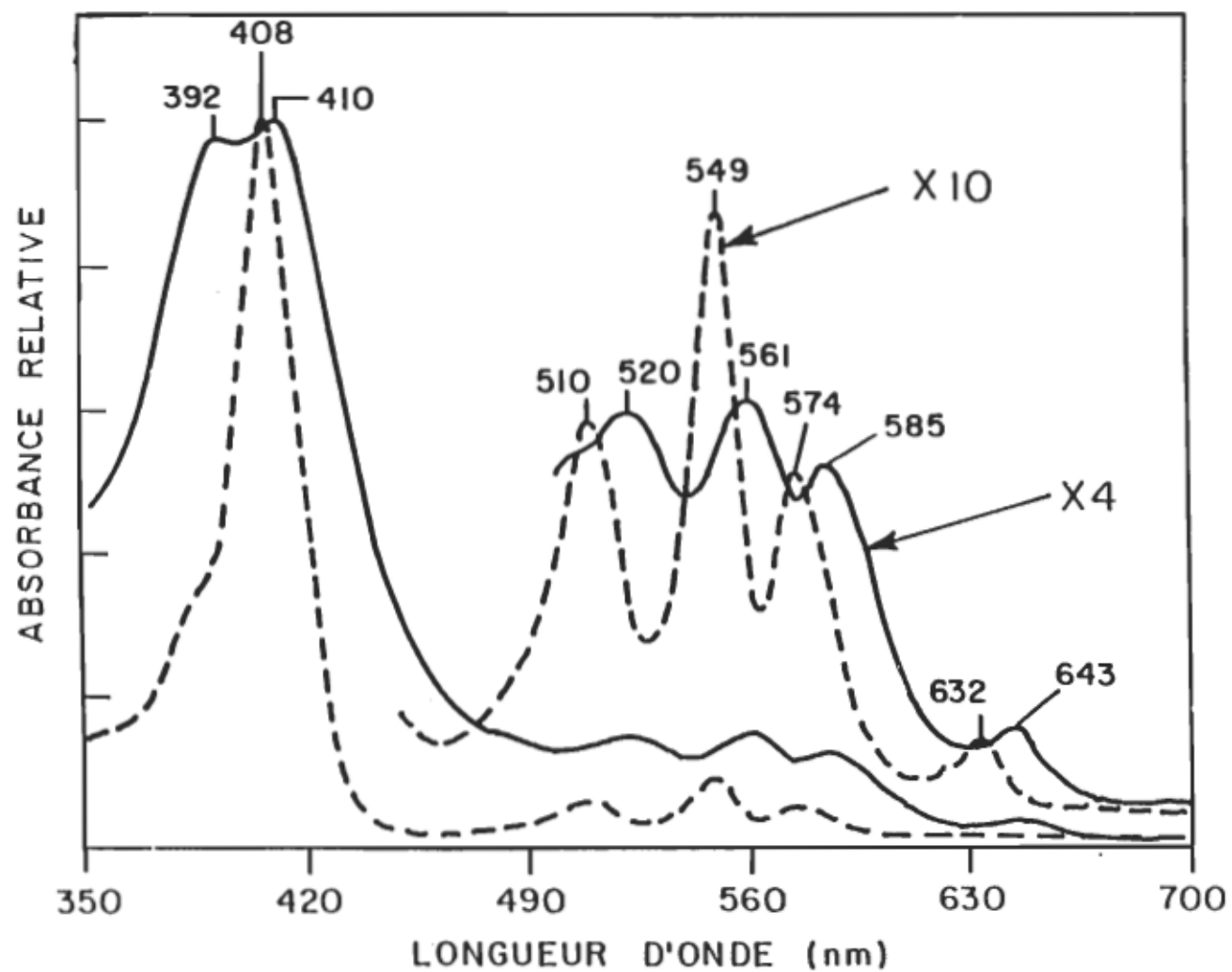


Figure 16. Spectres d'absorption de la porphyrine (V) dans une solution de chloroforme $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).

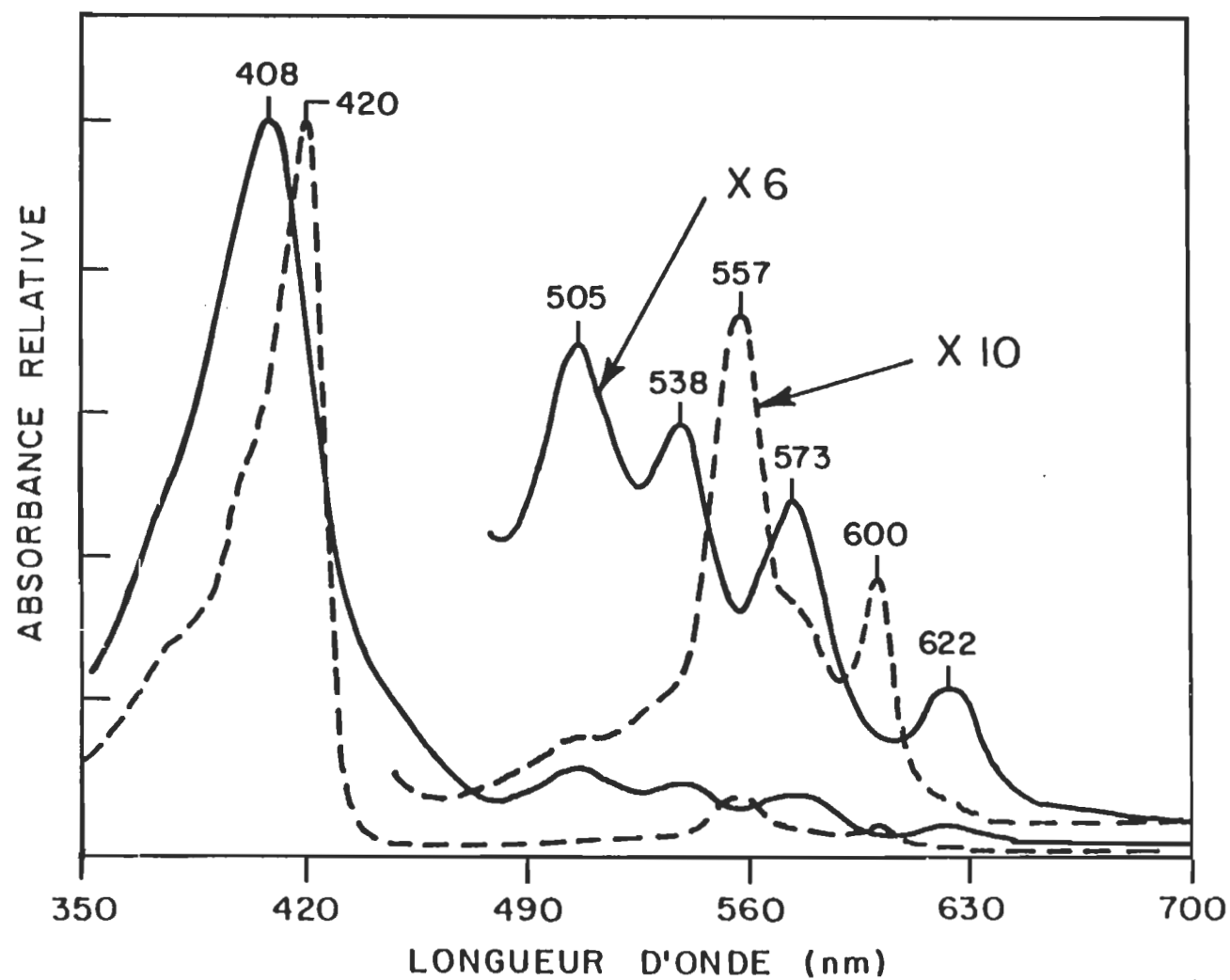


Figure 17. Spectres d'absorption de la porphyrine (VI) dans une solution de chloroforme $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (----) et sous forme de monocouche (—).

couche. Le spectre de la solution de cette porphyrine sous forme dication présente seulement deux bandes satellites, localisées à 557 et 600 nm, résultant de l'approche d'une symétrie moléculaire carrée D_{4h} telle qu'observée dans les complexes métalliques. Toutefois, dans le cas du profil spectral de la monocouche de porphyrine (VI), on note la présence de quatre bandes d'absorption dans la région entre 500 et 625 nm. Cette caractéristique indique clairement une neutralisation de la forme dication de l'anneau conjugué, suite à l'étalement des molécules de porphyrine sur la surface aqueuse légèrement alcaline (pH 8,0), pour ainsi conférer à la molécule une symétrie rectangulaire D_{2h} . De plus, la forme spectrale étio indique une dissociation des groupements propionyles qui a pour effet de neutraliser le caractère électro-attracteur du groupe polaire. Il a été montré que les films Langmuir-Blodgett du dérivé de porphyrine (VI) sous forme de base libre présentent un léger déplacement bathochromique de la position des maxima d'absorption comparativement au spectre de la base libre en solution (Ringuet et al., 1986). Ce déplacement est interprété comme provenant des interactions π - π entre les anneaux porphyrines dans le film monomoléculaire. En ce qui a trait aux caractéristiques spectrales des films Langmuir-Blodgett de la porphyrine sous forme dication, aucun déplacement significatif des maxima d'absorption n'a été observé vis-à-vis le spectre en solution de la forme dication. Cette caractéristique est expliquée par l'absence d'interactions entre les anneaux porphyrines due à la répulsion des cations.

Le tableau 3 présente un relevé comparatif des caractéristiques spectrales de tous les dérivés de porphyrine en solution et sous forme de

Tableau 3

Caractéristiques des spectres d'absorption des dérivés de porphyrine
dans une solution de chloroforme et sous forme de monocouche

porphyrine	position des maxima (nm)		coef. extinc. molaire () (10 ⁴ l mol ⁻¹ cm ⁻¹)				forme spectrale	
	solution	monocouche	solution	monocouche	solution	monocouche	solution	monocouche
I	399,499,533, 568,621	—————	(399) 13,36 (499) 1,11	—————			étio	—————
II	408,512,552, 575,635	451,529,581, 637	(408) 16,73 (552) 1,47	(451) 7,46 (529) 2,31			rhodo	~étio
III	408,511,549, 574,634	463,529,582, 636	(408) 17,27 (549) 1,40	(463) 8,07 (529) 2,95			rhodo	~étio
IV	410,541,586	414,562,600	(410) 28,12 (586) 2,65	(414) 7,74 (562) 1,31			métal.	métal.
V	408,510,549, 574,632	392,410,520, 561,585,643	(408) 17,46 (549) 1,41	(410) 10,40 (561) 1,50			rhodo	rhodo
VI	420,557,600	408,505,538, 573,622	(420) 15,25 (557) 1,03	(408) 16,10 (505) 1,81			dication	étio

monocouche. La nature des divers groupements liés à l'anneau conjugué de la molécule altère fortement les caractéristiques spectrales des porphyrines. Les films monomoléculaires des dérivés de porphyrine sont tous caractérisés par un déplacement de la position des maxima d'absorption comparativement aux spectres en solution. Les films Langmuir-Blodgett des porphyrines (II) et (III) présentent les modifications spectrales les plus importantes vis-à-vis les spectres en solution dénotant ainsi la présence de fortes interactions dans les films de porphyrine à l'interface air/eau. Les films monomoléculaires des porphyrines (IV), (V) et (VI) sont caractérisés par un léger déplacement bathochromique des maxima d'absorption comparativement aux spectres des molécules à l'état monomère. A partir des résultats présentés dans le tableau 3, le complexe de porphyrine métallique (IV) nous semble la molécule la plus appropriée pour entreprendre les études photovoltaïques pour les raisons suivantes: i) la structure moléculaire du complexe métallique comporte de courtes chaînes hydrocarbonées pouvant améliorer les processus de transduction énergétique dans le pigment, ii) l'organisation moléculaire dans les films Langmuir-Blodgett présente de faibles modifications spectrales vis-à-vis le spectre en solution (comparativement aux autres porphyrines à courtes chaînes hydrocarbonées) et iii) le transfert du film monomoléculaire de ce dérivé de porphyrine sur substrats solides est de bonne qualité.

3.2 Influence de la structure moléculaire sur les propriétés des cellules photovoltaïques

Cette section porte essentiellement sur l'étude des propriétés photovoltaïques des cellules à base de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV). Les résultats sont présentés pour les échantillons comportant 44 monocouches de chl a et de chl b ainsi que ceux comportant 40 monocouches du complexe de porphyrine métallique. Par cette étude, nous pouvons directement analyser l'influence de la structure moléculaire sur les processus de transduction énergétique des cellules photovoltaïques.

3.2.1 Caractéristiques à l'obscurité

Les cellules photovoltaïques de chl a, chl b et du complexe de zinc (IV) présentent de faibles courants de court-circuit à l'obscurité variant entre 0,04 et 0,60 nA cm⁻². De plus, les tensions en circuit-ouvert de ces cellules varient fortement d'un échantillon à l'autre avec des valeurs se situant généralement entre 0,03 et 0,50 V. Des valeurs de tension en circuit-ouvert aussi élevées que 0,76 V ont été observées pour certaines cellules du dérivé de porphyrine (IV). Toutes ces caractéristiques à l'obscurité ont la même polarité que celles observées sous illumination. La présence de courants et tensions à l'obscurité a souvent été reliée à une réaction électrochimique de la couche d'oxyde interfaciale à la jonction aluminium/pigment (Fan et Faulkner, 1978a; Loutfy et Sharp, 1979; Jones et al., 1980). Toutefois, l'utilisation d'une trop faible épaisseur de pigment dans les cellules photovoltaïques peut causer des conditions de non-équilibre qui seraient à l'origine des

courants et tensions à l'obscurité. De cette façon, la zone de désertion de la cellule ne pourrait s'expandre suffisamment pour atteindre les conditions d'équilibre. Ces deux dernières explications ne sont pas contradictoires étant donné que l'expansion de la zone de désertion est directement liée à la qualité du contact rectifiant aluminium/pigment. Par conséquent, les fortes variations observées dans les caractéristiques à l'obscurité d'une cellule à l'autre peuvent être reliées à des variations dans les propriétés de rectification de la jonction aluminium/pigment.

L'activation thermique des cellules organiques peut également contribuer à la génération de courants et tensions à l'obscurité. En effet, des études préliminaires portant sur des cellules de chl b ont montré de fortes variations dans les caractéristiques à l'obscurité selon la température à laquelle l'expérience fut effectuée. Une augmentation du courant de court-circuit de 0,02 à 0,60 nA cm⁻² ainsi que de la tension en circuit-ouvert de 0,02 à 0,35 V ont été observées suite à une augmentation de température de -25 à 45 °C. Ces résultats ont souvent été interprétés comme provenant de l'activation thermique des porteurs de charge piégés dans le système (p.ex. Fan et Faulkner, 1978; Dodelet et al., 1979; Skotheim et al. 1982).

3.2.2 Caractéristiques sous illumination

Les cellules photovoltaïques présentent des photocourants de court-circuit variant entre 1,0-18,0 nA cm⁻² et des phototensions en circuit-ouvert aussi élevées que 1,1 V lorsque le pigment est illuminé du côté de l'électrode d'aluminium au maximum d'absorption dans la région

rouge. Ces maxima d'absorption sont respectivement localisés à 678, 656 et 600 nm pour les films Langmuir-Blodgett de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV). L'intensité lumineuse atteignant le pigment à ces longueurs d'onde varie de 4 à 13 $\mu\text{W cm}^{-2}$ selon la transparence de l'électrode métallique. La figure 18 montre les profils typiques des courbes photocourant-phototension (I-V) pour les cellules photovoltaïques de chaque pigment illuminé au maximum d'absorption dans la région rouge du spectre visible. Ces courbes furent obtenues en variant la résistance de charge dans le circuit externe à une intensité lumineuse constante. Ces courbes courant-tension diffèrent du profil rectangulaire généralement observé pour les cellules solaires inorganiques (Hovel, 1975). Les courbes sont plutôt typiques de cellules photovoltaïques comportant une grande résistance en série (Backus, 1984). En fait, la résistance interne des cellules organiques, calculée à partir de la méthode de résistance adaptée, varie de 30 à $>1000 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ selon l'intensité lumineuse. Des valeurs aussi élevées peuvent diminuer l'efficacité des mécanismes de transfert de charge dans les cellules et peuvent expliquer le long temps requis (>20 minutes) pour atteindre une valeur de phototension stable.

L'utilisation de molécules de porphyrine (IV), lesquelles possèdent de courtes chaînes hydrocarbonées sur la structure moléculaire, ne tend pas à diminuer la résistance interne globale de la cellule. Tel que mentionné précédemment, nos cellules possèdent une couche isolante à la jonction rectifiante aluminium/pigment formé par les couches d'oxydes d'aluminium et de chrome ainsi que par une monocouche d'arachidate de cadmium. La couche d'oxyde de chrome résulte du traitement de

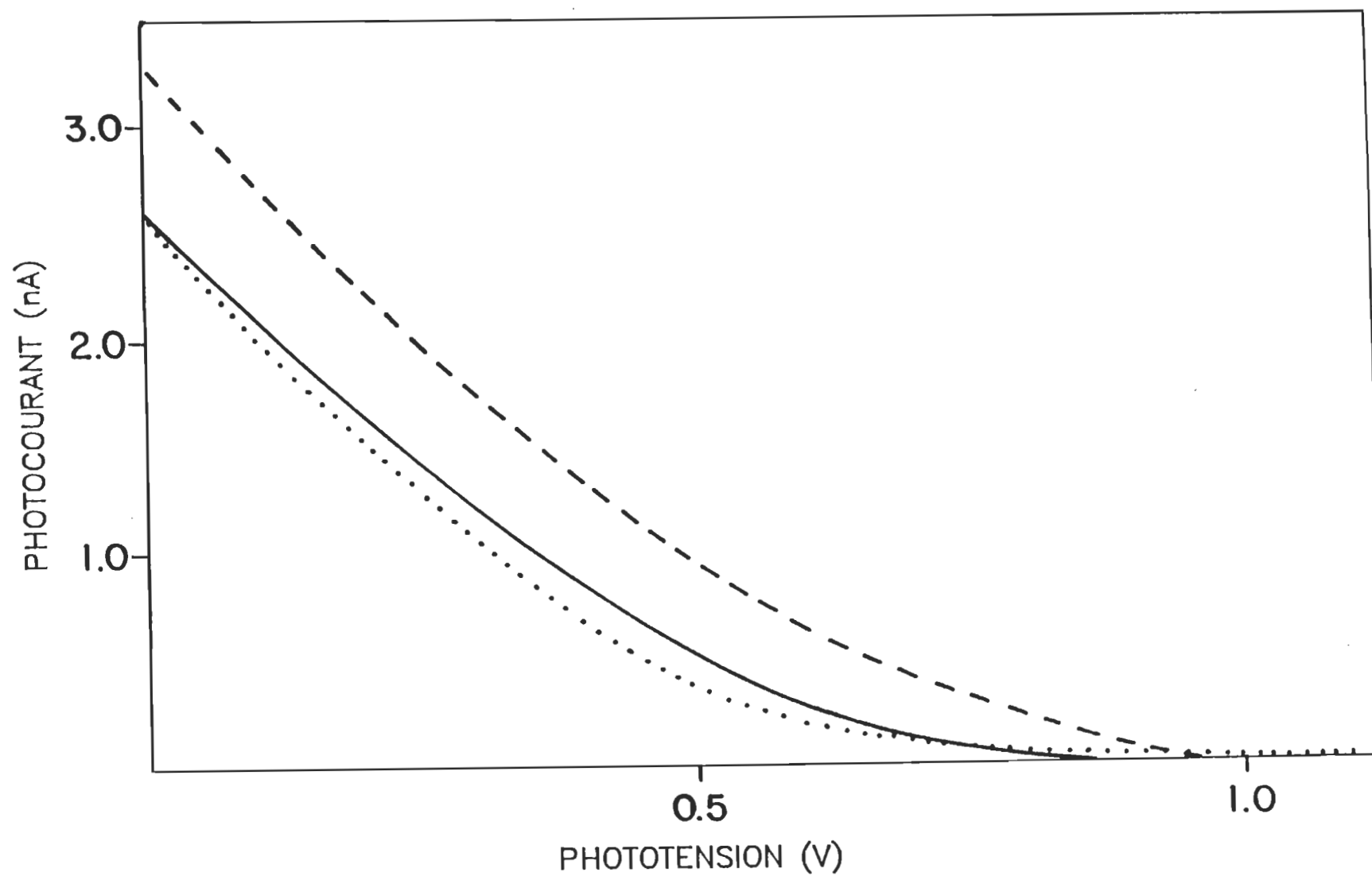


Figure 18. Courbes de photocourant en fonction de la phototension pour les cellules photovoltaïques de chl a (—), chl b (----) et de la porphyrine (IV) (.....) respectivement illuminées à 678, 656 et 600 nm.

l'électrode d'aluminium dans une solution de dichromate de potassium. A partir de mesures de capacité sur des cellules exemptes de pigments (i.e. Al/Al₂O₃/monocouche arachidate cadmium/Ag), il fut récemment montré que cette couche isolante possède une conduction par effet tunnel et que la valeur de la résistance de cette couche interfaciale (100-1000 M Ω cm²) est comparable à la résistance en série des cellules pigmentées (Max et al., 1989b). Par conséquent, la structure moléculaire du pigment ne serait pas le facteur déterminant qui caractérise les hautes valeurs de résistance observées dans nos cellules, mais seraient plutôt reliées aux interfaces métal/pigment. La résistance interne des cellules photovoltaïques des trois pigments décroît en augmentant le photocourant de court-circuit avec une intensité lumineuse plus élevée ou en illuminant le pigment à des longueurs d'onde où le coefficient d'absorption optique est plus élevé. Cette caractéristique peut être expliquée par le fait que l'augmentation du flux de courant dans la cellule tend à réduire la résistance offerte par l'isolant (Max et al., 1989a).

Le tableau 4 présente un résumé des propriétés photovoltaïques des cellules de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV). On peut aisément observer que la structure moléculaire du pigment n'influence pas les propriétés photovoltaïques des cellules. Des caractéristiques photovoltaïques similaires sont observées pour les trois pigments et ce, malgré la grande différence de la structure moléculaire du dérivé de porphyrine (IV) vis-à-vis celle des pigments chlorophylliens. Le maximum de puissance développé par les cellules se situe généralement entre 0,2 et 2,2 nW cm⁻² pour une illumination du pigment au maximum d'absorption

Tableau 4

Propriétés photovoltaïques des cellules de chl a, chl b et
du dérivé de porphyrine (IV)

	chl <u>a</u>	chl <u>b</u>	porphyrine (IV)
courant à l'obscurité (nA cm ⁻²)	0,08-0,14	0,04-0,40	0,04-0,60
tension à l'obscurité (V)	0,01-0,50	0,08-0,58	0,03-0,76
photocourant de court- circuit (nA cm ⁻²)	1,1-18,0	2,7-14,5	0,9-11,1
phototension en circuit- ouvert (V)	0,4-1,1	0,8-1,1	0,4-1,1
résistance interne (MΩ cm ⁻²)	30-1000	55-1000	30-1000
puissance de la cellule (nW cm ⁻²)	0,2-2,4	0,2-2,2	0,1-2,0
efficacité de conversion * énergétique (%)	0,001-0,025	0,001-0,030	0,001-0,025

* L'intensité lumineuse incidente à la longueur d'onde d'absorption dans le rouge du pigment se situe à 13 μW cm⁻².

dans le rouge avec une intensité lumineuse variant de 5 à 15 $\mu\text{W cm}^{-2}$. L'efficacité de conversion énergétique des cellules, obtenue en divisant la puissance développée par la cellule par la puissance lumineuse, varie généralement entre 0,001 à 0,030 % pour cette gamme d'intensité lumineuse. Ces faibles valeurs de conversion énergétique peuvent être expliquées par la grande résistance interne des cellules induite par la couche isolante, de sorte que le photocourant de court-circuit mesuré est moindre que le courant photogénéré réel. Le fait d'observer une résistance interne constante en fonction de la structure moléculaire suggère fortement que le facteur limitant des faibles propriétés photovoltaïques est extrinsèque au pigment et seraient plutôt reliées aux jonctions métal/pigment. Les fortes variations observées dans les propriétés photovoltaïques d'une cellule à l'autre seraient reliées à une différence dans la qualité du contact aluminium/pigment. Il est toutefois à noter que l'oxydation de l'électrode d'argent peut également affecter la reproductibilité des résultats. Cette dégradation métallique est facilement détectable sur nos cellules étant donné que l'argent perd ses propriétés de transparence après quelques jours au profit d'une couleur blanchâtre. Par conséquent, des variations dans les caractéristiques photovoltaïques peuvent être observées si l'écart entre la fabrication des piles et les mesures expérimentales est trop espacé.

3.2.3 Influence de l'intensité lumineuse sur le photocourant

La figure 19 montre les courbes typiques de la variation du photocourant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules photovoltaïques des trois pigments illuminés au maximum

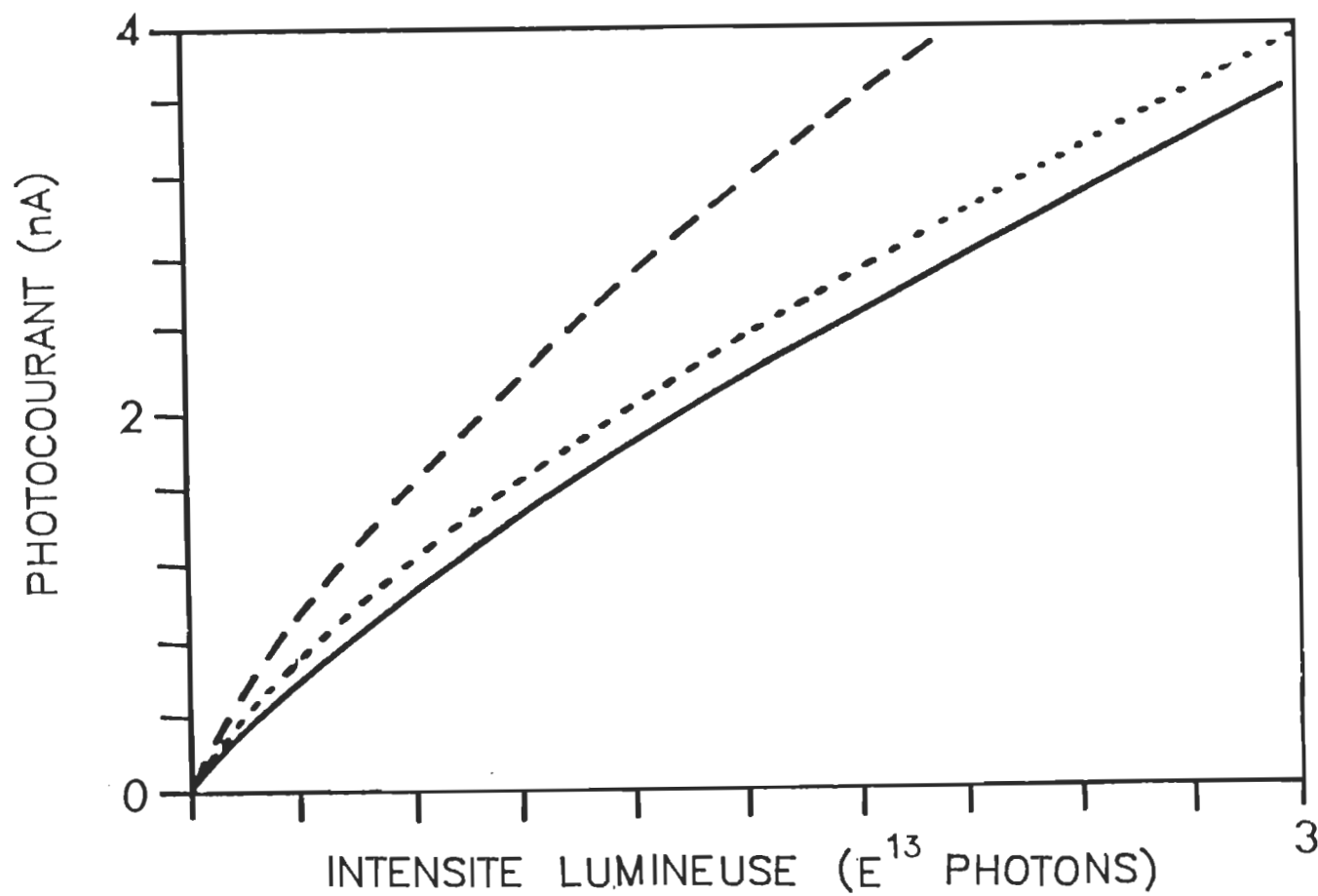


Figure 19. Variation du photocourant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules photovoltaïques de chl a (—), chl b (----) et de la porphyrine (IV) (.....) respectivement illuminées à 678, 656 et 600 nm.

d'absorption dans la région rouge. La variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse suit la relation:

$$I_{sc} = K I_{inc}^{\tau} \quad (4)$$

où I_{sc} est le photocourant de court-circuit, K est une constante de proportionnalité, I_{inc} est l'intensité lumineuse incidente et τ représente l'exposant lumineux. Les valeurs de l'exposant lumineux varient généralement entre 0,71 et 0,87 pour toutes les cellules photovoltaïques lorsque le pigment est illuminé au maximum d'absorption dans la région rouge avec une intensité lumineuse variant entre 0 et $18 \mu W cm^{-2}$.

Pour la majorité des études photovoltaïques impliquant des pigments organiques, des valeurs de τ se situant entre 0,3 et 1,0 sont généralement rapportées dans la littérature (p.ex. Yamashita et al., 1980; Loutfy et al., 1981; Dodelet et al., 1982; Skotheim et al., 1982b; Meier et al., 1986; Yoneyama et al., 1986). Les valeurs d'exposant lumineux inférieures à l'unité ont souvent été attribuées à la présence de pièges distribués exponentiellement dans la bande interdite, lesquels contrôlent la recombinaison des porteurs de charge (Meier, 1974). Toutefois, Fan et Faulkner (1978b), ont montré que la présence d'une couche isolante interfaciale dans les cellules photovoltaïques peut fortement affecter la dépendance de l'intensité lumineuse sur le photocourant. Ces derniers ont noté une relation linéaire ou quasi-linéaire entre le photocourant et l'intensité lumineuse pour une phthalocyanine disposée entre les électrodes d'indium et d'or ($In/H_2Pc/Au$). Cependant, dans les cellules utilisant le contact d'aluminium ($Al/H_2Pc/Au$), le photocourant augmente comme la racine cubique de l'intensité lumineuse. De plus, l'efficacité

de conversion énergétique des cellules avec l'électrode d'aluminium est de 2 à 3 ordres de grandeur plus faible. Ces caractéristiques sont attribuées à la mauvaise qualité de la jonction aluminium/pigment due à la couche d'oxyde métallique interfaciale. Par conséquent, les fortes variations notées dans les valeurs d'exposant lumineux dans nos cellules photovoltaïques peuvent être attribuées à des changements dans la qualité du contact aluminium/pigment d'une cellule à l'autre.

Les valeurs d'exposant lumineux varient selon la longueur d'onde d'illumination. Des valeurs de r de $1,00 \pm 0,04$ ont été observées pour toutes les cellules photovoltaïques de chl a et de chl b lorsque le pigment fut illuminé au maximum d'absorption dans la région bleue avec une intensité lumineuse variant entre 0 et $6 \mu\text{W cm}^{-2}$. Par ailleurs, les cellules photovoltaïques du dérivé de porphyrine (IV) n'ont jamais présentées une dépendance linéaire entre le photocourant et l'intensité lumineuse lors de l'illumination du pigment dans la région comprise entre 400 et 700 nm. Des valeurs de r de $0,90 \pm 0,04$ ont été notées suite à l'illumination du pigment dans la bande de Soret. De façon générale, une diminution des valeurs d'exposant lumineux a été observée pour toutes les cellules photovoltaïques des trois pigments aux différentes longueurs d'onde considérées suite à une augmentation de l'intensité lumineuse par un facteur ≈ 3 . Cette caractéristique peut être reliée à une variation des propriétés électriques de la couche isolante à la jonction aluminium/pigment (Max et al., 1989a). Il est donc très important de considérer la gamme d'intensité lumineuse utilisée lors de la détermination des valeurs d'exposants lumineux.

3.2.4 Spectres d'action

i) Mesures expérimentales

Les spectres d'action des cellules photovoltaïques sont obtenus en mesurant le photocourant de court-circuit en fonction de la longueur d'onde. Les spectres d'action ont été corrigés pour un même nombre de photons atteignant le pigment afin de mieux établir la relation avec les spectres d'absorption. Cette correction a été réalisée en attribuant une valeur d'exposant lumineux pour trois ou quatre régions du spectre visible. Cependant, tel que présenté ultérieurement dans cette section, cette correction peut induire des modifications dans le profil du spectre d'action des cellules photovoltaïques. Les figures 20 à 22 présentent respectivement les spectres d'action typiques des cellules photovoltaïques de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV) illuminées du côté de chaque électrode métallique ainsi que les spectres d'absorption respectifs. On peut observer que la position des maxima dans les spectres d'action des cellules photovoltaïques, illuminées du côté de l'électrode d'aluminium, est similaire à celle observée dans les spectres d'absorption des multicouches de pigment. Cette caractéristique suggère que les excitons singulets sont les précurseurs des mécanismes de génération de porteurs de charge.

Plusieurs études ont rapportées un profil inverse du spectre d'action, vis-à-vis le spectre d'absorption, lorsque les cellules sont illuminées du côté de la contre-électrode (p.ex. Ghosh et al., 1974; Tang et Albrecht, 1975b; Dodelet et al., 1982; Khelifi et al., 1985). Ceci est expliqué par le fait que seul les porteurs de charge pouvant

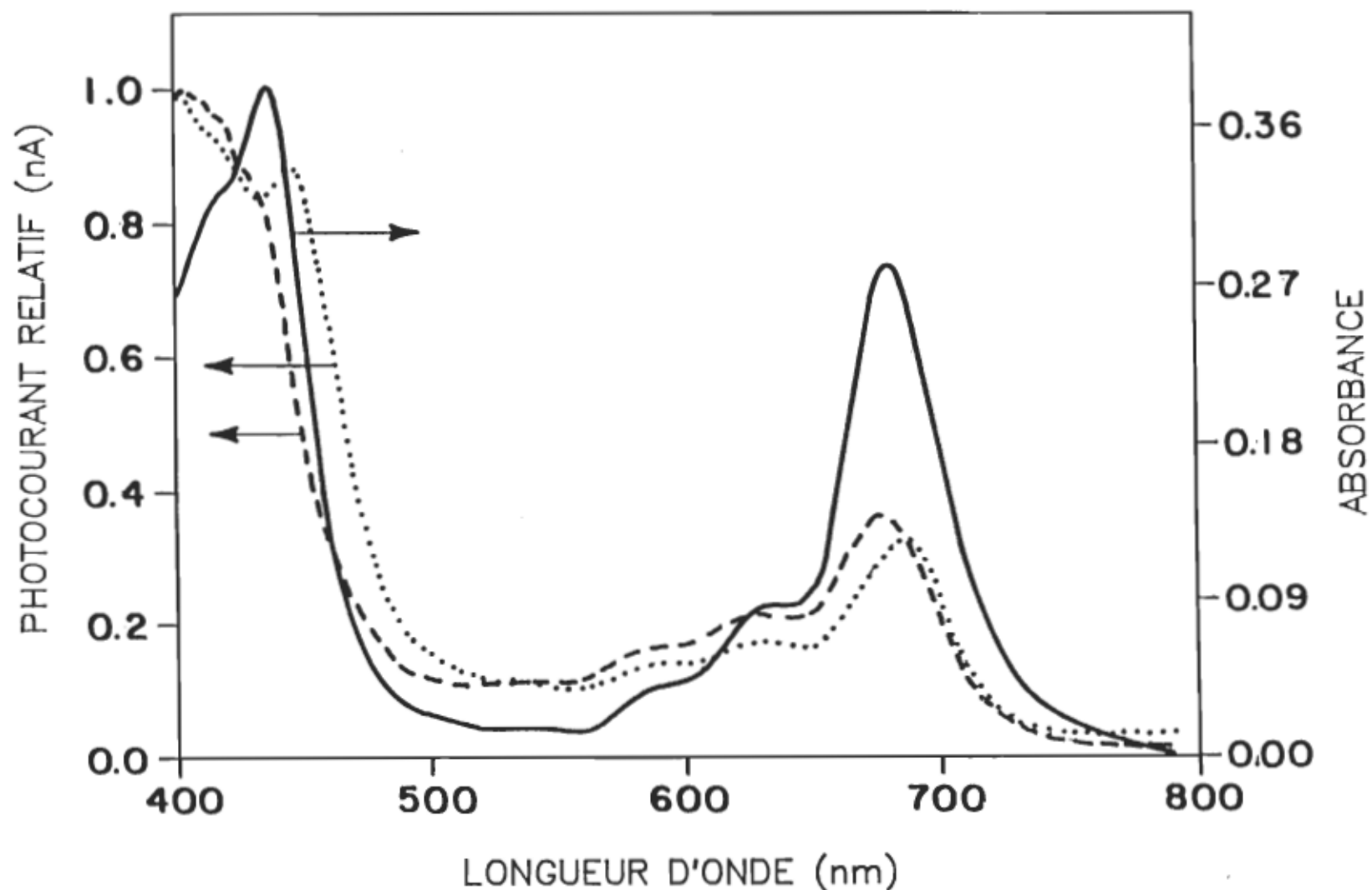


Figure 20. Spectre d'absorption (—) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque de chl a illuminée du côté des électrodes d'aluminium (---) et d'argent (.....).

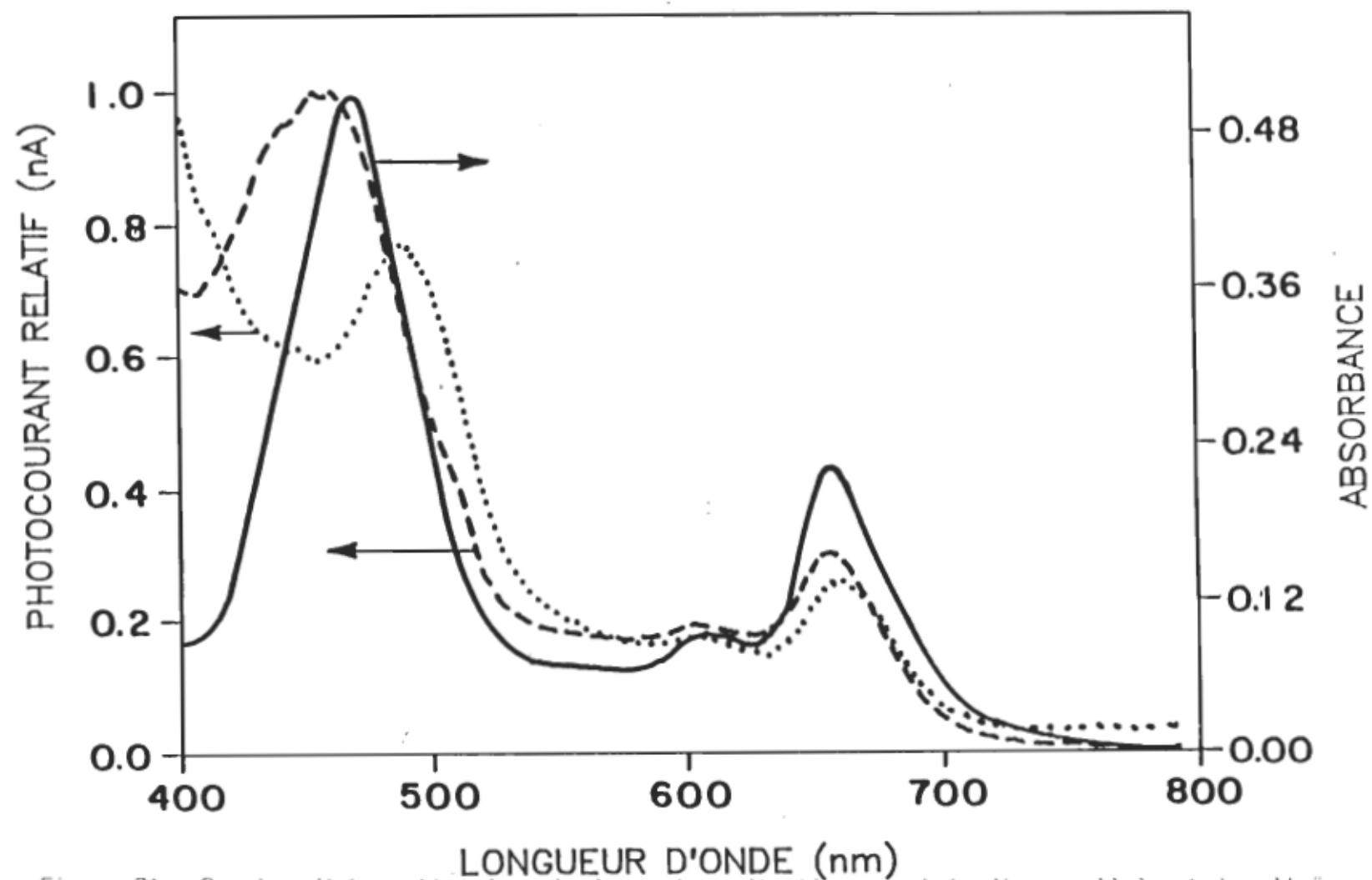


Figure 21. Spectre d'absorption (—) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque de chl b illuminée du côté des électrodes d'aluminium (---) et d'argent (....).

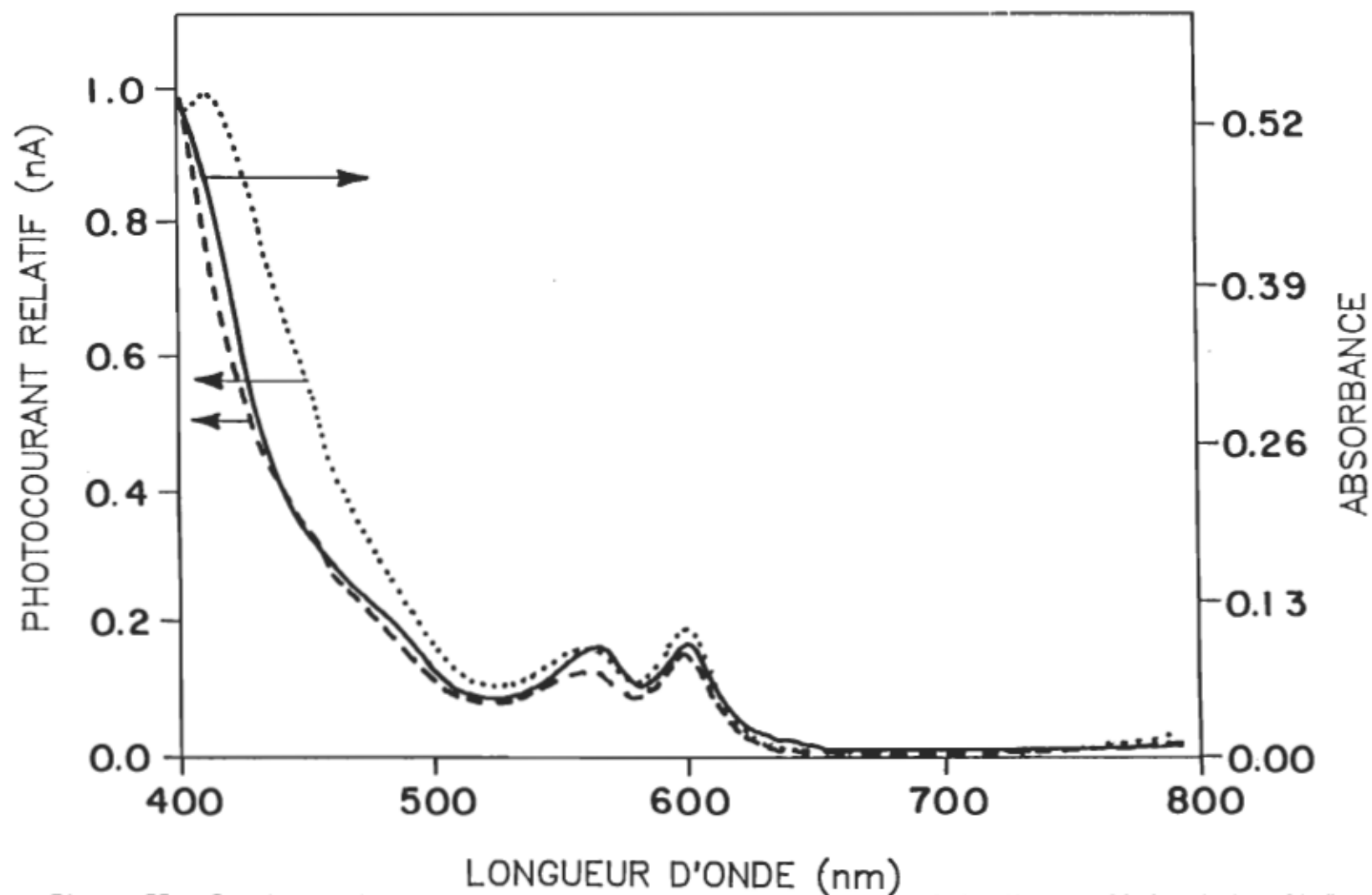


Figure 22. Spectre d'absorption (—) et spectres d'action corrigés d'une cellule photovoltaïque du dérivé de porphyrine (IV) illuminée du côté des électrodes d'aluminium (----) et d'argent (.....).

atteindre la zone de désertion sont efficaces pour la génération du photocourant. Or, comme la contre-électrode se trouve du côté opposé à cette zone active, les premières couches de pigment agit comme un filtre interne qui empêche une certaine portion de lumière d'atteindre cette zone de désertion. La fraction de lumière pouvant atteindre la zone active sera donc beaucoup plus élevée pour les longueurs d'onde où le coefficient d'absorption optique du pigment est faible expliquant ainsi le profil spectral inverse au spectre d'absorption. On peut observer que l'illumination de nos cellules du côté de l'électrode d'argent ne mène pas à cette relation inverse vis-à-vis le spectre d'absorption du pigment. En fait, l'effet filtre est observée seulement à une faible ampleur dans la région bleue des spectres d'action pour les cellules de chl a et de chl b. Ceci peut être expliqué par la faible épaisseur de pigment utilisée dans nos cellules. En effet, l'épaisseur des multicouches de pigment, calculée à partir des mesures de capacité (cf. section 3.4), est $\approx 616 \text{ \AA}$ pour les pigments chlorophylliens. De cette façon, la zone de désertion couvrirait une large partie ou même la totalité de l'épaisseur du pigment, de sorte que l'illumination du pigment du côté de l'une ou l'autre des électrodes métalliques mène à des résultats similaires en termes de position des maxima. De plus, tel que présenté dans le traitement théorique des spectres d'action, l'effet filtre est atténué par la présence de réflexions internes multiples de la lumière dans la cellule due à l'utilisation d'électrodes métalliques semi-transparentes. Il est à noter qu'un photocourant plus faible est invariablement mesuré lors de l'illumination des cellules du côté de l'électrode d'argent. Dans ce cas, l'intensité lumineuse est majoritairement absorbée près de l'interface pigment/argent. Etant donné que

le champ électrique dans la zone de désertion décroît avec la distance à partir de la jonction rectifiante aluminium/pigment, on peut envisager un rendement quantique de génération de charge inférieur près de l'interface pigment/argent pour ainsi résulter en un photocourant plus faible.

Les spectres d'action des cellules photovoltaïques de pigments organiques sont généralement corrigés pour un flux constant de photons à chaque longueur d'onde. Cependant, tel que mentionné précédemment, la relation entre le photocourant de court-circuit et l'intensité lumineuse varie selon la longueur d'onde tout en étant fonction de la gamme d'intensité lumineuse utilisée. Etant donné que cette relation n'est pas connue pour chaque longueur d'onde, de telles corrections peuvent altérer le profil du spectre d'action. A titre d'exemple, la figure 23 montre les spectres d'action corrigés et non-corrigés pour une cellule photovoltaïque de chl b illuminée du côté de l'électrode d'aluminium. Le spectre d'absorption du pigment et le profil de l'intensité lumineuse incidente (à travers l'électrode d'aluminium) sont également présentés. La correction du spectre d'action fut effectuée en utilisant respectivement les valeurs d'exposants lumineux 0,98, 0,83, 0,82 et 0,81 pour les longueurs d'onde 468, 560, 610 et 656 nm. Un rapport de bandes bleu/rouge beaucoup plus faible peut être observé dans le spectre non-corrigé étant donné la faible énergie lumineuse émise par la source dans la région bleue. De plus, le spectre non-corrigé montre un déplacement bathochromique de la bande de Soret vis-à-vis le spectre corrigé. Finalement, une différence importante entre les deux spectres est la présence de l'épaule à 510 nm dans le spectre non-corrigé qui n'est pas observé lorsque l'on corrige le spectre pour un nombre constant de

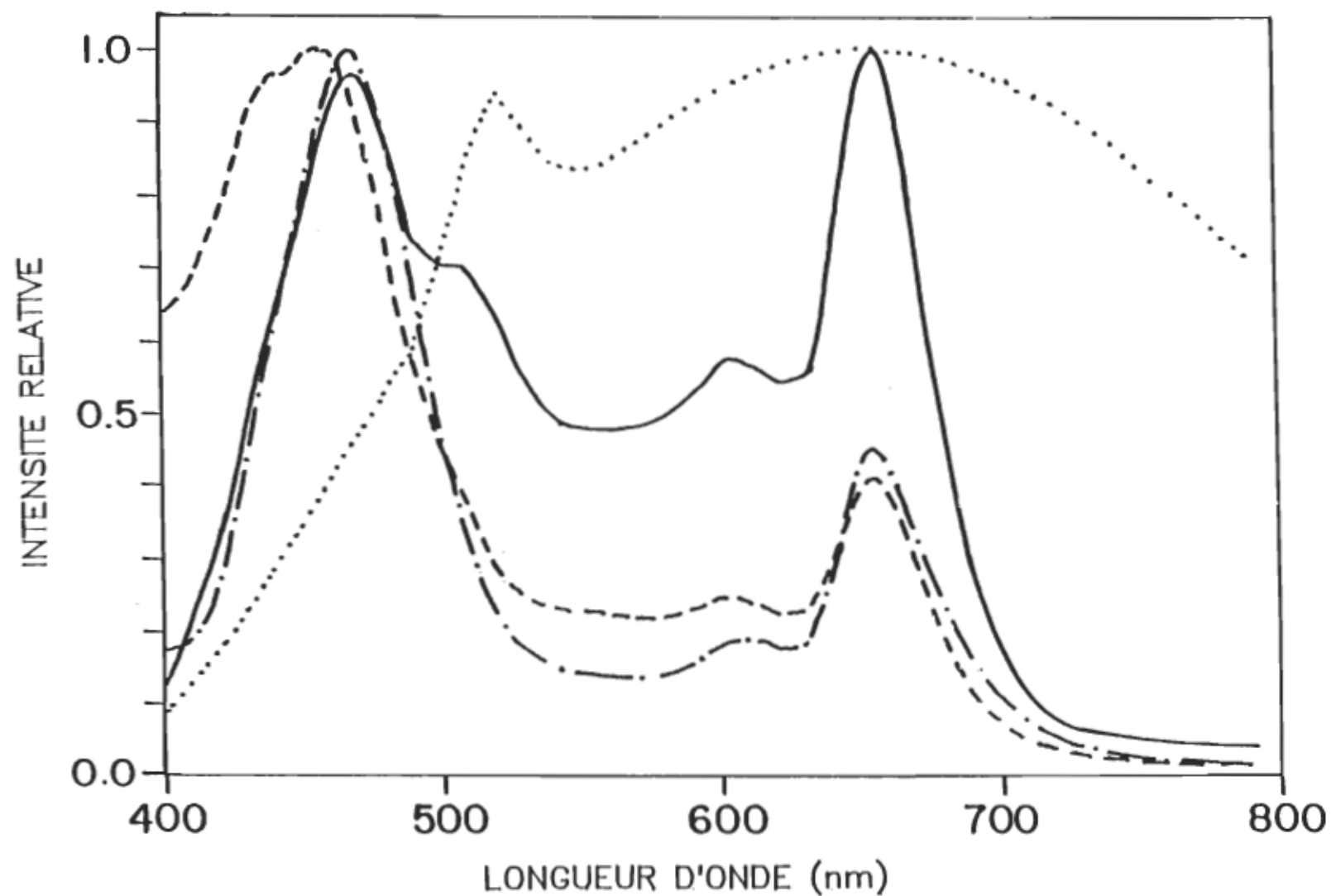


Figure 23. Spectres d'action non-corrigé (—) et corrigé (----) du système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté de l'électrode d'aluminium. Le spectre d'absorption de la chl b (-.-.-) et le profil de l'intensité lumineuse incidente (.....) sont présentés.

photons à chaque longueur d'onde. La présence de cet épaulement est attribuée à la forte augmentation de l'intensité lumineuse entre 490 et 520 nm. Ainsi, afin d'éviter toute inexactitude dans le profil du spectre d'action, nous allons considérer, pour les résultats présentés ultérieurement, les valeurs exactes du photocourant en utilisant les spectres non-corrigés.

ii) Calcul théorique

Le profil des spectres d'action des cellules photovoltaïques peut être expliqué à partir d'un modèle théorique similaire à celui développé par Ghosh et coll. (Ghosh et al., 1974; Ghosh et Feng, 1978). Dans ce modèle, nous considérons que le photocourant est proportionnel à la quantité de charges créées lors de l'absorption de l'énergie lumineuse par le pigment et séparées par le champ électrique dans la zone de désertion. Il est à mentionner que ce modèle peut également être appliqué aux processus de génération de porteurs de charge. Ainsi, pour l'illumination d'une cellule du côté de l'électrode d'aluminium, la densité de porteurs photogénérés dans la zone de désertion par unité de surface à une distance x de la surface est donnée par l'expression suivante:

$$n_{Al} = \int_0^{l_b} \phi I_0 \alpha \exp(-\alpha x) dx = \phi I_0 (1 - \exp(-\alpha l_b)) \quad (5)$$

où l_b est la largeur de la zone de désertion, ϕ est le rendement quantique de génération de charge, I_0 est la quantité de photons/surface incidente et α est le coefficient d'absorption optique du pigment à la

longueur d'onde considérée. De la même façon, pour l'illumination de la cellule du côté de l'électrode d'argent, la densité de porteurs photogénérés dans la zone de désertion par unité de surface est donnée par:

$$n_{Ag} = \int_0^{l_b} \phi I_0 \alpha \exp(-\alpha(l-x)) dx = \phi I_0 \exp(-\alpha(l-l_b)) (1 - \exp(-\alpha l_b)) \quad (6)$$

où l représente l'épaisseur de la multicouche de pigment.

Considérons maintenant les porteurs générés à une distance x hors de la zone de désertion. Dans ce cas, le photocourant est proportionnel à la quantité de porteurs générés par l'absorption lumineuse multipliée par la probabilité que ceux-ci diffusent à la jonction afin d'être séparés par le champ électrique. La diffusion des porteurs, pour l'illumination des cellules du côté de chaque électrode métallique, est obtenue à partir de l'équation standard pour un régime permanent (Ghosh et Feng, 1978).

$$\text{côté Al:} \quad 0 = D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} - \frac{n}{\tau} + \phi \alpha I_0 \exp(-\alpha x) \quad (7)$$

$$\text{côté Ag:} \quad 0 = D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} - \frac{n}{\tau} + \phi \alpha I_0 \exp(-\alpha(l-x)) \quad (8)$$

où D et τ représentent respectivement le coefficient de diffusion et la durée de vie des porteurs. Le deuxième et troisième terme de l'équation correspondent respectivement à la recombinaison et à la génération de porteurs. En combinant la solution de l'équation de diffusion avec les expressions (5) et (6) (voir annexe A), le photocourant total des cellules photovoltaïques pour l'illumination du côté de l'électrode d'aluminium et d'argent (i.e. $J = -D \delta n / \delta x|_{l_b} + n_{Al}$ ou n_{Ag}) est donné respectivement par les expressions suivantes:

$$J_{Al} = \frac{\alpha \phi I_0 \beta e^{-\alpha l b}}{(\beta^2 - \alpha^2)} \left[\frac{1 - e^{-\beta(1-l_b)} (2e^{-\alpha(1-l_b)} - e^{-\beta(1-l_b)})}{(1 - e^{-2\beta(1-l_b)})} \right] + \phi I_0 (1 - \beta^2 e^{-\alpha l b} / (\beta^2 - \alpha^2)) \quad (9)$$

$$J_{Ag} = \frac{\alpha \phi I_0 \beta e^{-\alpha(1-l_b)}}{(\beta^2 - \alpha^2)} \left[\frac{1 - e^{-\beta(1-l_b)} (2e^{\alpha(1-l_b)} - e^{-\beta(1-l_b)})}{(1 - e^{-2\beta(1-l_b)})} \right] - \phi I_0 e^{-\alpha l} (1 - \beta^2 e^{\alpha l b} / (\beta^2 - \alpha^2)) \quad (10)$$

où $\beta = 1/L_D = 1/(\Gamma D)^{1/2}$ avec L_D correspondant à la longueur de diffusion des porteurs.

Un facteur important à considérer avant d'utiliser ce traitement théorique pour les spectres d'action est le fait que nos cellules possèdent une faible épaisseur de pigment. Par conséquent, une fraction de l'intensité lumineuse incidente est absorbée par le pigment. A titre d'exemple, 70 % de l'intensité lumineuse est absorbée par les 44 monocouches de chl b au maximum d'absorption dans la région bleue et cette valeur n'atteint que 15 % à 560 nm. Etant donné que le pigment est disposé entre deux électrodes métalliques semi-transparentes, lesquelles possèdent un haut coefficient de réflexion, une fraction de l'énergie lumineuse transmise est réfléchiée pour ainsi générer des réflexions internes multiples de la lumière dans le pigment (Rossi, 1965; Hecht et Zajac, 1979). Afin de tenir compte de ces réflexions dans le traitement théorique des spectres d'action, le courant total est obtenu en additionnant les valeurs de courant des expressions (9) et (10) en utilisant comme valeur de I_0 , le nombre total de photons provenant de chaque électrode métallique.

Afin de présenter les résultats du traitement théorique, les figures 24 et 25 présentent les spectres d'action calculé et mesuré d'une cellule

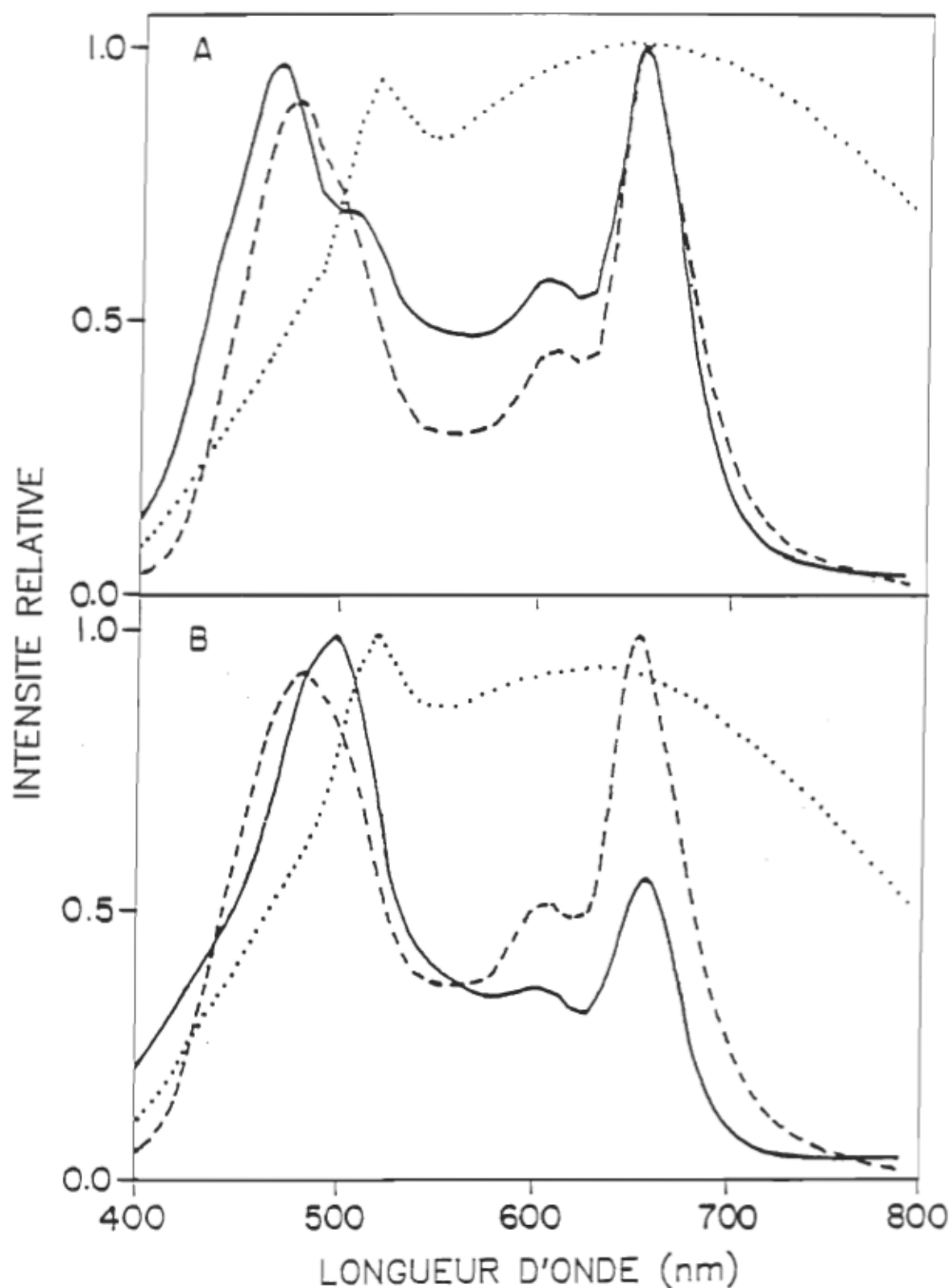


Figure 24. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour un passage lumineux (----) pour le système Al/44 monocouches chl *b*/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent. Le profil d'intensité lumineuse incidente (.....) correspondant à chacun des spectres est présenté.

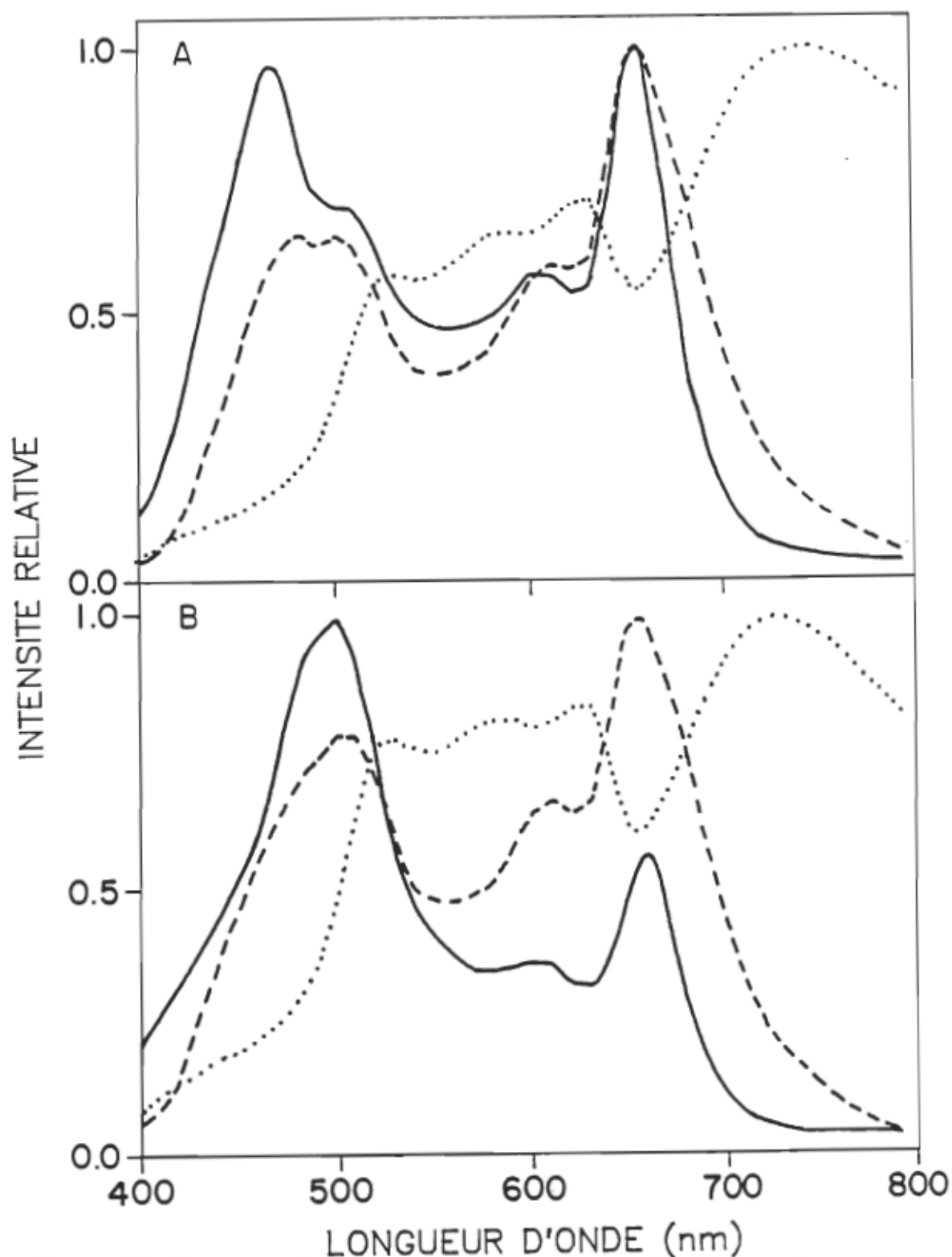


Figure 25. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (---) pour le système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent. Le profil d'intensité lumineuse total (....) correspondant à chacun des spectres est présenté.

photovoltaïque comportant 44 monocouches de chl b illuminée du côté de chaque électrode métallique. Les spectres d'action théoriques sont respectivement présentés en considérant d'une part, un seul passage lumineux, et d'autre part, les réflexions internes multiples de la lumière. Le profil d'intensité lumineuse correspondant à chacun des spectres d'action théoriques est également présenté. Les spectres d'action calculés sont présentés pour une largeur de zone de désertion de 250 Å, une longueur de diffusion de 200 Å et un rendement quantique de génération de charge ($\phi=0,005$) indépendant de la longueur d'onde et constant avec la distance dans la cellule. Ces valeurs furent utilisées à par des résultats obtenus sur les multicouches de chl a (Jones et al., 1980; Lawrence et al., 1981). Cependant, il est à mentionner que la variation des valeurs de longueur de diffusion et de largeur de la zone de désertion affecte peu le profil des spectres d'action calculés. On peut observer que le spectre de courant calculé du côté aluminium pour seulement un passage de lumière (i.e. sans les processus de réflexions lumineuses) présente un déplacement bathochromique de la bande de Soret, vis-à-vis le spectre d'action mesuré. Ceci est attribué à la forte augmentation de l'intensité lumineuse émise par la source dans la région comprise entre 400 et 520 nm. Par ailleurs, la position de la bande de Soret est légèrement déplacée dans le spectre calculé du côté argent, comparativement au spectre obtenu du côté aluminium, due à la contribution additionnelle de l'effet filtre. Les spectres calculés pour les longueurs d'onde de plus faible énergie suivent relativement bien le profil du spectre expérimental mais varie en intensité, particulièrement pour l'illumination de la cellule du côté argent. La faible variation de l'intensité lumineuse émise par la source entre 520 et 750 nm explique

l'absence de déplacement de bandes comparativement au spectre d'absorption de la multicouche de pigment.

Considérons maintenant les spectres d'action théoriques en considérant les processus de réflexions lumineuses dans la cellule. On peut noter que le spectre d'action calculé pour une illumination de la pile du côté de l'aluminium exhibe un épaulement à 510 nm analogue à celui observé dans le spectre d'action mesuré (fig. 25). La présence de cet épaulement est attribuable à l'effet combiné de la forte augmentation de l'intensité lumineuse et de la diminution du coefficient d'absorption optique de la multicouche de chl b dans cette région. En effet, une diminution de l'absorbance tend à accroître le nombre de réflexions lumineuses dans la cellule pour ainsi entraîner une forte augmentation du photocourant dans cette région. Pour les régions présentant une faible absorbance, on peut observer une forte augmentation du photocourant comparativement au spectre d'action théorique pour un seul passage lumineux. Cette caractéristique provient du nombre plus élevé de réflexions internes qui a pour effet d'augmenter considérablement l'intensité lumineuse dans les régions où le coefficient d'absorption optique du pigment est faible. Ceci a pour effet d'accroître l'excitation lumineuse du pigment et par conséquent, la génération de porteurs de charge. Le spectre d'action calculé pour l'illumination des cellules du côté de l'électrode d'argent présente également un déplacement bathochromique de la bande de Soret qui coïncide avec la position de la bande dans le spectre d'action mesuré. Par la suite, le spectre est semblable au profil du spectre expérimental mais varie en intensité, particulièrement pour ce qui est du rapport des bandes bleu/rouge. Il est à noter que

l'utilisation d'une contre-électrode de faible transparence augmente fortement l'intensité du photocourant dû à l'augmentation de l'intensité lumineuse réfléchie dans la cellule.

Les variations de l'intensité du courant calculé dans certaines régions spectrales, par rapport au spectre d'action mesuré, peuvent être expliquées en termes de rendement quantique de génération de charge. En effet, tel que mentionné précédemment, nous avons utilisé dans le cadre de ce traitement théorique un rendement quantique de génération de charge indépendant de la longueur d'onde et constant pour toute l'épaisseur du pigment dans la cellule. La figure 26 montre les profils typiques du rendement quantique de génération de charge apparent pour l'illumination d'une cellule de chl b du côté de chaque électrode métallique. Ces profils sont obtenus en divisant le courant mesuré par le nombre total de photons absorbés par toute l'épaisseur du pigment à chaque longueur d'onde. Une forte variation des valeurs de rendement quantique de génération de charge est observée selon la longueur d'onde d'illumination. De façon générale, le rendement quantique de la cellule photovoltaïque illuminée du côté de l'électrode d'aluminium diminue de 400 à 500 nm, suivie d'un plateau jusqu'à 660 nm. Dans le cas de l'illumination des cellules du côté de l'électrode d'argent, on note une décroissance plus abrupte du rendement quantique dans la région bleue du spectre suivie d'une diminution constante des valeurs de rendement quantique jusqu'à 650 nm. Par ailleurs, on note une forte augmentation des valeurs de rendement quantique aux longueurs d'onde supérieures à 700 nm, et ce pour les deux côtés d'illumination. Ceci peut être attribué à des artefacts dans la valeur d'absorbance du pigment provenant des lamelles

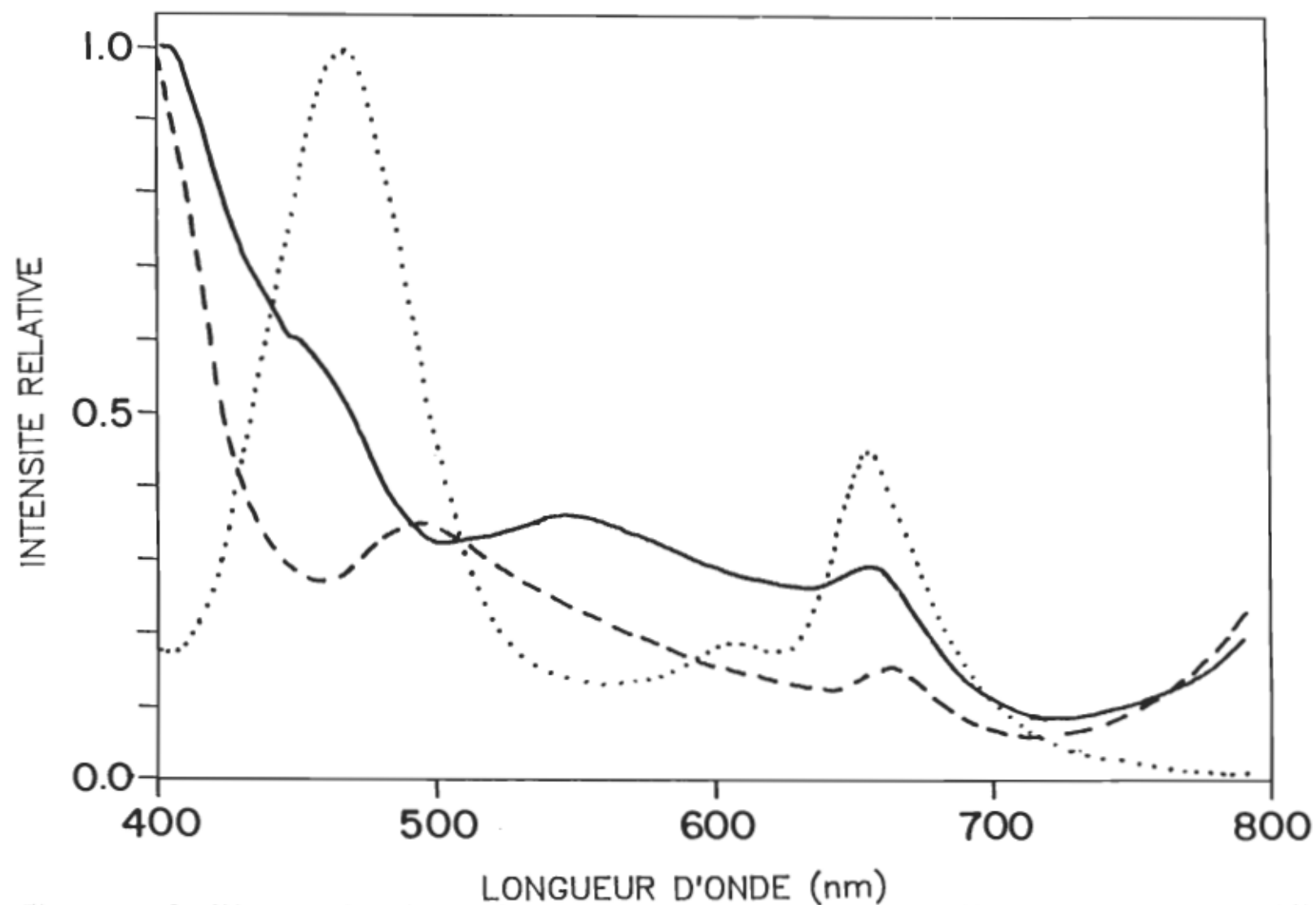


Figure 26. Profil du rendement quantique de génération de charge du système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes d'aluminium (—) et d'argent (---) et spectre d'absorption de la chl b (....).

de verre supportant les multicouches de pigment. Etant donné que le spectre d'absorption du pigment a été corrigé pour une valeur d'absorbance nulle à 800 nm, toute déviation de cette valeur dans cette région entraîne de fortes variations dans les valeurs de rendement quantique.

La variation de l'efficacité quantique de photogénération vis-à-vis la longueur d'onde d'excitation fut également observée dans les cellules de sélénium amorphe (Pai et Enck, 1975). Dans cette étude, il fut montré que la dépendance de la longueur d'onde d'illumination sur l'efficacité de photogénération pouvait être expliquée sur une base tenant compte de la séparation initiale des paires électrons-trous non-dissociés dans les excitons. Il fut noté que cette séparation initiale pouvait varier de 70,0 à 8,4 Å pour les longueurs d'onde comprises de 400 à 620 nm. Ce type de mécanisme peut expliquer la variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde observée dans nos cellules à base de pigments organiques. En effet, l'absorption lumineuse ou thermique du pigment va générer des excitons dont la séparation des paires électrons-trous sera beaucoup plus grande dans le cas des excitons générés à partir de longueurs d'onde de haute énergie. Dans ce cas, la force d'attraction coulombienne séparant les paires électrons-trous sera beaucoup plus faible. Par conséquent, la séparation de charge des paires électrons-trous sera beaucoup plus efficace aux faibles longueurs d'onde expliquant ainsi les valeurs de rendement quantique plus élevées dans la région bleue du spectre.

Le comportement du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde d'illumination est similaire pour toutes les cellules photo-

voltaïques des trois pigments organiques. Les profils de rendement quantique peuvent être divisés en trois régions de longueurs d'onde, lesquelles posséderaient différentes valeurs de rendement quantique correspondantes. A titre d'exemple, la figure 27 montre les spectres d'action théoriques d'une cellule de chl b en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique 0,350, 0,195 et 0,070 % pour les régions de longueur d'onde 400-460, 500-658 et 698-790 nm. Ces valeurs proviennent directement du profil de rendement quantique de la cellule de chl b illuminée du côté de l'électrode d'aluminium présenté à la figure 26. La liaison entre chaque région de longueur d'onde a été effectuée en considérant une décroissance linéaire du rendement quantique sur une étendue de 40 nm. Suite à ces modifications, on peut noter que les spectres mesuré et calculé concordent très bien pour ce qui est de l'illumination de la pile du côté de l'électrode d'aluminium. La faible différence entre les spectres est expliquée par le fait que la valeur de rendement quantique n'est pas purement constante dans chaque région de longueur d'onde. En ce qui a trait aux spectres calculé et mesuré lors de l'illumination des cellules du côté de l'électrode d'argent, on note de fortes variations entre les deux spectres dues à la différence du profil de rendement quantique selon le côté d'illumination. Cette caractéristique peut provenir du fait que les valeurs de rendement quantique utilisées ne représentent pas les valeurs réelles car nous avons considéré la quantité de photons absorbée dans toute l'épaisseur du pigment. De plus, étant donné que la présence de réflexions multiples internes de la lumière a été mise en évidence, le désaccord entre les spectres calculé et mesuré peut être expliqué par des processus d'interférence entre les ondes électromagnétiques. Ainsi, selon le côté

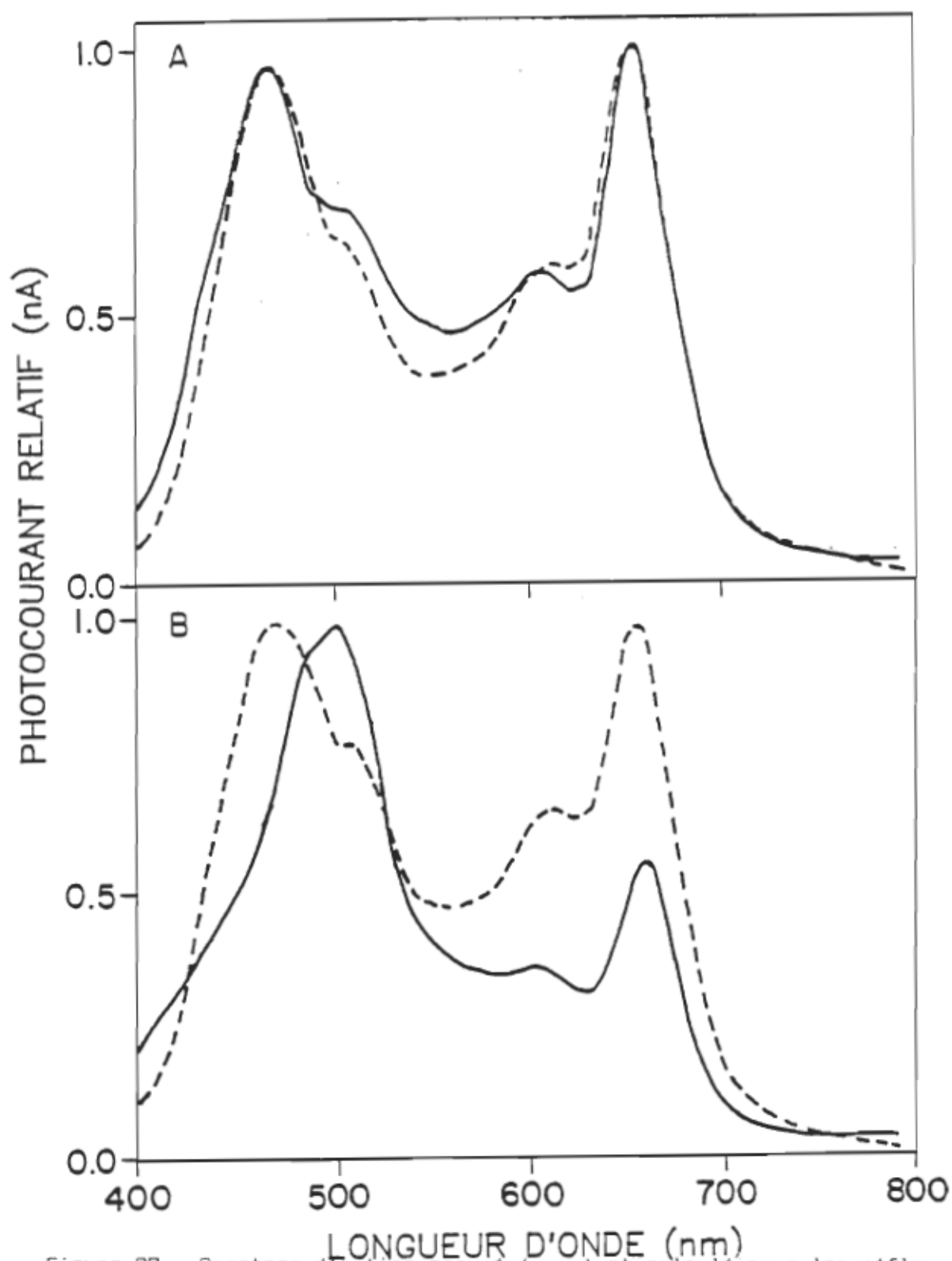


Figure 27. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (---) pour le système Al/44 monocouches chl b/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique 0,350, 0,195 et 0,070 % pour les régions de longueur d'onde 400-460, 500-658 et 698-790 nm.

de l'illumination, la position des franges d'interférences constructives et/ou destructives surviendrait à différents certains endroits dans l'épaisseur du pigment pour ainsi affecter fortement les valeurs de rendement quantique. Etant donné que la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde n'est pas clairement établie, le traitement théorique tenant compte des phénomènes d'interférence est pour le moment non-résolu.

3.3 Effet de l'épaisseur du pigment sur les propriétés photovoltaïques des cellules de chlorophylle b.

Cette section porte sur l'étude de l'influence de l'épaisseur des films Langmuir-Blodgett sur les propriétés photovoltaïques des cellules de chl b. Les résultats sont présentés pour les échantillons comportant respectivement 22, 44, 80 et 120 monocouches de chl b (soit une épaisseur approximative de 308, 616, 1120 et 1680 Å, respectivement). Par cette étude, il sera possible de vérifier l'hypothèse voulant que la majorité de l'épaisseur du pigment utilisée dans les études antérieures (i.e. 44 monocouches) soit désertée de porteurs de charge libres.

3.3.1 Caractéristiques à l'obscurité

Le tableau 5 présente un résumé des caractéristiques photovoltaïques des cellules de chl b, à l'obscurité et sous illumination, en fonction de l'épaisseur du pigment. On peut noter que les cellules photovoltaïques comportant 22 monocouches de chl b présentent un fort courant à l'obscurité avec des valeurs aussi élevées que $1,25 \text{ nA cm}^{-2}$. Cette caractéristique est associée à la faible épaisseur du pigment qui a

Tableau 5

Propriétés photovoltaïques des cellules de chl b
en fonction de l'épaisseur du pigment

	22 mono.	44 mono.	80 mono.	120 mono.
courant à l'obscurité (nA cm ⁻²)	0,60-1,25	0,04-0,40	-0,15-0,01	0,19-0,33
tension à l'obscurité (V)	0,10-0,26	0,08-0,58	-0,06-0,00	0,07-0,15
photocourant de court- circuit (nA cm ⁻²)	5,1-13,0	2,7-14,5	2,2-5,3	3,6-6,7
phototension en circuit- ouvert (V)	0,55-0,85	0,8-1,1	0,35-0,58	0,58-0,70
résistance interne (MΩ cm ⁻²)	55-135	55-1000	120-180	110-170
puissance de la cellule (nW cm ⁻²)	0,45-2,10	0,2-2,2	0,22-0,67	0,44-90
efficacité de conversion énergétique (%)	0,005-0,030	0,001-0,030	0,003-0,031	0,008-0,018

pour effet d'empêcher la zone de désertion de s'expandre suffisamment pour atteindre les conditions d'équilibre. Les échantillons comportant respectivement 44 et 120 monocouches de pigment présentent des courants à l'obscurité similaires. Par ailleurs, une forte diminution du courant est observée pour les échantillons comportant 80 monocouches de chl b. De plus, certaines de ces cellules présentent un courant à l'obscurité de polarité inverse à celui observé sous illumination. Ces faibles valeurs de courant a pour effet d'entraîner des valeurs de tensions à l'obscurité quasi-nulles. Finalement, les valeurs de tension à l'obscurité les plus élevées furent observées pour les cellules comportant 44 monocouches de pigment avec des valeurs aussi élevées que 0,58 V.

3.3.2 Caractéristiques sous illumination

Les cellules photovoltaïques comportant une grande épaisseur de pigment (i.e. 1120 et 1680 Å) présentent généralement des valeurs de photocourant et de phototension plus faibles que les échantillons comportant un faible nombre de monocouches lorsque les cellules sont illuminées au maximum d'absorption dans la région rouge du côté de l'électrode d'aluminium (cf. tableau 5). Cette caractéristique peut être expliquée par un nombre plus faible de réflexions internes de la lumière dans les piles comportant une grande épaisseur de pigment. En effet, à titre de comparaison, le pourcentage d'intensité lumineuse transmis par les films Langmuir-Blodgett de 22 et 120 monocouches de chl b, au maximum d'absorption dans la région rouge, est respectivement de 74 et 27 %. Par conséquent, si on considère que la zone de désertion est inférieure à

l'épaisseur du pigment pour les échantillons comportant un grand nombre de monocouches, la faible fraction de l'intensité lumineuse réfléchie par l'électrode d'argent (<27%) a pour effet de diminuer l'excitation optique du pigment dans la barrière et par le fait même, la génération de porteurs de charge.

Les valeurs de résistance interne des cellules photovoltaïques de chl b présentent peu de variations en fonction de l'épaisseur du pigment. Cependant, les cellules comportant 44 monocouches de pigment présentent des valeurs de résistance maximales plus élevées que les autres échantillons (i.e. $1000 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ comparativement à $\approx 180 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$). Ceci peut être attribuable au fait que le système à vide utilisé lors de l'évaporation de l'électrode d'aluminium dans les échantillons comportant 44 monocouches (Varian) est différent de celui utilisé pour les autres cellules (Denton). Le système Denton fut utilisé dû aux problèmes reliés au caractère hydrophile de l'électrode d'aluminium lors de l'utilisation du système Varian. Etant donné que le contrôle des différents paramètres entourant l'évaporation du métal dans le système Denton est de qualité supérieure, on peut s'attendre à ce que les contacts aluminium/pigment soient également de meilleure qualité. Ceci expliquerait la meilleure reproductibilité des valeurs de résistance observée pour les cellules comportant 22, 80 et 120 monocouches de chl b. Dans le cas des cellules comportant 44 monocouches de pigment, les fortes variations des valeurs de résistance interne notées d'une cellule à l'autre seraient reliées à une différence dans la qualité de la jonction aluminium/pigment.

L'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques varie très peu avec l'épaisseur du pigment. Lawrence et al. (1981) ont

analysé la variation de l'efficacité de conversion énergétique du système Al/multicouches chl a/Ag en fonction de l'épaisseur du pigment pour des échantillons comportant de 12 à 60 monocouches. Ils ont noté que la valeur moyenne maximale de l'efficacité de conversion énergétique était obtenue pour les cellules comportant 44 monocouches de pigment. Toutefois, les valeurs maximales obtenues pour l'ensemble des résultats demeurent constantes pour les échantillons comportant une épaisseur supérieure à 30 monocouches. Par ailleurs, des résultats similaires ont été observés lorsque l'argent est remplacé par une électrode d'or (Jones et al., 1980). Ces derniers ont suggéré que la génération de porteurs de charge dans ces cellules photovoltaïques serait relié à un processus de surface. On peut noter une légère diminution de la valeur d'efficacité maximale pour les échantillons comportant 120 monocouches de chl b (cf. tableau 5). Cette caractéristique peut être attribuée à une diminution de la génération de porteurs dans la zone de désertion due à un nombre moindre de réflexions internes de la lumière.

La relation entre le photocourant de court-circuit et l'intensité lumineuse est similaire pour toutes les cellules photovoltaïques de chl b. Les valeurs d'exposant lumineux varient généralement entre 0,76 et 0,88 pour l'ensemble des résultats lorsque le pigment est illuminé à 656 nm avec une intensité lumineuse allant jusqu'à $14 \mu\text{W cm}^{-2}$. La variation des valeurs de r d'une cellule à l'autre serait reliée à la qualité des contacts métal/pigment. Finalement, une diminution des valeurs d'exposant lumineux a également été notée suite à l'augmentation de l'intensité lumineuse. Cette caractéristique serait possiblement liée à

une variation des propriétés électriques de la couche isolante à l'interface aluminium/pigment (Max et al., 1989a).

3.3.3 Spectres d'action

i) Mesures expérimentales

La variation des spectres d'absorption des films Langmuir-Blodgett de chl b en fonction du nombre de monocouches est présentée à la figure 28. Ces spectres sont normalisés au maximum d'absorption afin de mieux relever les différences spectrales. Le profil spectral des multicouches de chl b présente peu de variations en fonction de l'épaisseur du pigment. La principale modification provient du spectre d'absorption du film Langmuir-Blodgett comportant 22 monocouches de chl b où un léger déplacement bathochromique des maxima d'absorption est observé comparativement aux autres échantillons. Cette caractéristique laisse présager une organisation moléculaire différente dans ces échantillons. Le profil spectral des films Langmuir-Blodgett comportant 44, 80 et 120 monocouches de pigment présente des caractéristiques similaires avec une position des maxima d'absorption à 468 et 652 nm. Il est à noter que dans le cas de films Langmuir-Blodgett de chl a, des variations dans le profil des spectres d'absorption furent notées en fonction du nombre de monocouches (Désormeaux et Leblanc, 1985). Dans cette étude, une augmentation de la largeur de bande à mi-hauteur du maximum d'absorption dans la région rouge fut notée suite à l'augmentation du nombre de monocouches. Cette caractéristique fut attribuée à la formation d'un agrégat de chl a absorbant vers 705 nm.

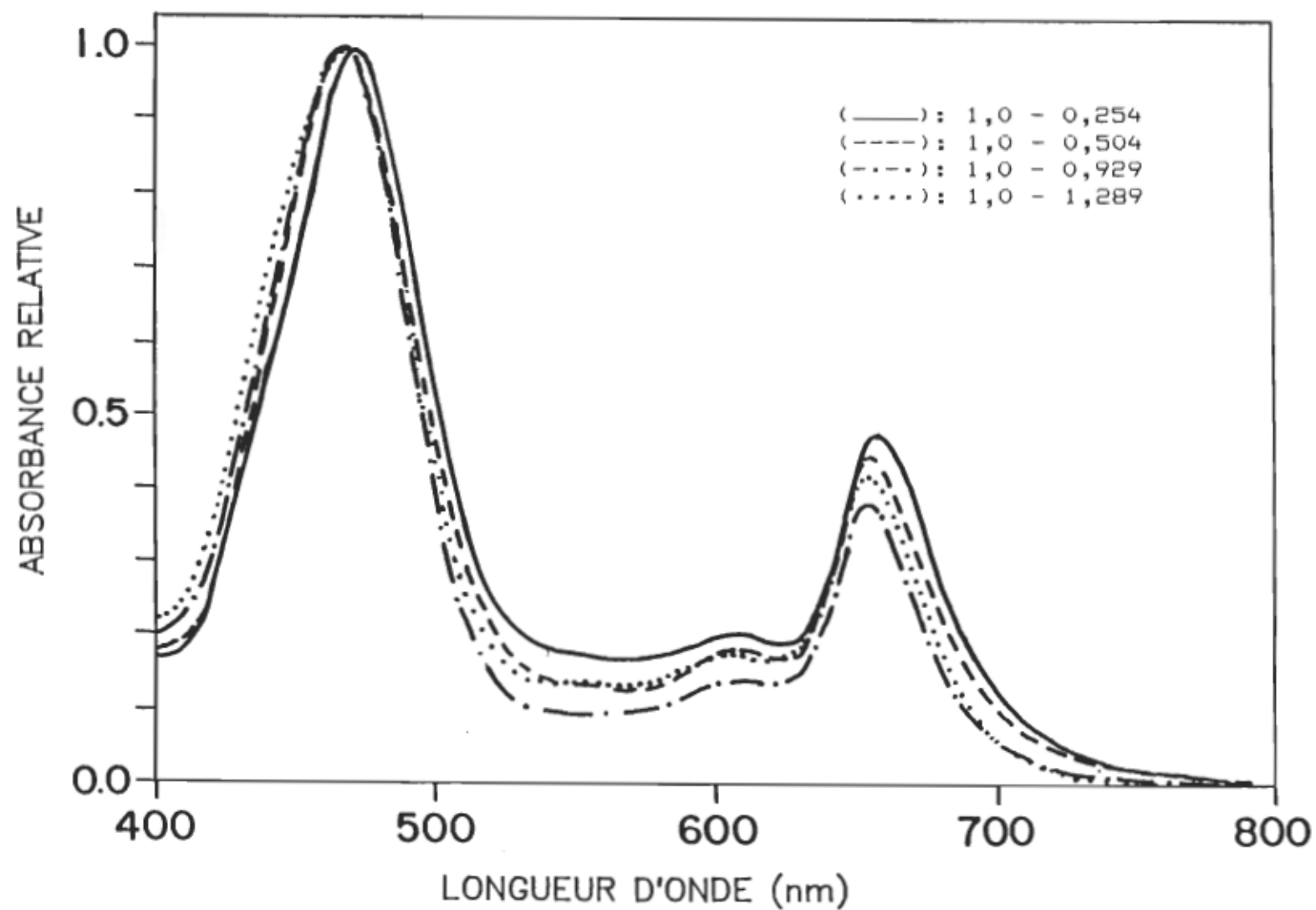


Figure 28. Spectres d'absorption des films Langmuir-Blodgett de chl b comportant 22 (—), 44 (---), 80 (-.-) et 120 (....) monocouches.

La figure 29 montre la variation des spectres d'action des cellules photovoltaïques de chl b, illuminées du côté de chaque électrode métallique, en fonction du nombre de monocouches. Les valeurs de photocourant n'ont pas été corrigées pour un nombre constant de photons à chaque longueur d'onde afin d'éviter toute modification spectrale pouvant provenir de l'utilisation des valeurs d'exposant lumineux. En guise de référence, nous avons indiqué la position du maximum d'absorption de la bande de Soret (soit 468 nm) par un trait vertical. La position des maxima dans les spectres d'action des cellules photovoltaïques, illuminées du côté de l'électrode d'aluminium, varie peu en fonction de l'épaisseur du pigment. Les spectres présentent tous un déplacement bathochromique de la bande de Soret comparativement à la position du maxima d'absorption. Ce déplacement est principalement attribué à l'accroissement de l'intensité lumineuse émise par la source dans cette région (cf. fig. 23). On peut noter la présence d'un épaulement à 500 nm seulement dans les spectres d'action des cellules comportant 44 et 120 monocouches de chl b. Cet épaulement est relié à l'effet combiné de la forte augmentation de l'intensité lumineuse entre 490 et 520 nm et de la diminution du coefficient d'absorption optique des multicouches de pigment dans cette région (voir section 3.2.4).

Plusieurs facteurs reliés à la structure des cellules photovoltaïques peuvent être considérées pour expliquer l'absence de cet épaulement dans les échantillons comportant 22 et 80 monocouches de pigment (p.ex., couche isolante, morphologie du pigment, transparence des électrodes métalliques,...). Cependant, les conditions expérimentales étant sensiblement les mêmes pour toutes les expériences, il semble peu

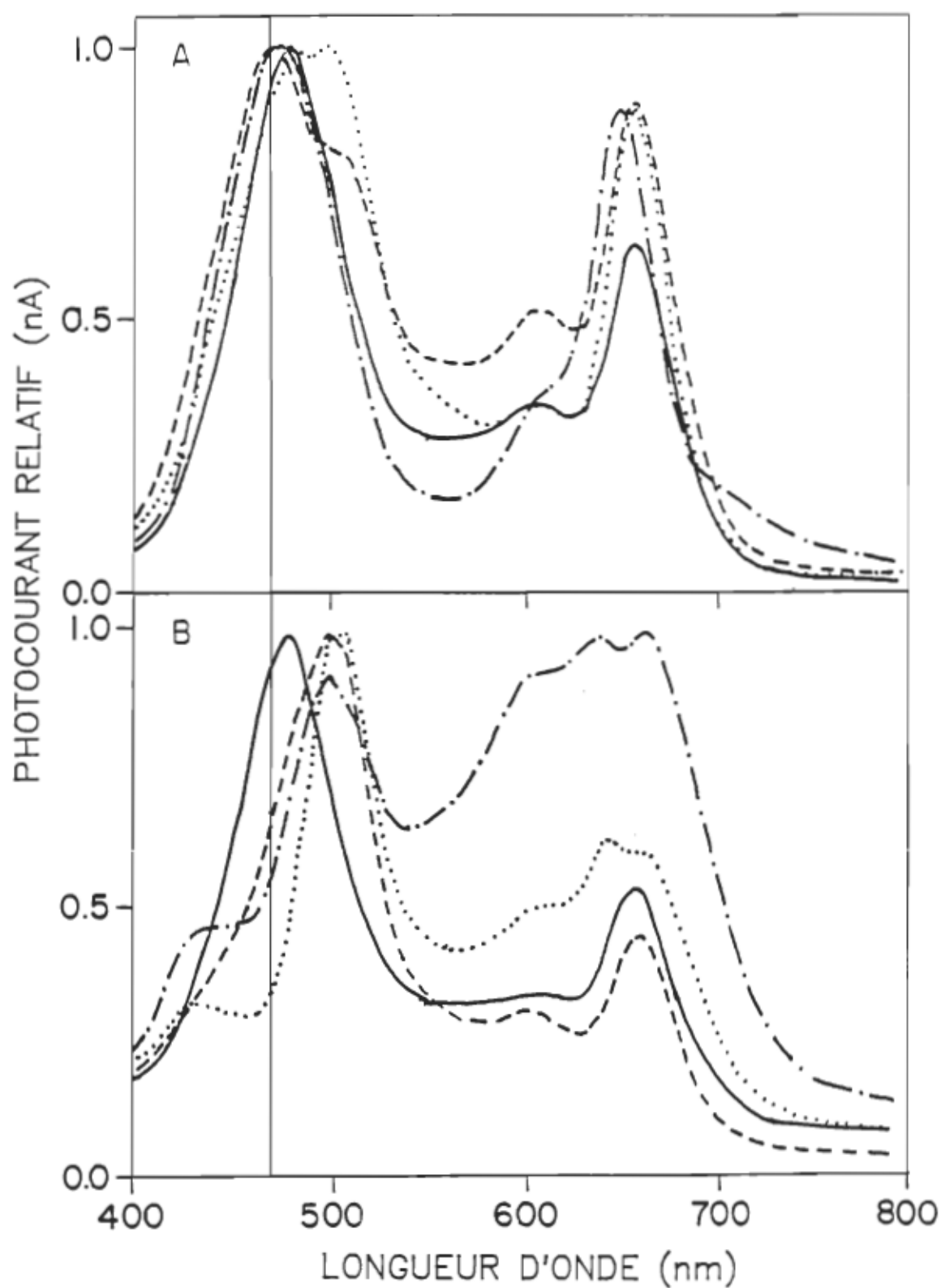


Figure 29. Spectres d'action des cellules photovoltaïques de chl b comportant 22 (—), 44 (---), 80 (-.-.-) et 120 (....) monocouches illuminées du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent.

probable que ces facteurs soient impliqués dans les résultats obtenus, d'autant plus que la présence ou non de cet épaulement dans les spectres d'action est reproductible pour chaque épaisseur de pigment considérée. Le profil de rendement quantique apparent des cellules photovoltaïques de chl b présente un rapport des valeurs 476/510 nm deux fois plus élevé pour les cellules comportant 22 et 80 monocouches de pigment. Ainsi, l'épaulement dans les spectres d'action de ces échantillons serait présumément caché sous la bande de Soret plus intense. Afin d'expliquer la présence ou non de l'épaulement dans les spectres d'action selon l'épaisseur du pigment, on peut invoquer la possibilité de franges interférentielles constructives et/ou destructives entre les ondes électromagnétiques incidente et réfléchie. Toutefois, on ne peut à ce stade-ci confirmer cette hypothèse pour les raisons mentionnées antérieurement (voir section 3.2.4).

Les spectres d'action des cellules photovoltaïques de chl b, illuminées du côté de l'électrode d'argent, présentent de fortes variations selon l'épaisseur du pigment. Un effet filtre de plus en plus intense est noté dans les spectres d'action suite à l'augmentation du nombre de monocouches. Ce processus est caractérisé par une forte diminution des valeurs de photocourant dans les régions où le coefficient d'absorption optique du pigment est élevé. Ceci provient du fait que la majorité de l'intensité lumineuse est absorbée dans une surface près de l'électrode d'argent. Ainsi, cette surface agit comme un filtre interne qui limite l'excitation optique du pigment dans la zone de désertion où la séparation des porteurs de charge est efficace. Par contre, pour les longueurs d'onde où le coefficient d'absorption optique est plus faible, l'énergie

lumineuse peut pénétrer plus profondément dans l'échantillon. Une quantité plus importante de porteurs de charge peut donc être séparée par le champ électrique dans la zone de désertion. Par conséquent, le renversement spectral est beaucoup plus important dans les cellules comportant un nombre élevé de monocouches. Il est à noter que le profil du spectre d'action des échantillons comportant 22 monocouches est similaire à celui observé lors de l'illumination des cellules du côté de l'électrode d'aluminium. Cette caractéristique laisse présager que la zone de désertion couvre la totalité de l'épaisseur du pigment. Toutefois, tel que mentionné antérieurement, l'effet filtre peut être atténué par la présence de réflexions internes de la lumière dans les piles photovoltaïques. Finalement, à partir des légères modifications spectrales notées dans les cellules comportant 44 monocouches, il apparaît que la zone de désertion dans ces échantillons couvre la majorité de l'épaisseur du pigment.

ii) Calcul théorique

La figure 30 montre les spectres d'action calculé et mesuré du système Al/120 monocouches chl b/Ag illuminé du côté de chaque électrode métallique. Les spectres calculés sont présentés en considérant respectivement un passage lumineux et les réflexions internes de la lumière pour une largeur de zone de désertion de 800 Å et une longueur de diffusion des porteurs de 250 Å. De plus, le rendement quantique de génération de charge ($\phi=0,005$) est considéré indépendant de la longueur d'onde et constant sur toute l'épaisseur du pigment. On peut noter que les modifications entre les spectres calculés pour un passage lumineux et pour les réflexions multiples internes de la lumière sont moins

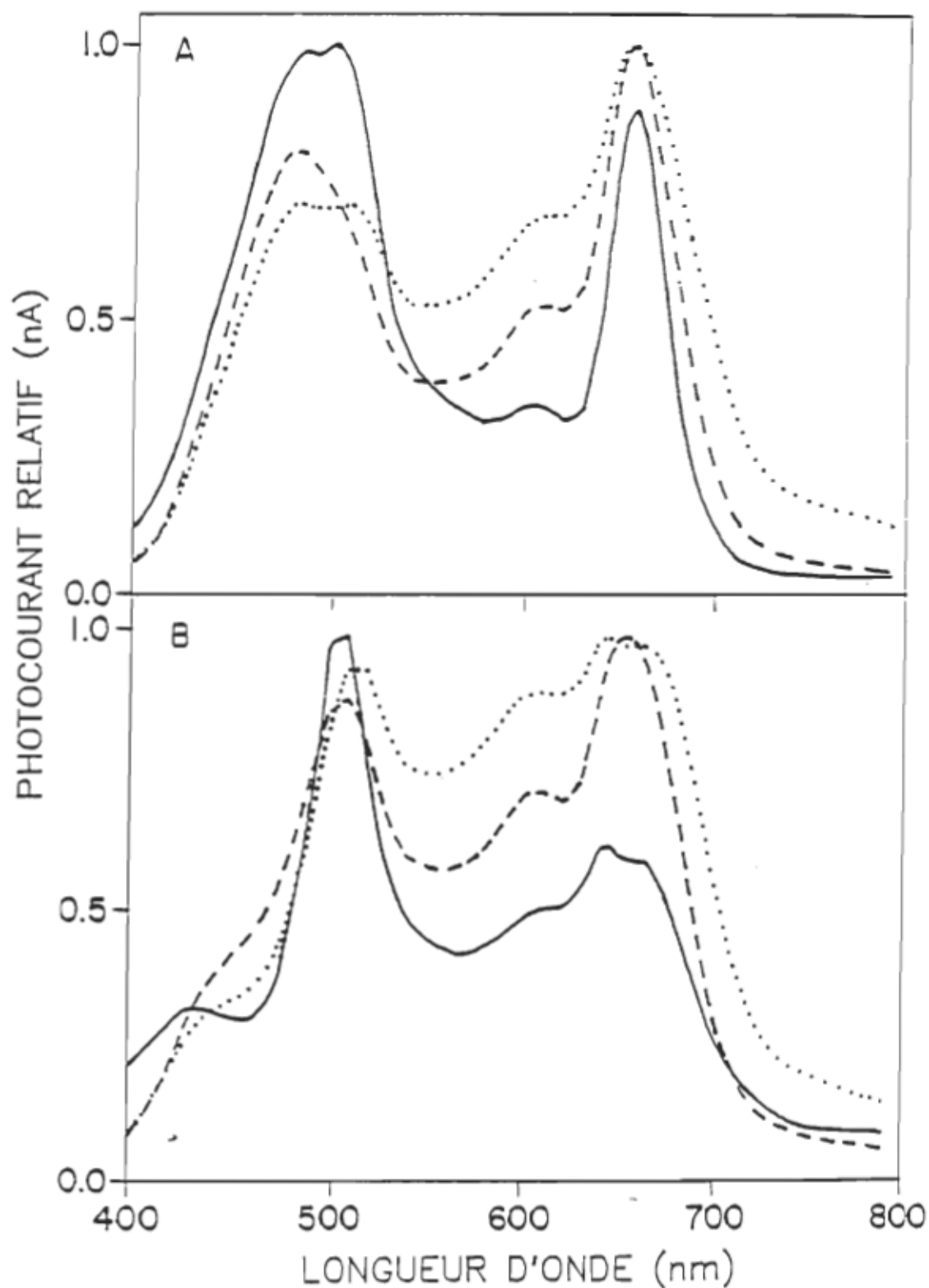


Figure 30. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour un passage lumineux (----) et pour les réflexions internes de la lumière (.....) pour une cellule Al/120 monocouches chl *b*/Ag illuminée du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent.

prononcées que celles observées dans les échantillons comportant un nombre de monocouches inférieur (voir section 3.2.4). Cette caractéristique est attribuable à la grande épaisseur de pigment qui a comme effet de diminuer considérablement le pourcentage de réflexion de l'intensité lumineuse incidente. A titre d'exemple, le pourcentage d'intensité lumineuse transmis lors d'un seul parcours lumineux, au maximum d'absorption de la bande de Soret, est respectivement de 5 et 33 % pour les films Langmuir-Blodgett comportant 120 et 44 monocouches de chl b. Le profil du spectre d'action calculé pour les réflexions internes de la lumière est similaire à celui du spectre expérimental avec toutefois de fortes variations en ce qui a trait à l'intensité des valeurs de photocourant. Tel que prévu, un effet filtre important est noté dans les spectres d'action calculés lors de l'illumination de la cellule du côté de l'électrode d'argent.

De façon générale, les modifications spectrales entre les profils des valeurs de photocourant mesuré et calculé peuvent être expliquées par le fait que nous avons utilisé un rendement quantique de génération de charge indépendant de la longueur d'onde. Or, de fortes variations sont notées dans le profil de rendement quantique apparent en fonction de la longueur d'onde d'illumination (fig. 31). On peut noter que le profil de rendement quantique, lors de l'illumination de la cellule du côté de l'électrode d'aluminium, correspond grosso modo au spectre d'absorption du pigment en terme de position des maxima. Par ailleurs, comme on devait s'y attendre, une nette inversion des valeurs de rendement quantique est observée aux maxima d'absorption lors de l'illumination de la cellule du côté de l'électrode d'argent. Cette caractéristique est

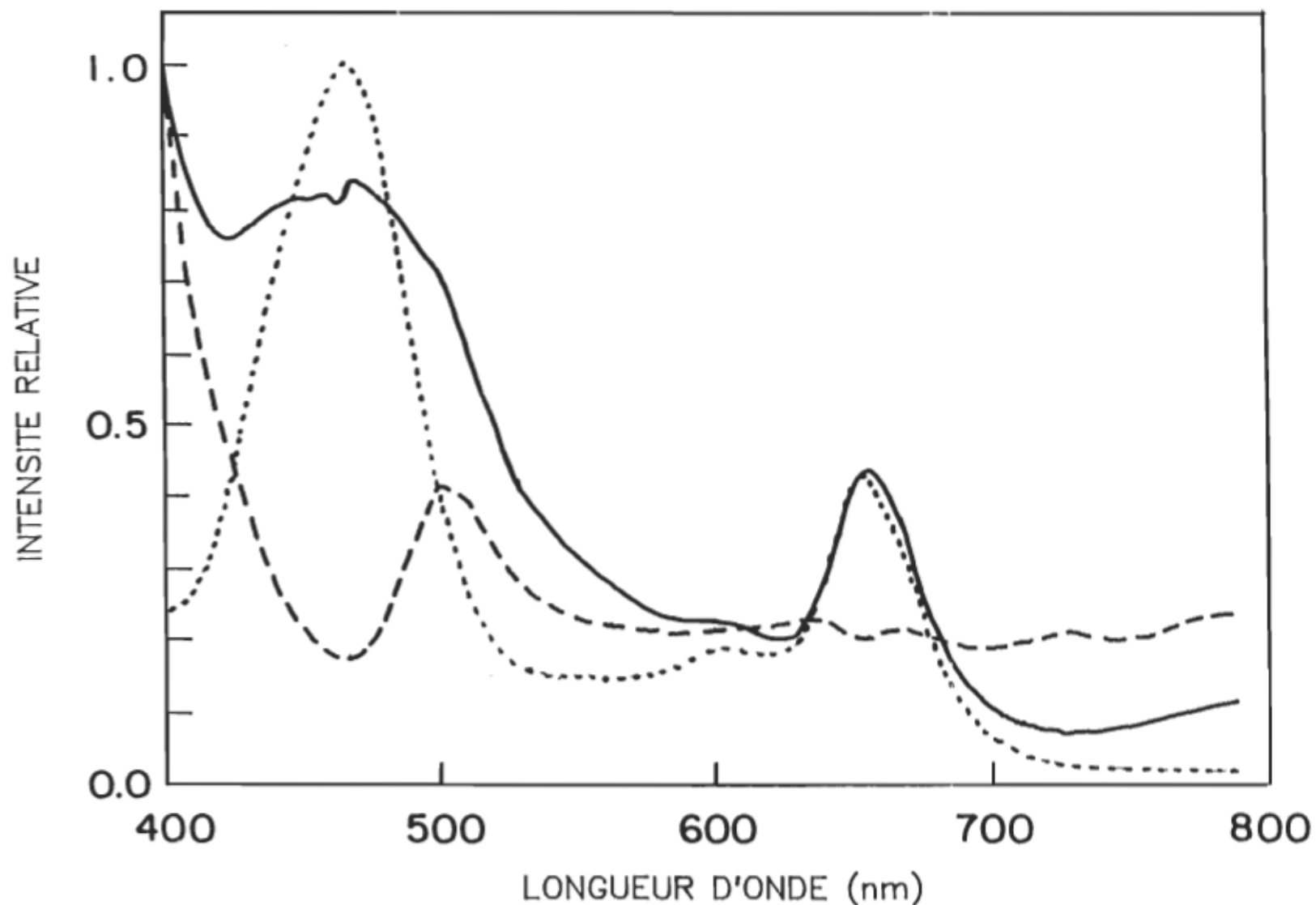


Figure 31. Profil du rendement quantique de génération de charge d'une cellule Al/120 monocouches chl b/Ag illuminée du côté des électrodes d'aluminium (—) et d'argent (----) et spectre d'absorption de la chl b (.....).

attribuable au processus d'effet filtre qui est prédominant dans les régions de longueur d'onde où le coefficient d'absorption optique du pigment est élevé.

Tout comme le traitement présenté antérieurement (voir section 3.2.4), les profils de rendement quantique peuvent être divisés en trois régions de longueur d'onde possédant différentes valeurs de rendement quantique. La figure 32 montre les spectres d'action calculés pour les réflexions internes de la lumière en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique 0,160, 0,100 et 0,025 % pour les régions de longueur d'onde 400-500, 540-658 et 698-790 nm. Une décroissance linéaire du rendement quantique a été considérée entre ces régions de longueur d'onde. On peut noter une bonne correspondance entre les spectres calculé et mesuré pour ce qui est de l'illumination de la cellule du côté de l'électrode d'aluminium. Le désaccord entre les valeurs de l'intensité du photocourant dans la région entre 540 et 658 nm est attribuable à la variation du rendement quantique dans cette région de longueur d'onde. Les modifications spectrales observées lors de l'illumination de la cellule du côté argent sont expliquées par la différence du profil de rendement quantique apparent selon le côté d'illumination. Il est à noter que des résultats similaires ont été observés pour toutes les épaisseurs de pigment utilisées.

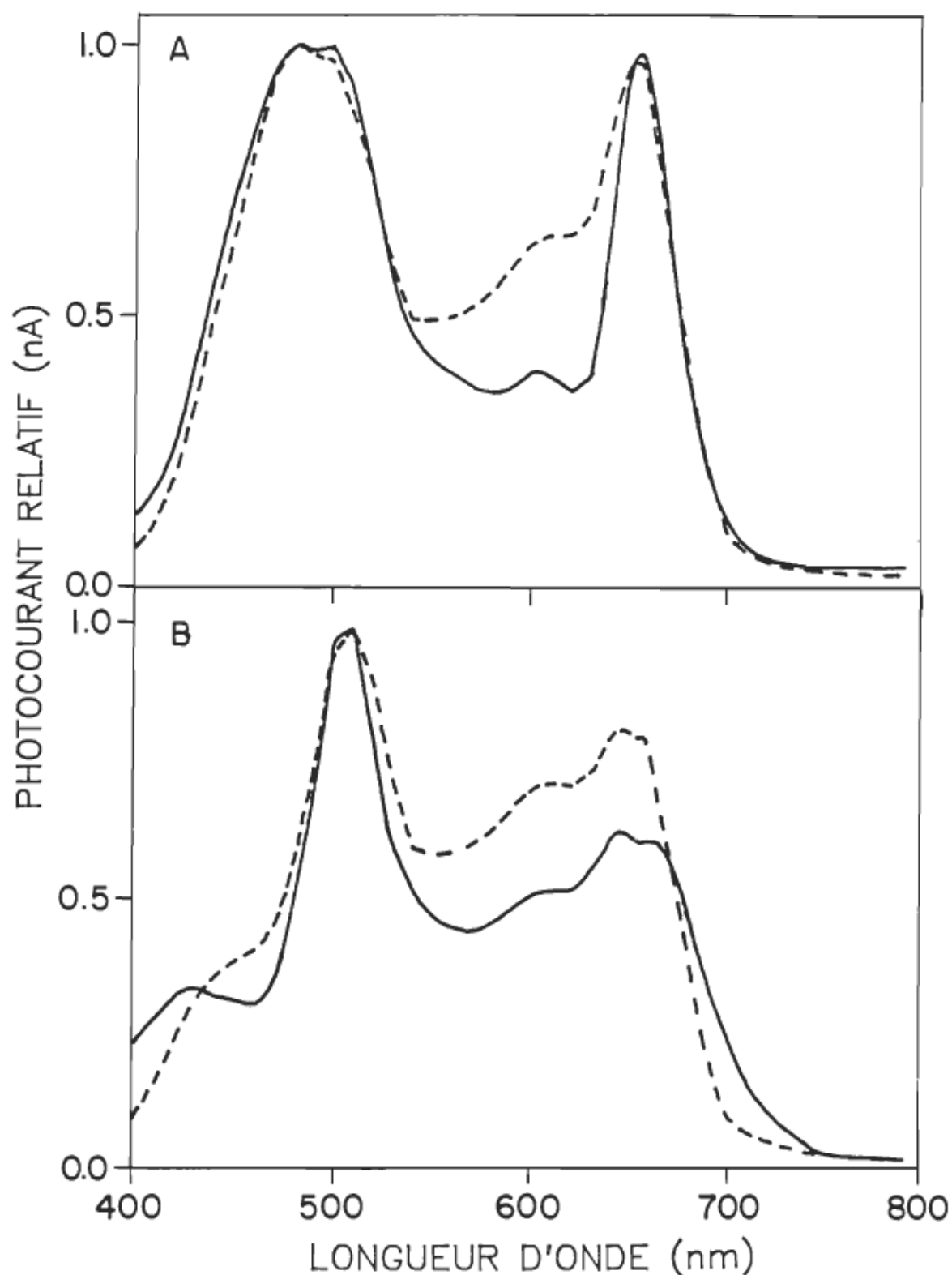


Figure 32. Spectres d'action mesuré (—) et calculé pour les réflexions internes de la lumière (---) pour le système Al/120 monocouches chl *b*/Ag illuminé du côté des électrodes A) d'aluminium et B) d'argent en utilisant respectivement les valeurs de rendement quantique .160, .100 et .025 % pour les régions de longueurs d'onde 400-500, 540-658 et 698-790 nm.

3.4 Propriétés électriques des cellules photovoltaïques

Dans cette section, les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques sont analysées à l'aide de la méthode oscillographique à basse fréquence (Twarowski et Albrecht, 1979). Cette méthode consiste à appliquer une tension triangulaire d'amplitude et de fréquence donnée à la cellule, et de mesurer simultanément le courant en fonction de la tension appliquée. Les mesures à l'obscurité et sous illumination seront présentées conjointement afin de mieux analyser l'effet de l'éclairement du pigment sur les caractéristiques électriques des cellules. L'illumination des films Langmuir-Blodgett a été effectuée du côté de l'électrode d'aluminium au maximum d'absorption dans la région rouge pour chaque pigment avec une intensité lumineuse variant de 4 à 13 $\mu\text{W cm}^{-2}$ selon la transparence de l'électrode.

3.4.1 Représentation du circuit électrique

La double couche électrique établie par la zone de désertion peut être représentée comme un condensateur à plaques parallèles auquel est associée une valeur de capacité. Cette capacité varie inversement avec la largeur de la zone de désertion (W) selon l'expression:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s S / W \quad (11)$$

où ϵ_0 représente la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-2}$; Weast, 1986), ϵ_s est la constante diélectrique du matériau et S est la surface des plaques. Si on représente le circuit électrique d'une cellule photovoltaïque comme la combinaison simple d'une capacité (C) et d'une résis-

tance (R) en parallèle, alors le courant total (I_T) circulant dans le système est donné par la relation:

$$I_T = I_C + I_R \quad (12)$$

où I_C représente le courant de la capacité et I_R , le courant de fuite dû à la non-idéalité du condensateur. Les valeurs de capacité et de résistance de la cellule sont alors obtenues par les expressions:

$$C = \frac{i_+ - i_-}{8V_0f} \quad \text{et} \quad R = \frac{2V}{i_+ + i_-} \quad (13)$$

où V_0 et f représentent respectivement l'amplitude et la fréquence de l'onde triangulaire, alors que i_+ et i_- correspondent respectivement au courant généré lorsque la pente dV/dt est positive et négative. Le traitement informatique entourant l'évaluation de ces deux paramètres à partir des courbes courant-tension fut présenté antérieurement (Max et al., 1989b).

La largeur de la zone de désertion varie avec l'amplitude de la polarisation externe selon l'expression (Sze, 1969):

$$W = \left[\frac{2\epsilon_0\epsilon_s (V_b + V)}{eN} \right]^{1/2} \quad (14)$$

où V_b est le potentiel de barrière, V , la tension appliquée à la cellule, e , la charge de l'électron et N , la densité de porteurs de charge. En réarrangeant les expressions (11) et (14), on obtient l'expression:

$$1/C^2 = K'(V_b + V)/N \quad (15)$$

où $K' = 2/e\epsilon_0\epsilon_s$ représente une valeur constante. Par conséquent, le graphique de l'inverse de la capacité au carré en fonction de la tension appliquée devrait résulter en une relation linéaire si la capacité mesurée est attribuable à une barrière de type Schottky. A partir des intersections avec les deux axes, il sera possible de déterminer le potentiel de barrière (lorsque $1/C^2=0$) et la largeur de la zone de désertion (lorsque $V=0$). De plus, la densité de porteurs de charge sera déterminée à partir de la pente de la droite nous permettant ainsi d'évaluer la constante diélectrique du matériau.

La méthode de calcul utilisée possède l'avantage de pouvoir déterminer différents paramètres des cellules photovoltaïques à partir d'un calcul relativement aisé. Par conséquent, cette technique fut largement utilisée dans le cadre d'études portant sur les propriétés électriques des cellules à base de pigments organiques (Twarowski et Albrecht, 1980; Loutfy, 1982; Chamberlain, 1982; Twarowski, 1982a; Lawrence et al., 1984). On doit toutefois préciser que la simplicité de cette méthode de calcul est strictement attribuable au fait que la cellule photovoltaïque est représentée par un circuit électrique simple, en l'occurrence, un condensateur mis en parallèle avec une résistance. Cependant, il a été récemment montré, à partir de mesures de capacité et de simulations du système Al/multicouche chl a/Ag que la présence d'une couche isolante joue un rôle important dans les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques (Max et al., 1989b). Ces derniers ont proposé un modèle dans lequel la couche isolante introduit une combinaison capacité-résistance en parallèle additionnelle similaire à celle de la barrière Schottky. Il est à noter que pour faciliter les calculs, ce modèle considère

que la couche isolante est située à l'extérieur de la jonction métal/semi-conducteur contrairement à ce qui est observé dans les jonctions MIS. Dû à la polarisation externe de cette couche isolante, ce modèle expliquerait efficacement la variation de la capacité vis-à-vis la fréquence, l'amplitude de la tension et l'intensité lumineuse ainsi que la relation non-linéaire observée entre $1/C^2$ et la tension appliquée dans les cellules photovoltaïques à base de pigments organiques (vide infra). Ce modèle demeure toutefois difficilement applicable sur les cellules expérimentales étant donné la difficulté d'obtenir des solutions analytiques. Cependant, il n'en demeure pas moins que les simulations présentées dans ce traitement ont mis en évidence l'influence non-négligeable de la couche isolante sur les propriétés électriques des cellules. Par conséquent, bien que la représentation du circuit électrique de la cellule photovoltaïque par une seule combinaison capacité-résistance en parallèle comporte certaines carences, l'utilisation de ce modèle nous permettra de mieux caractériser notre système expérimental. Cependant, une attention particulière devra être portée tout au long de cette étude à l'influence de la couche isolante sur les propriétés électriques des cellules photovoltaïques.

3.4.2 Influence de la structure moléculaire

La figure 33 montre les courbes courant-tension (I-V) typiques ainsi que les relations $1/C^2$ -V correspondantes pour les cellules photovoltaïques des trois pigments organiques à une fréquence de 100 Hz à l'obscurité. On peut noter que la valeur de la capacité est indépendante de la tension appliquée à la cellule pour les trois pigments. Ces résul-

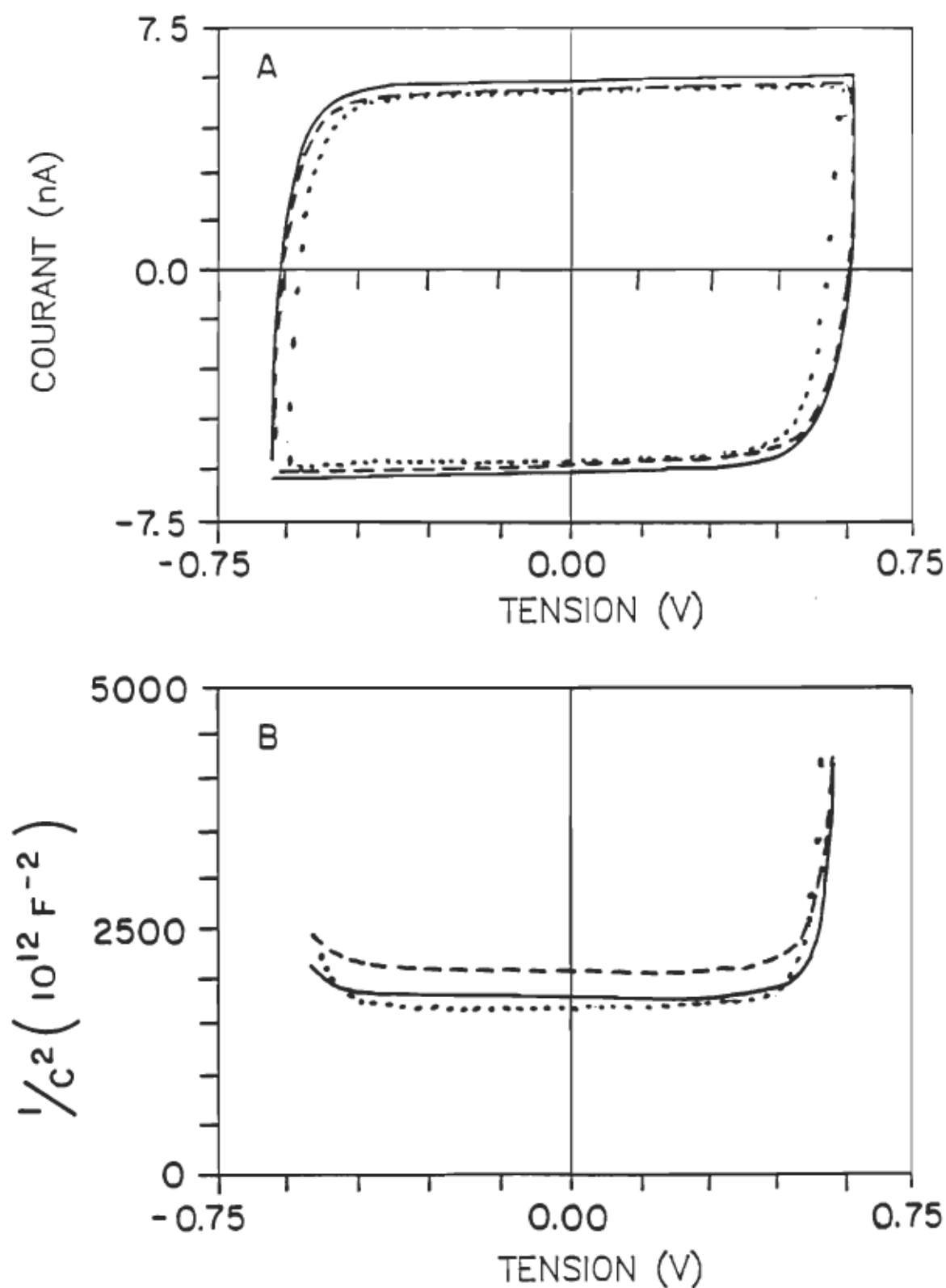


Figure 33. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour les cellules photovoltaïques de chl a (.....), chl b (----) et du dérivé de porphyrine (IV) (—) à une fréquence de 100 Hz à l'obscurité.

tats sont souvent interprétés dans la littérature comme provenant de la faible mobilité des porteurs de charge piégés dans le pigment qui ne peuvent répondre rapidement au cycle de tension appliquée (Twarowski et Albrecht, 1979; Lawrence et al., 1984; Diarra, 1988). Par conséquent, aux fréquences élevées, la zone de désertion ne peut s'expandre et se contracter suite au cycle de polarisation externe de sorte que la capacité mesurée est indépendante de la tension appliquée. De cette façon, on mesure plutôt la capacité géométrique de la cellule s'établissant entre les deux électrodes métalliques. Twarowski et Albrecht (1980) ont noté le passage d'une capacité géométrique à une capacité dépendante de la tension suite à l'augmentation de la température dans les cellules photovoltaïques de tétracène et de phthalocyanine. Ces résultats ont été interprétés comme étant dus à la mobilisation des porteurs de charge par l'apport calorifique pour ainsi permettre une réponse électrique de la zone de désertion. Certains auteurs attribuent la constance de la capacité aux hautes fréquences au fait que l'épaisseur du pigment serait entièrement désertée de porteurs de charge libres (Ghosh et Feng, 1973; Kampas et Gouterman, 1977; Skotheim et al., 1982a). Bien que nous sommes en accord avec le fait que la zone de désertion comble la majeure partie de l'épaisseur du pigment, il apparaît que la constance de la capacité ne soit pas exclusivement attribuable à la faible épaisseur de pigment dans la mesure où la capacité demeure indépendante de la tension pour les cellules comportant un nombre élevé de monocouches (voir section 3.4.3).

Une nette variation de la capacité vis-à-vis la tension appliquée est observée lorsque la fréquence de l'onde triangulaire appliquée aux cellules est abaissée à 0,01 Hz (voir fig. 34). Cette caractéristique

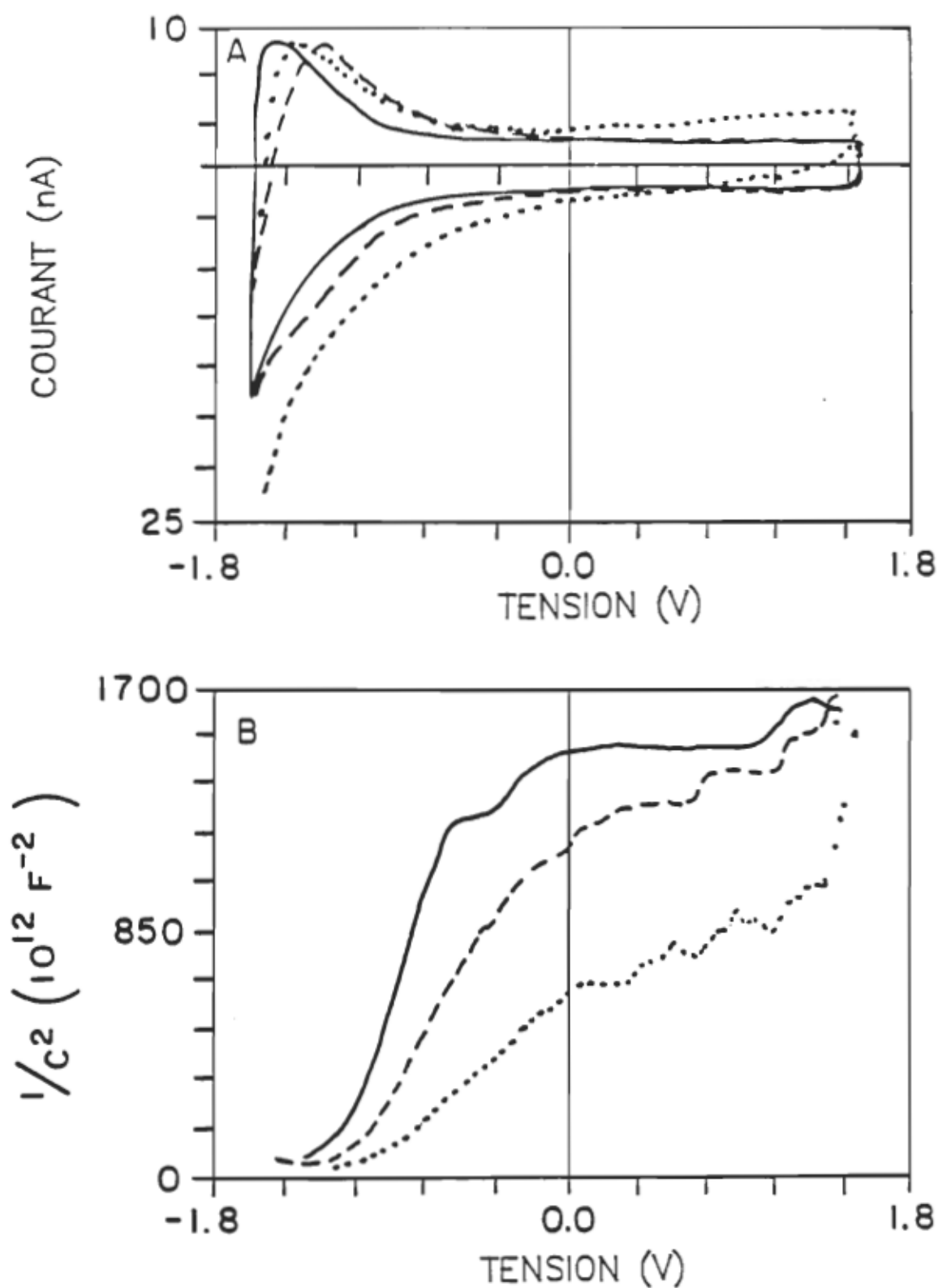


Figure 34. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour les cellules photovoltaïques de chl a (.....), chl b (----) et du dérivé de porphyrine (IV) (—) à une fréquence de 0,01 Hz à l'obscurité.

dénote une réponse, du moins partielle, de la zone d'espace de charge suite au cycle de polarisation externe. Bien que la capacité est dépendante de la tension, la relation idéale entre $1/C^2$ et V n'est pas observée. Twarowski et Albrecht (1979) attribuent ce type de résultat à un nombre élevé de porteurs qui ne répond que marginalement à la fréquence de 0,01 Hz. De plus, la non-linéarité de la relation $1/C^2-V$ est souvent expliquée dans la littérature comme étant attribuable à une distribution non-uniforme des impuretés dans la zone d'espace de charge (Twarowski, 1982; Rhoderick, 1982; Diarra, 1988). Dans ces cas, la pente en chaque point de la relation $1/C^2-V$ permet de déterminer N_A , la densité des impuretés à la bordure de la zone de désertion.

La présence de la couche isolante dans les cellules photovoltaïques est rarement considérée lors de l'interprétation des caractéristiques électriques du système. Or, dans le cas d'un système présentant une résistance en série négligeable, une discontinuité devrait apparaître à chaque inversion de la pente de l'onde triangulaire (dV/dT). Cette discontinuité n'est toutefois pas observée dans les mesures de capacité de nos cellules photovoltaïques indiquant ainsi la présence d'une forte résistance en série donnant lieu à une certaine constante de temps. Tel que mentionné antérieurement, des études de capacité portant sur des cellules non-pigmentées (i.e., Al/Al_2O_3 /monocouche d'arachidate de Cd/Ag) ont montré que cette couche interfaciale possède un faible degré de conduction comparable à la résistance en série observée dans les cellules avec pigments (Max et al., 1989b). Ces derniers ont noté, à partir de simulations sur une cellule exempte de pigments couplée à une jonction Schottky de silicium, de fortes variations de la capacité vis-à-vis la

fréquence et la tension appliquée aux cellules. Ces résultats sont attribuables à un effet de polarisation de la couche isolante qui a pour effet de modifier la tension appliquée à la jonction Schottky due à la chute de potentiel aux bornes de l'isolant. A partir des résultats expérimentaux, un modèle d'une jonction Schottky en série avec une couche isolante a été proposé comme représentation du circuit électrique des cellules photovoltaïques de chl a (Max et al., 1989b). Ainsi, nous croyons que la non-linéarité observée dans les courbes $1/C^2$ -tension pour les cellules photovoltaïques de chacun des pigments organiques serait attribuable en partie à la présence de la couche isolante.

L'influence de l'illumination du pigment sur les propriétés électriques des cellules photovoltaïques est similaire pour les trois pigments organiques. De façon générale, l'excitation optique du pigment affecte très peu les caractéristiques électriques du système lors des mesures effectuées à 100 Hz. Cependant, de fortes variations sont observées dans les courbes courant-tension des cellules lors des mesures effectuées à des fréquences inférieures. A titre d'exemple, la figure 35 montre l'effet de l'éclairement sur les caractéristiques électriques du système Al/44 monocouches chl b/Ag à une fréquence de 0,01 Hz. Les résultats sont présentés pour une illumination du pigment du côté de l'électrode d'aluminium à 656 nm avec une intensité lumineuse de $7,4 \mu W cm^{-2}$. On peut noter que l'illumination du pigment a pour effet d'augmenter considérablement les valeurs de la capacité comparativement aux valeurs obtenues à l'obscurité. Or, l'effet de la lumière sur les cellules photovoltaïques est semblable à celui d'une polarisation externe en direct, en ce sens que l'absorption lumineuse du pigment accroît la

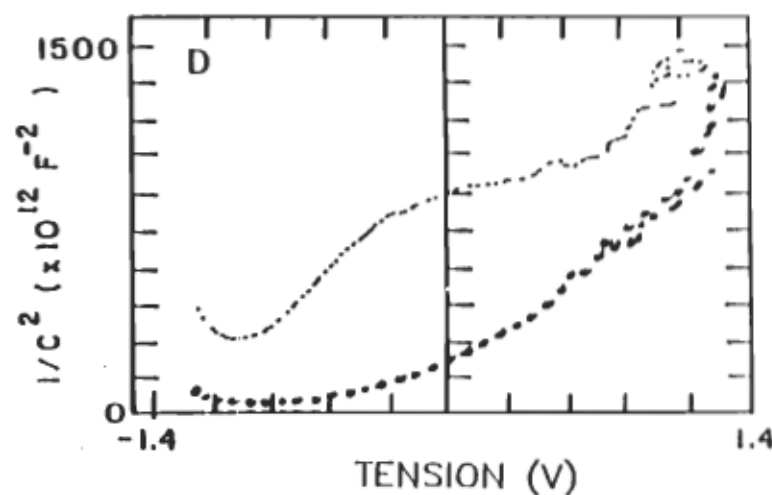
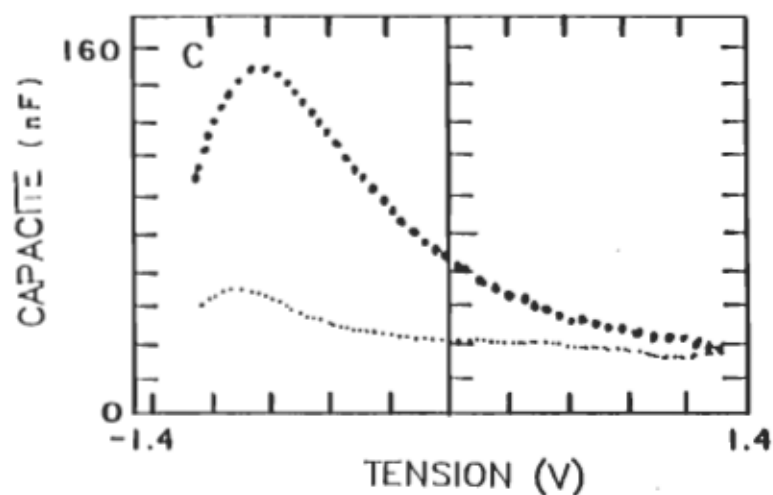
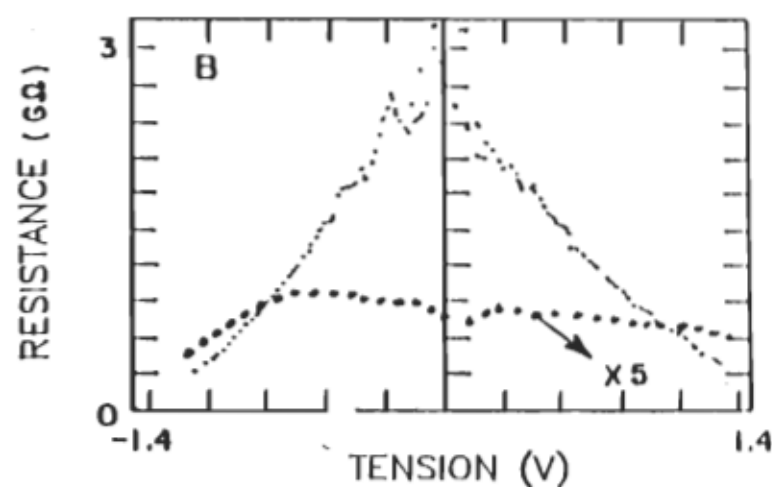
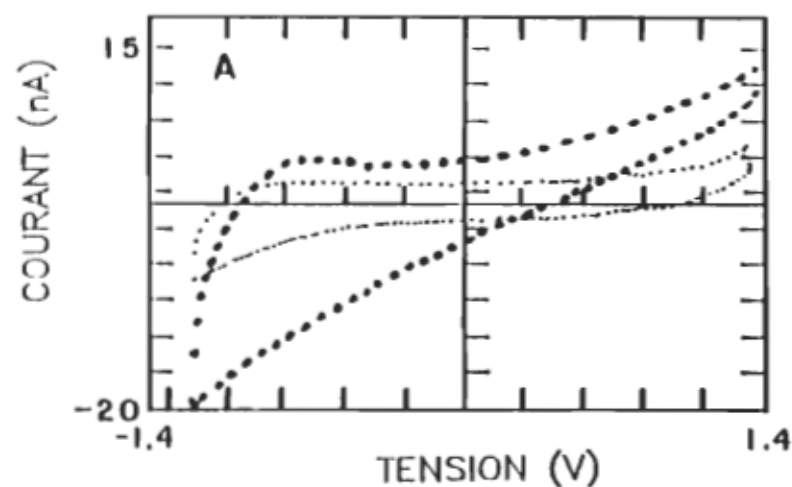


Figure 35. Courbes A) courant-tension, B) résistance-tension, C) capacité-tension et D) $1/C^2$ -tension du système Al/44 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (.....) et sous illumination (----) à une fréquence de 0,01 Hz.

génération de porteurs de charge pour ainsi diminuer le potentiel interne des cellules. Par conséquent, l'illumination du pigment a pour effet de réduire la largeur de la zone de désertion des cellules expliquant ainsi l'augmentation des valeurs de la capacité. Par ailleurs, une forte diminution des valeurs de la résistance est observée lors de l'éclairement des cellules. Cette caractéristique est expliquée par le fait que le courant photogénéré tend à réduire la résistance offerte par le système.

Plusieurs auteurs ont noté que l'illumination des cellules photovoltaïques à base de pigments organiques permet d'obtenir une relation linéaire entre $1/C^2$ et la tension appliquée (Twarowski et Albrecht, 1979; Lawrence et al., 1984). Bien que la relation linéaire observée ne soit pas idéale au sens stricte, ces derniers interprètent ces résultats comme provenant de la mobilisation des porteurs de charge piégés sous l'effet d'éclairement. Toutefois, cette relation linéaire est observée que très rarement dans le cas de nos mesures expérimentales sur les cellules photovoltaïques des trois pigments organiques. De fortes variations dans les courbes $1/C^2-V$ sont notées en fonction de la fréquence de l'onde triangulaire, de l'intensité lumineuse ainsi que de l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la pile. De plus, certaines courbes $1/C^2-V$ présentent deux ou plusieurs segments de droite auxquels sont associés différentes valeurs de pente. Des résultats similaires ont été observés sur des cellules solaires à base de phthalocyanines (Shing et Loutfy, 1981). Ces derniers expliquent ces résultats au fait que la densité d'espace de charge dans la zone de désertion est déterminée par la présence de pièges et de sites accepteurs, lesquels seraient fonction des

conditions de polarisation. Par conséquent, la détermination des paramètres tels le potentiel de barrière (V_b), la largeur de la zone de désertion (W) et la densité de porteurs de charge (N) à partir des courbes $1/C^2-V$ pourrait présenter des valeurs erronées. Il a été noté que les caractéristiques électriques d'une diode Schottky au silicium ne présentent pas ces variations vis-à-vis la fréquence, l'amplitude de la tension ainsi que l'intensité lumineuse (Max et al., 1989b). Cependant, en couplant une cellule non-pigmentée en série avec la cellule solaire au silicium, ces derniers ont noté les mêmes types de variations que celles obtenues sur nos cellules photovoltaïques pigmentées. L'origine de ces distortions dans les courbes $1/C^2-V$ a été attribuée à un effet de polarisation de la couche isolante présente sur l'électrode d'aluminium. Par conséquent, ces résultats montrent l'influence non-négligeable de cette couche isolante interfaciale sur les propriétés électriques des cellules.

Le tableau 6 résume les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV), à l'obscurité et sous illumination. Les valeurs présentées constituent les valeurs moyennes pour l'ensemble des résultats pour une polarisation nulle ($V=0$) suite à l'application d'un champ externe de l'ordre de ± 1 V. On peut noter que les cellules photovoltaïques de chaque pigment organique présentent des caractéristiques électriques similaires. De façon générale, une augmentation de la valeur de la capacité et de la résistance en parallèle est observée lors de l'abaissement de la fréquence de l'onde triangulaire. Cette caractéristique dénote que l'on mesure de façon plus importante la capacité de la jonction aux basses fréquences. Par ailleurs, on note une augmentation de la valeur de la capacité suite

Tableau 6

Propriétés électriques des cellules photovoltaïques de chl a, chl b et
du dérivé de porphyrine (IV)

		fréquence		chl <u>a</u>		chl <u>b</u>		porphyrine (IV)	
				obs.	ill.	obs.	ill.	obs.	ill.
capacité parallèle (nF)	100 Hz			23,0	23,2	21,8	21,9	18,8	19,3
	10 Hz			24,3	27,3	22,3	22,6	19,0	21,8
	1 Hz			25,5	39,2	22,4	26,1	19,3	23,7
	0,1 Hz			28,9	78,7	24,3	46,8	20,8	39,4
	0,01 Hz			36,6	127,2	27,5	86,6	21,7	69,4
	0,005 Hz			41,4	108,8	29,1	94,3	21,2	66,9
résistance parallèle (M Ω)	100 Hz			2,5	1,3	3,0	2,6	5,6	3,4
	10 Hz			29,5	4,5	53,7	14,3	83,4	8,8
	1 Hz			80,0	30,6	342,5	34,1	457,8	45,7
	0,1 Hz			703,8	69,9	2365,0	93,9	4025,0	200,0
	0,01 Hz			1925,0	233,1	4900,0	261,3	18725,0	380,0
	0,005 Hz			2025,0	242,5	5300,0	230,3	24565,0	391,2

à l'illumination des cellules. Ceci provient du fait que l'absorption lumineuse du pigment agit comme si une polarisation directe est appliquée aux bornes de la cellule pour ainsi diminuer la largeur de la zone de désertion. Par conséquent, l'augmentation de la capacité est plus élevée aux basses fréquences étant donné que l'on mesure de façon plus importante les caractéristiques électriques de la jonction Schottky. De plus, la photogénération de porteurs de charge réduit de façon plus considérable la résistance offerte par le système aux basses fréquences. Il est à noter que les cellules photovoltaïques comportant le complexe de porphyrine (IV) présentent des valeurs de résistance en parallèle plus élevées que les pigments chlorophylliens. Or, les propriétés monomoléculaires de ce dérivé de porphyrine ont montré la présence de structures agrégées dans le film monomoléculaire. Par conséquent, les valeurs de résistance plus élevées peuvent être reliées à l'organisation moléculaire des films Langmuir-Blodgett, laquelle, limite les mécanismes de transduction énergétique dans le pigment.

Si on suppose que la capacité mesurée à 100 Hz correspond au condensateur géométrique s'établissant entre les deux électrodes métalliques, il est possible d'évaluer l'épaisseur des films Langmuir-Blodgett dans les cellules photovoltaïques à partir de l'expression de la capacité (voir équation 11). Pour une surface des électrodes de $0,45 \text{ cm}^2$ et en supposant la constante diélectrique de la chl a comme étant égale à 3,5 (Lawrence et al., 1984), on trouve que l'épaisseur moyenne pour les 44 monocouches de chl a est de 606 Å (i.e. 13.8 Å/monocouche). Cette épaisseur pour une monocouche de chl a concorde très bien avec la valeur de 14 Å présentée dans la littérature (Ke, 1966). En utilisant la même valeur

de constante diélectrique, l'épaisseur totale des films Langmuir-Blodgett de chl b et du complexe de porphyrine (IV) est respectivement de 639 et 740 Å. Cependant, il est important de mentionner que les valeurs calculées sont fortement dépendantes de la valeur de la constante diélectrique utilisée. A titre d'exemple, si on considère que la constante diélectrique pour la porphyrine (IV) est de 2, telle qu'estimée par Kamps et Gouterman (1977) pour les films de tétraphénylporphine et d'octaéthylporphine, l'épaisseur totale des films Langmuir-Blodgett du dérivé de porphyrine (IV) est réduite à 420 Å.

3.4.3 Effet de l'épaisseur du pigment

Les cellules photovoltaïques comportant 22, 44, 80 et 120 monocouches de chl b ont toutes présenté des valeurs de capacité indépendantes de la tension lors des mesures effectuées à 100 Hz, à l'obscurité et sous illumination. Il fut récemment proposé que la constance de la capacité aux hautes fréquences pour le système Al/44 monocouches chl a/Ag soit attribuable à la trop faible épaisseur de pigment utilisée ($d \approx 600$ Å) de sorte que la zone de désertion ne peut s'expandre suffisamment pour atteindre les conditions d'équilibre (Max et al., 1989b). Une réponse de la capacité de la jonction aux hautes fréquences fut observée seulement sous des conditions d'illumination ou de polarisation externe en directe de fortes amplitudes (5 V), lesquelles ont pour effet de réduire la largeur de la zone de désertion. Toutefois, sous ces mêmes conditions expérimentales, les valeurs de capacité de nos cellules photovoltaïques demeurent indépendantes de la tension et ce, pour toutes les épaisseurs de pigment considérées. Par ailleurs, dans le cas des cellules Al/chl a

électrodéposée ($d \approx 2000 \text{ \AA}$)/Ag, une variation de la capacité vis-à-vis la tension fut observée à 100 Hz pour des amplitudes de tension aussi faibles que 0,5 V (Diawara, 1988). Etant donné que l'épaisseur de pigment dans ces cellules est comparable à celle des échantillons comportant 120 monocouches ($d \approx 1700 \text{ \AA}$), il apparaît que la dépendance de la capacité vis-à-vis la tension appliquée aux hautes fréquences ne soit pas exclusivement attribuable à l'épaisseur du pigment utilisée. Ainsi, dans le cas des films Langmuir-Blodgett, la morphologie du pigment peut défavoriser les mécanismes de transduction énergétique de sorte que la zone de désertion ne peut répondre au cycle de polarisation externe. De plus, la monocouche d'arachidate de cadmium servant de base hydrophobe lors de la déposition des multicouches de pigment est absente dans le cas des films électrodéposés. Par conséquent, la présence ou l'absence de cette couche d'acide gras à l'interface aluminium/pigment peut jouer un rôle important dans les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques.

Les figures 36 et 37 montrent les courbes courant-tension ainsi que les relations $1/C^2-V$ correspondantes pour les cellules photovoltaïques comportant respectivement 22 et 120 monocouches de chl b à une fréquence de 0,01 Hz, à l'obscurité et sous illumination. Les deux échantillons présentent une forte augmentation de la valeur de la capacité à 0 V lors de l'illumination du pigment à 656 nm. Cette caractéristique est attribuable à l'effet polarisant de la lumière qui tend à réduire la largeur de la zone d'espace de charge des cellules. Par ailleurs, à l'encontre des cellules comportant 22 monocouches de pigment, la valeur de la capacité pour le système Al/120 monocouches chl b/Ag à l'obscurité

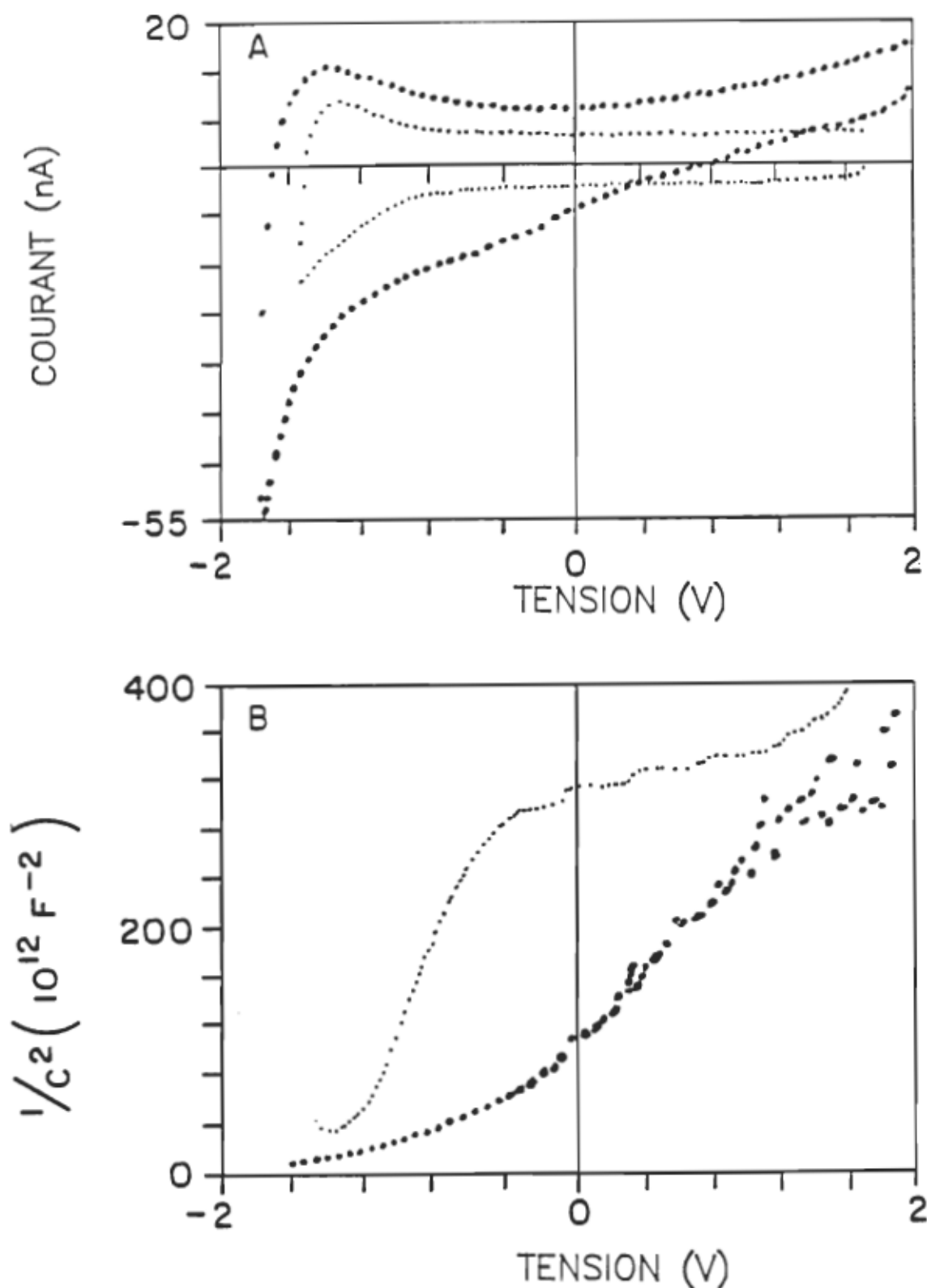


Figure 36. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour le système Al/22 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (.....) et sous illumination (.....) à une fréquence de 0,01 Hz.

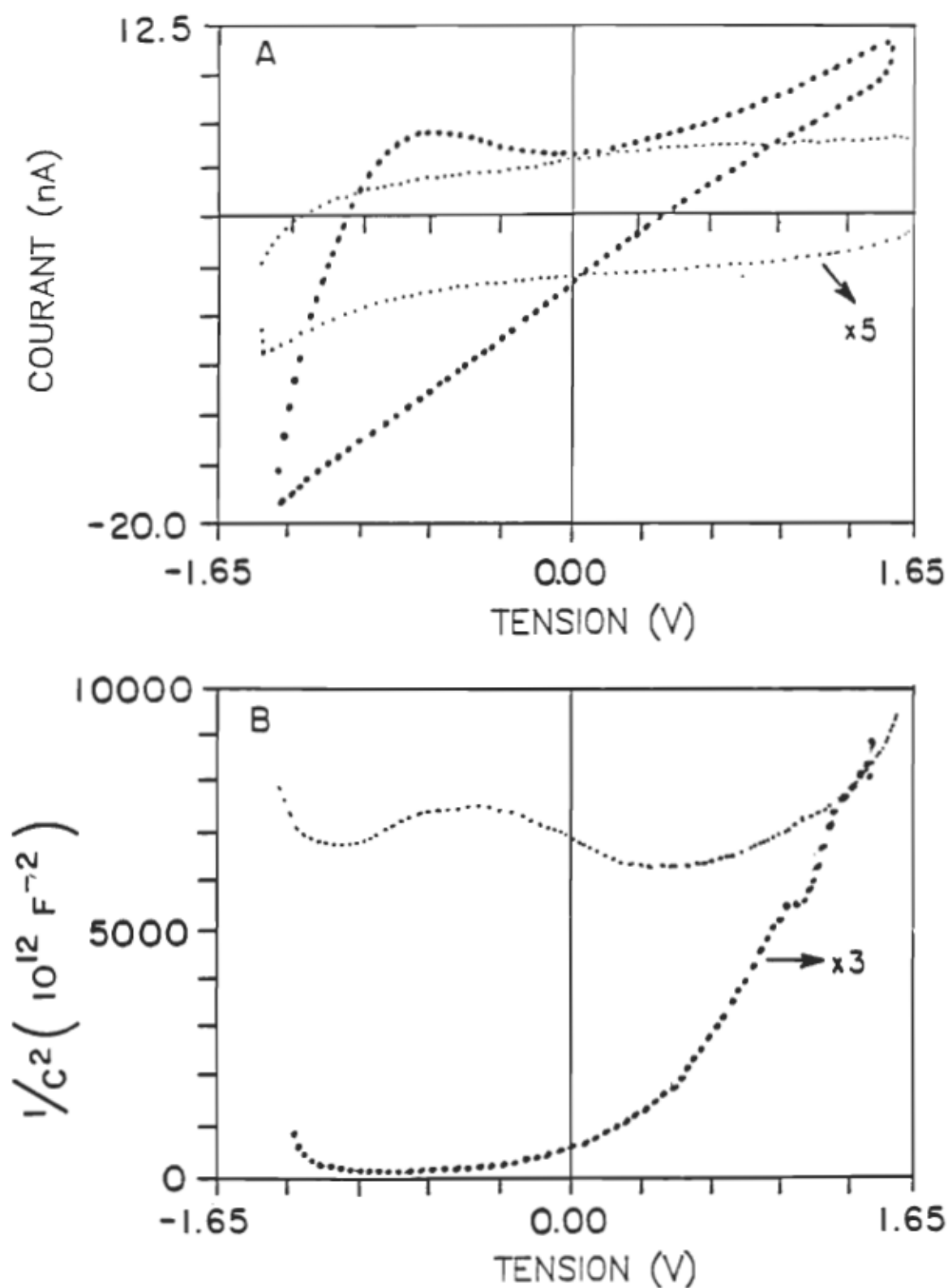


Figure 37. Courbes A) courant-tension et B) $1/C^2$ -tension pour le système Al/120 monocouches chl b/Ag à l'obscurité (....) et sous illumination (....) à une fréquence de 0,01 Hz.

est quasi-indépendante de la tension appliquée aux bornes de la cellule. Si on considère que la structure de la couche isolante est similaire pour les deux échantillons, la faible variation de la capacité pour les cellules comportant 120 monocouches de pigment peut être reliée à l'épaisseur élevée de pigment qui tend à augmenter la valeur de la résistance du "bulk" (voir tableau 7). Ainsi, due à la chute de tension aux bornes de cette résistance, seulement une fraction de la tension externe est réellement appliquée sur la barrière Schottky. Ainsi, la faible transduction énergétique dans les échantillons comportant une épaisseur élevée de pigment limiterait la réponse de la zone de désertion au cycle de polarisation externe. Il est à noter que les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques peuvent être influencées s'il y a présence d'une capacité de jonction associée à un contact ohmique non-idéal à l'interface pigment/argent (Twarowski, 1982). Cette capacité tend à diminuer avec l'augmentation de la polarisation en directe appliquée aux bornes de la cellule.

Le tableau 7 présente un résumé des propriétés électriques des cellules de chl b en fonction de l'épaisseur de pigment. Une augmentation des valeurs de capacité et de résistance est notée suite à l'abaissement de la fréquence indiquant ainsi que l'on sonde de façon plus importante les propriétés électriques de la jonction Schottky. De plus, l'illumination du pigment diminue de façon considérable la résistance offerte par le système pour toutes les épaisseurs de pigment. Par ailleurs, une forte diminution de la valeur de la capacité est observée à 100 Hz suite à l'augmentation du nombre de monocouches. Comme la capacité est inversement proportionnelle à la distance entre les plaques mé-

Tableau 7

Propriétés électriques des cellules photovoltaïques de chl b
en fonction de l'épaisseur du pigment

fréquence		22 mono.		44 mono.		80 momo.		120 mono.	
		obs.	ill.	obs.	ill.	obs.	ill.	obs.	ill.
capacité parallèle (nF)	100 Hz	48,6	49,3	21,8	21,9	12,1	12,2	9,2	9,4
	10 Hz	48,8	51,3	22,3	22,6	12,4	12,4	9,2	9,7
	1 Hz	51,1	54,3	22,4	26,1	13,0	13,6	9,4	12,1
	0,1 Hz	55,5	69,6	24,3	46,8	14,0	29,2	9,8	27,5
	0,01 Hz	62,4	91,4	27,5	86,6	15,7	78,2	11,5	54,5
	0,005 Hz	67,7	84,5	29,1	94,3	17,1	75,4	15,4	56,3
résistance parallèle (MΩ)	100 Hz	1,2	1,0	3,0	2,6	5,2	5,1	8,5	5,9
	10 Hz	11,9	11,6	53,7	14,3	88,3	25,9	145,0	22,4
	1 Hz	100,1	47,9	342,5	34,1	504,5	47,0	658,3	33,2
	0,1 Hz	578,9	99,3	2365,0	93,9	1500,0	86,8	1900,0	114,0
	0,01 Hz	2967,0	191,5	4900,0	261,3	5300,0	266,8	5200,0	216,3
	0,005 Hz	4308,3	230,0	5300,0	230,3	6300,0	325,0	3500,0	241,3

talliques, ces résultats viennent appuyer l'hypothèse voulant que la capacité mesurée à cette fréquence soit associée au condensateur géométrique s'établissant entre les deux électrodes métalliques. L'épaisseur moyenne des films Langmuir-Blodgett comportant 22, 44, 80 et 120 monocouches de chl b, calculée à partir des valeurs de la capacité à 100 Hz, est respectivement de 298, 639, 1152 et 1515 Å. Si on considère l'ensemble des résultats, l'épaisseur moyenne par monocouche de chl b est de 13,8 Å. Cette valeur est identique à celle observée pour une monocouche de chl a. Cette concordance est tout à fait plausible étant donné la faible différence au niveau de la structure moléculaire des deux pigments (cf. fig. 4).

La valeur de la capacité, lors des mesures effectuées à 0,005 Hz à l'obscurité, diminue considérablement lorsque l'épaisseur du pigment est accrue. Cependant, il est à noter que la valeur de la capacité tend vers une valeur constante pour les échantillons comportant un nombre élevé de monocouches. La variation de la capacité vis-à-vis le nombre de monocouches aux basses fréquences peut provenir du fait que les cellules comportant une faible épaisseur de pigment sont dans un état de non-équilibre qui limite l'expansion de la zone de désertion. Ainsi, si on suppose que la capacité mesurée à 0,005 Hz à l'obscurité correspond à la capacité de la jonction dans des conditions d'équilibre, on évalue la largeur de la zone de désertion de nos cellules de l'ordre de 900 Å. Certains auteurs ont proposé des valeurs supérieures à 1000 Å pour la largeur de la zone de désertion de certaines cellules à base de pigments organiques (Kampas et Gouterman, 1977; Twarowski et Albrecht, 1979; Skotheim et al., 1982a). Tous ces résultats viennent appuyer l'hypothèse voulant que

l'épaisseur de pigment dans les échantillons comportant un faible nombre de monocouches soit trop petite pour permettre aux cellules photovoltaïques d'atteindre un état électrique à l'équilibre. Cependant, des mesures effectuées sur des cellules comportant un nombre plus élevé de monocouches auraient permis de mieux caractériser les propriétés électriques de nos cellules photovoltaïques.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

La proximité et l'orientation relative des porphyrines dans les membranes biologiques naturelles, telles les molécules de chlorophylle *a* dans les membranes des thylacoïdes, jouent un rôle important dans les mécanismes de transduction énergétique. Ainsi, l'utilisation de la technique Langmuir-Blodgett dans le cadre d'études photovoltaïques est particulièrement intéressante étant donné que ce système modèle simule l'organisation structurale des molécules dans les systèmes membranaires naturels. Les semi-conducteurs organiques possèdent toutefois une faible efficacité de conversion énergétique en regard à l'habileté des plantes à réaliser cette réaction photoélectrochimique. Ainsi, par cette étude, nous avons voulu analyser l'influence de la structure moléculaire et de l'épaisseur du pigment sur les performances des cellules photovoltaïques à base de pigments organiques.

Une étude préalable aux mesures photovoltaïques et électriques des pigments organiques consistait à analyser les propriétés monomoléculaires d'une série de dérivés de porphyrine synthétiques. Nous avons noté qu'une faible modification de la structure moléculaire des porphyrines affecte considérablement les propriétés de surface et spectrales des films monomoléculaires. La nature du groupement polaire liée à l'anneau porphyrine joue un rôle déterminant sur les propriétés de surface des molécules à l'interface air/eau. La solvation des groupes polaires dissociés contribue à augmenter l'aire moléculaire de la porphyrine tout

en modifiant le potentiel de surface global des monocouches de pigment. De plus, l'amplitude de la valeur du potentiel de surface est principalement gouvernée par les processus de conjugaison mésomérique pouvant s'établir entre le groupement hydrophile et l'anneau conjugué de la molécule. La majorité des porphyrines synthétiques utilisées dans cette étude interagissent fortement entre elles et avec les molécules d'eau de la sous-phase menant ainsi à la formation de larges structures agrégées dans les films monomoléculaires. La présence de longues chaînes hydrocarbonées, lesquelles ne sont pas directement liées aux groupements polaires de la molécule, ainsi que la flexibilité des groupes hydrophiles constituent les principaux facteurs pour la formation d'un film monomoléculaire stable dépourvu de fortes structures agrégées.

Les propriétés photovoltaïques des cellules de chl a, chl b et du dérivé de porphyrine (IV) présentent sensiblement les mêmes caractéristiques pour l'ensemble des résultats. Les faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique de ces pigments (0,001-0,030 %) sont reliées à la grande résistance interne des cellules (50-1000 M Ω) qui fait en sorte que le photocourant de court-circuit mesuré est moindre que le courant photogénéré dans la barrière Schottky. Les cellules photovoltaïques présentent une couche isolante à la jonction rectifiante formée par les couches d'oxydes d'aluminium et de chrome ainsi que par une monocouche d'acide gras. Or, il fut récemment montré que cette couche isolante est le site d'une conduction par effet tunnel et que la valeur de la résistance de cette couche interfaciale est comparable à la résistance en série des cellules pigmentées (Max et al., 1989b). Ces résultats suggèrent fortement que les faibles propriétés photovoltaïques des cellules

sont extrinsèques à la structure moléculaire du pigment et seraient plutôt reliées à la présence de cet isolant à l'interface aluminium/pigment. Par conséquent, afin de maximiser les mécanismes de transduction énergétique dans les piles photovoltaïques, des efforts devraient être effectués pour diminuer les hautes valeurs de résistance induites par cette couche isolante.

La relation du photocourant de court-circuit vis-à-vis l'intensité lumineuse dépend fortement de la longueur d'onde d'illumination et de la gamme d'intensité lumineuse utilisée. Ainsi, la correction des spectres d'action pour un nombre constant de photons à chaque longueur d'onde induit d'importantes modifications dans le profil spectral. Il est donc préférable de considérer les spectres d'action non-corrigés afin d'éviter toute inexactitude dans les valeurs du photocourant. La position des maximas dans les spectres d'action des cellules photovoltaïques, illuminées du côté de l'électrode d'aluminium, est similaire à celle observée dans les spectres d'absorption des multicouches de pigment. Ces résultats suggèrent que les excitons singulets sont les précurseurs des mécanismes de génération de charge. En ce qui concerne les spectres d'action des cellules illuminées du côté argent, un effet filtre important n'est noté que dans les échantillons comportant 80 et 120 monocouches de pigment. Cette caractéristique appuie l'hypothèse voulant que la majeure partie, ou même la totalité, de l'épaisseur de pigment dans les cellules comportant 44 monocouches soit désertée de porteurs de charge libres. Par ailleurs, le traitement théorique des spectres d'action a mis en évidence la présence de réflexions internes multiples de la lumière dans le pigment qui altèrent considérablement les propriétés des cellules photo-

voltaïques. Ces réflexions lumineuses permettent d'expliquer les déplacements de bandes aussi bien que l'intensité du photocourant dans les spectres d'action.

La caractérisation de la jonction métal/semi-conducteur fut effectuée à l'aide de la méthode oscillographique à basse fréquence. Les propriétés électriques des cellules photovoltaïques présentent un comportement similaire pour l'ensemble des résultats. De façon générale, une augmentation de la valeur de la capacité et de la résistance sont observées lors de l'abaissement de la fréquence de l'onde triangulaire indiquant ainsi que l'on sonde de façon plus prépondérante les caractéristiques électriques de la jonction Schottky. De plus, l'illumination du pigment polarise la jonction pour ainsi accroître la valeur de la capacité tout en diminuant considérablement la résistance offerte par le système. Par ailleurs, il est montré que les valeurs de la capacité mesurée aux hautes fréquences correspond au condensateur géométrique s'établissant entre les électrodes métalliques. Finalement, de fortes variations dans les relations $1/C^2$ -tension ont été observées vis-à-vis la fréquence, l'intensité lumineuse et l'amplitude de la tension appliquée aux bornes de la cellule. L'origine de ces distortions est reliée à un effet de polarisation de la couche isolante présente à l'interface aluminium/pigment. Ainsi, ces résultats mettent en évidence l'influence non-négligeable de cette couche isolante sur les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules.

REFERENCES

- Adler, G. Inhomogeneities in the structure of built-up monolayers of two porphyrin compounds. J. Coll. Interface Sci., 1979, 72, 164-169.
- Backus, C. Principles of photovoltaic conversion. In G. Furian, N.A. Mancini and A.A.M. Sayigh (Eds), Nonconventional Energy. Plenum, 1984, pp. 297-348.
- Bardwell, J.A., et Bolton, J.R. Monolayer studies of 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tritolyl-porphyrin. I. Optical studies of films at the air-water interface and of film transferred onto solid substrates. Photochem. Photobiol., 1984, 39, 735-746. (a)
- Bardwell, J.A., et Bolton, J.R. Monolayer studies of 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tritolyl-porphyrin. II. Photovoltaic study of multilayer sandwich cells. Photochem. Photobiol., 1984, 40, 319-327. (b)
- Bergeron, J.A., Gaines Jr., G.L., et Bellamy, W.D. Monolayers of porphyrin esters: spectral disturbances and molecular interactions. J. Coll. Interface Sci., 1967, 25, 97-106.
- Beswick, R.B., et Pitt, C.W. Optical detection of toxic gases using fluorescent porphyrin Langmuir-Blodgett films. J. Coll. Interface Sci., 1988, 124, 146-155.

- Blodgett, K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 1007-1022.
- Bolton, J.R. Solar fuels. Science, 1978, 202, 705-711.
- Bull, R.A., et Bulkowski, J.E. Tetraphenylporphyrin monolayers: formation at the air-water interface and characterization on glass supports by absorption and fluorescence spectroscopy. J. Coll. Interface Sci., 1983, 92, 1-12.
- Chamberlain, G.A. Depletion layer studies and carrier photogeneration in doped merocyanine photovoltaic cells. J. Appl. Phys., 1982, 53, 6262-6269.
- Chapados, C., et Leblanc, R.M. Aggregation of chlorophylls in monolayers. V. The effect of water on chlorophyll a and chlorophyll b in mono- and multilayer arrays. Biophys. Chem., 1983, 17, 211-247.
- Chapados, C., Girard, D., et Ringuet, M. The influence of water on the spectroscopic properties of a liposoluble magnesium porphyrin. Can. J. Chem., 1988, 66, 273-278.
- Corker, G.A., et Lundström, I. Small signal admittance of metal chlorophyll a/Hg photovoltaic sandwich cells. Photochem. Photobiol., 1977, 26, 139-149.
- Corker, G.A., et Lundström, I. Trapped-electron doping of photovoltaic sandwich cells containing microcrystalline chlorophyll a. J. Appl. Phys., 1978, 49, 686-700.

- Désormeaux, A., et Leblanc, R.M. Electronic and photoacoustic spectroscopies of chlorophyll a in monolayer and multilayer arrays. Thin Solid Films, 1985, 132, 91-99.
- Désormeaux, A., Spectroscopie photoacoustique de la chlorophylle a dans différents environnements. Mémoire de maîtrise (Biophysique) U.Q.T.R., 1986.
- Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J.J., et Leblanc R.M. Photovoltaic properties of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin. J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, 1986, 82, 2217-2231.
- Diarra, A. Etude des cellules photovoltaïques à base de mélanges de chlorophylle a et de canthaxanthine. Thèse de doctorat (Biophysique), U.Q.T.R., 1988.
- Diawara, Y. Etude d'un semi-conducteur organique, la chlorophylle a, par la technique de photoconductivité transitoire. Mémoire de maîtrise (Physique), U.Q.T.R., 1988.
- Dodelet, J.P., Le Brech, J., et Leblanc, R.M. Photovoltaic efficiencies of microcrystalline and anhydrous chlorophyll a. Photochem. Photobiol., 1979, 29, 1135-1145.
- Dodelet, J.P., Le Brech, J., Chapados, C., et Leblanc, R.M. Photovoltaic action spectra and efficiencies of chlorophyll a species absorbing near 700 nm. Photochem. Photobiol., 1980, 31, 143-155.

- Dodelet, J.P., Lawrence, M.F., Ringuet, M., et Leblanc, R.M. Electron transfer from chlorophyll a to quinone in mono- and multilayer arrays. Photochem. Photobiol., 1981, 33, 713-720.
- Dodelet, J.P., Pommier, H.P., et Ringuet, M. Characteristics and behavior of electrodeposited surfactant phthalocyanine photovoltaic cells. J. Appl. Phys., 1982, 53, 4270-4277.
- Fan, F.R., et Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells. J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334-3340. (a)
- Fan, F.R., et Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanines. II. Properties of illuminated thin-film cells. J. Chem. Phys., 1978, 69, 3341-3349. (b)
- Gaines, G.L., Jr. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. New York: Interscience, 1966.
- Ghosh, A.K., et Feng, T. Rectification, space-charge-limited current, photovoltaic and photoconductive properties of Al/tetracene/Au sandwich cell. J. Appl. Phys., 1973, 44, 2781-2788.
- Ghosh, A.K., Morel, D.L., Feng, T., Shaw, R.F., et Rowe Jr., C.A. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. J. Appl. Phys., 1974, 45, 230-236.
- Ghosh, A.K., et Feng, T. Merocyanine organic solar cells. J. Appl. Phys., 1978, 49, 5982-5989.

- Gouterman, M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. In D. Dolphin (Ed.), The porphyrins, New York: Academic Press, 1978, vol. III, pp. 1-65.
- Govindjee. Bioenergetics of photosynthesis. New York: Academic Press, 1975, chapitre 1.
- Hasmonay, H., Vincent, M., et Dupeyrat, M. Composition and transfer mechanism of Langmuir-Blodgett multilayers of stearates. Thin Solid Films, 1980, 68, 21-31.
- Hecht, E., et Zajac, A. Optics. Don Mills: Addison-Wesley, 1979, chap.9, pp. 275-328.
- Honig, E.P. Molecular constitution of X- and Y-type Langmuir-Blodgett films. J. Coll. Interface Sci., 1973, 43, 66-72.
- Hor, A.M., Loutfy, R.O., et Hsiao, C.K. Photovoltaic properties of cadmium sulfide/trivalent-metal phthalocyanine heterojunction devices. Appl. Phys. Lett., 1983, 42, 165-167.
- Hovel, A.J. Semiconductors and semimetals. New York: Academic Press, 1975, 48.
- Jones, R., Tredgold, R.H., et O'Mullane, J.E. Photoconductivity and photovoltaic effects in Langmuir-Blodgett films of chlorophyll a. Photochem. Photobiol., 1980, 32, 223-232.
- Jones, R., Tredgold, R.H., et Hodge, P. Langmuir-Blodgett films of simple esterified porphyrins. Thin Solis Films, 1983, 99, 25-32.

- Kampas, F.J., et Gouterman, M. Porphyrin films. 3. Photovoltaic properties of octaethylporphine and tetraphenylporphine. J. Phys. Chem., 1977, 81, 690-695.
- Ke, B. Some properties of chlorophyll monolayers and crystalline chlorophyll. In L.P. Vernon and G.R. Seely (Eds), The chlorophylls, New York: Academic Press, 1966, pp. 253-279.
- Khelifi, M., Mejatty, M., Berrehar, J., et Bouchriha, H. Effet photovoltaïque dans des couches minces de phthalocyanines. Revue Phys. Appl., 1985, 20, 511-521.
- Kipperman, A.H.M., et Omar, M.H. Improved efficiency of MIS-silicon solar cells by HF treatment of the oxide layer. Appl. Phys. Lett., 1976, 28, 620-621.
- Langmuir, I. Overturning and anchoring of monolayers. Science, 1938, 87, 493-506.
- Lawrence, M.F., Dodelet, J.P., et Ringuet, M. Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems in multilayer arrays. Photochem. Photobiol., 1981, 34, 393-401.
- Lawrence, M.F., Dodelet, J.P., et Dao, L.H. Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer array of chlorophyll a/Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminium electrode. J. Phys. Chem., 1984, 88, 950-955.

- Lillington, D.R., et Townsend, W.G. Effects of interfacial oxide layers on the performance of silicon Schottky-barrier solar cells. Appl. Phys. Lett., 1976, 28, 97-98.
- Loutfy, R.O. Photoconduction of phthalocyanines in the near-infrared. J. Phys. Chem., 1982, 86, 3302-3306.
- Loutfy, R.O., et Sharp, J.H. Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. 1. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells. J. Chem. Phys., 1979, 71, 1211-1217.
- Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K., et Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/X-metal free phthalocyanine Schottky barriers. J. Appl. Phys., 1981, 52, 5218-5230.
- Loutfy, R.O., Shing, Y.H. et Murti, D.K. Conductor-insulator semiconductor organic solar cells. Solar cells, 1982, 5, 331-341.
- Max, J.J., Hotchandani, S., et Leblanc, R.M. Influence of the insulating layer on the properties of Al/chl a/Ag sandwich cells. I. Photovoltaic characteristics. J. Appl. Phys., 1989, soumis. (a)
- Max, J.J., Hotchandani, S., et Leblanc, R.M. Influence of the insulating layer on the properties of Al/chl a/Ag sandwich cells. II. Capacitance characteristics. J. Appl. Phys., 1989, soumis. (b)
- McArdle, C.B., et Ruau-del-Teixier, A. Synthesis and properties of copper cyanoporphyrins in mono- and multimolecular films. Thin Solid Films, 1985, 133, 93-102.

Meier, H. Organic semiconductors, Monographs in modern chemistry (vol. II), H.F. Ebel (Ed.), Weinheim: Verlag-Chemie, 1974.

Meier, H., Albrecht, W., Wöhrle, D., et Lahn, A. Correlation of chemical structure to photoconductivity: octocyano- and octamethoxy- substituted zinc phthalocyanine. J. Phys. Chem., 1986, 90, 6349-6353.

Mickey, C.D. Solar photovoltaic cells. J. Chem. Education, 1981, 58, 418-422.

Miller, A., Knoll, W., Möhwald, H., et Ruaudel-Teixier, A. Langmuir-Blodgett films containing porphyrins in a well-defined environment. Thin Solid Films, 1985, 133, 83-91.

Möhwald, H., Miller, A., Stich, W., Knoll, W., Ruaudel-Teixier, A., Lehman, T., et Fuhrhop, J.H. Intermolecular interactions in monolayers of porphyrins. Thin Solid Films, 1986, 141, 261-275.

Morel, D.L., Stogryn, E.L., Ghosh, A.K., Feng, T., Purwin, P.E., Shaw, R.F., Fishman, C., Bird, G.R., et Piechowski, A.P. Organic photovoltaic cells. Correlations between cell performance and molecular structure. J. Phys. Chem., 1984, 88, 923-933.

Munger, G. Détermination du poids moléculaire de protéine à l'interface air/eau par un nouveau système à faible pression de surface. Mémoire de maîtrise (Sciences de l'environnement), U.Q.T.R., 1979.

Munger, G., Lorrain, L., Gagné, G., et Leblanc, R.M. Adjustable speed and vibration-free hydraulic system for Langmuir-Blodgett films deposition. Rev. Sci. Instrum., 1987, 58, 285-288

- Omata, T., et Murata, N. A rapid and efficient method to prepare chlorophyll a and b from leaves. Photochem. Photobiol., 1980, 31, 183-185.
- Pai, D.M., et Enck, R.C. Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium. Phys. Rev. B., 1975, 11, 5163-5174.
- Piechowski, A.P., Bird, G.R., Morel, D.L., et Stogryn, E.L. Desirable properties of photovoltaic dyes. J. Phys. Chem., 1984, 88, 934-950.
- Rhoderick, E.H. Metal-semiconductor contacts. IEE Proc., 1982, 129, Pt. 1, 1-14.
- Ringuet, M., et Gagnon, J. Synthesis and protonation studies of a meso-unsubstituted surfactant porphyrin. Can. J. Chem., 1985, 63, 2420-2424.
- Ringuet, M., Gagnon, J., et Leblanc, R.M. Monolayer studies of a new surfactant carboxyporphyrin. Langmuir, 1986, 2, 700-704.
- Rivière, J.C. Solid state surface science. M. Green, M. Dekker (Eds), New York, 1969, vol. I, p. 244.
- Rossi, B. Optics. Reading: Addison-Wesley, 1965, chap.3, pp. 103-156.
- Shewchun, J., Singh, R., et Green, M.A. Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells. J. Appl. Phys., 1977, 48, 765-770.
- Shing, Y.H., et Loutfy, R.O. Low frequency capacitance characterizations on indium/X-phase of metal free phthalocyanine solar cells. J. Appl. Phys., 1981, 52, 6961-6964

- Skotheim, T., Yang, J.M., Otvos, J., et Klein, M.P. Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. I. Dark electrical properties and transient effects. J. Chem. Phys., 1982, 77, 6144-6150. (a)
- Skotheim, T., Yang, J.M., Otvos, J., et Klein, M.P. Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. II. Properties of illuminated cells and effects of doping with electron acceptors. J. Chem. Phys., 1982, 77, 6151-6161. (b)
- Smith, K.M. Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier, 1975, chap. 1, pp. 1-28
- Stanberry, B.J., Gouterman, M., et Burgess, R.M. Porphyrin thin film cells in ultrahigh vacuum: the requirement of water and oxygen for photovoltaic response. J. Phys. Chem., 1985, 89, 4950-4956.
- Stephens, J.F. Mechanisms of formation of multilayers by the Langmuir-Blodgett technique. J. Coll. Interface Sci., 1972, 38, 557-566.
- Sze, S.M. Physics of semiconductor devices. New York: Wiley Interscience, 1969.
- Tancrède, P., Chauvette, G., et Leblanc, R.M. General method for the purification of lipids for surface pressure studies. Application to monogalactosyldiglyceride. J. Chrom., 1981, 207, 387-393.
- Tancrède, P., Munger, G., et Leblanc, R.M. Excess free energies of interaction of chlorophyll *a* with monogalactosyldiglycerol and phytol. A mixed monolayer study. Biochim. Biophys. Acta, 1982, 689, 45-54.

- Tang, C.W., et Albrecht, A.C. Chlorophyll-a photovoltaic cells. Nature, 1975, 254, 507-509. (a)
- Tang, C.W., et Albrecht, A.C. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2139-2149. (b)
- Tang, C.W., et Albrecht, A.C. Transient photovoltaic effects in metal-chlorophyll a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys., 1975, 63, 953-961. (c)
- Terenin, A., Putzeiko, E., et Akimov, I. Energy transfer in systems of connected organic molecules. Discuss. Faraday Soc., 1959, 27, 83-93.
- Tredgold, R.H., et Jones, R. Schottky-barrier diodes incorporating Langmuir-film interfacial monolayers. IEE Proc., 1981, 128, 202-206.
- Twarowski, A. Temperature dependence of the Schottky barrier capacitance in α - and β - zinc phthalocyanine. J. Chem. Phys., 1982, 77, 4698-4703. (a)
- Twarowski, A. Oxygen doping in zinc phthalocyanine thin films. J. Chem. Phys., 1982, 77, 5840-5846. (b)
- Twarowski, A.J., et Albrecht, A.C. Depletion layer studies in organic films: Low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene. J. Chem. Phys., 1979, 70, 2255-2261.
- Twarowski, A.J., et Albrecht, A.C. Depletion layer studies of low frequency capacitance measurements in tetracene and magnesium phthalocyanine. J. Chem. Phys., 1980, 72, 1797-1802.

- Vandevyver, M., Barraud, A., Ruaudel-Teixier, A., Maillard, P., et Giannotti, C. Structure of porphyrin multilayers obtained by the Langmuir-Blodgett technique. J. Coll. Interface Sci., 1982, 85, 571-585.
- Weast, R.C. (Ed.). Handbook of chemistry and physics (61st ed.). Boca-Raton: CRC Press Inc., 1986, F-195.
- Yamashita, K., Maenobe, K., et Fajer, J. Extrinsic photoconduction in metalloporphyrin films. Chem. Lett., 1980, 307-310.
- Yamashita, K., Kihara, N., Shimidzu, H., et Suzuki, H. Photovoltaic properties of meso-tetraarylporphyrins. Photochem. Photobiol., 1982, 35, 1-7.
- Yoneyama, M., Sugi, M., Saito, M., Ikegami, K., Kuroda, S., et Iizama, S. Photoelectric properties of copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett film. Jap. J. Appl. Phys., 1986, 25, 961-965.

ANNEXE A

Détermination du photocourant calculé à partir des équations de diffusion

La diffusion des porteurs de charge pour une illumination des cellules photovoltaïques du côté de l'électrode d'aluminium est donnée par l'équation de diffusion en régime permanent

$$0 = D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} - \frac{n}{\tau} + \phi \alpha I_0 \exp(-\alpha x)$$

La solution complète de cette équation de diffusion est donnée par l'expression

$$n = C_1 \exp(-\beta x) + C_2 \exp(\beta x) - \frac{\alpha I_0 \phi \exp(-\alpha x)}{D(\alpha^2 - \beta^2)}$$

où $\beta = 1/L_D$ et L_D correspond à la longueur de diffusion des porteurs de charge. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque dont l'épaisseur du pigment est comprise entre 0 et 1 avec une largeur de la zone de désertion égale à l_D , nous pouvons considérer comme cas limites que la densité des porteurs de charge à l'état libre est nulle aux positions $x=l_D$ et $x=1$. En remplaçant ces deux cas limites dans l'expression ci-dessus, nous obtenons

$$C_1 \exp(-\beta l_D) + C_2 \exp(\beta l_D) - \tau \exp(-\alpha l_D) = 0$$

$$C_1 \exp(-\beta 1) + C_2 \exp(\beta 1) - \tau \exp(-\alpha 1) = 0$$

où $\tau = \alpha I_0 \phi / D(\alpha^2 - \beta^2)$. A partir de ces deux équations comportant deux inconnus, il nous est possible d'évaluer les constantes C_1 et C_2 .

$$C_1 = \tau \left[\frac{\exp(-l_b(\alpha-\beta)) - \exp(-l(\alpha+\beta) + 2\beta l_b)}{1 - \exp(2\beta(l_b-1))} \right]$$

$$C_2 = \tau \left[\frac{\exp(-l_b(\alpha-\beta) - 2\beta l) - \exp(-l(\alpha+\beta))}{\exp(2\beta(l_b-1)) - 1} \right]$$

Le photocourant sera égal à la quantité de porteurs de charge pouvant diffuser jusqu'à la zone de désertion (l_b) afin d'être séparés par le champ électrique, c'est-à-dire

$$J = -D \frac{\delta n}{\delta x} \Big|_{l_b} = -D(-BC_1 \exp(-\beta x) + BC_2 \exp(\beta x) - \tau \exp(-\alpha x))$$

En remplaçant les termes C_1 et C_2 dans cette dernière expression et en additionnant la valeur de courant obtenue pour l'illumination des cellules dans la barrière, nous obtenons le photocourant total

$$J_{A1} = \frac{\alpha \phi I_0 \beta e^{-\alpha l_b}}{(\beta^2 - \alpha^2)} \left[\frac{1 - e^{-\beta(1-l_b)} (2e^{-\alpha(1-l_b)} - e^{-\beta(1-l_b)})}{(1 - e^{-2\beta(1-l_b)})} \right] + \phi I_0 (1 - \beta^2 e^{-\alpha l_b} / (\beta^2 - \alpha^2))$$